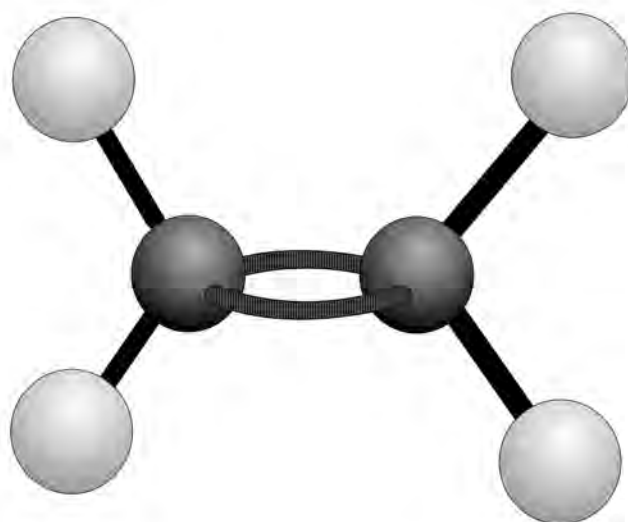
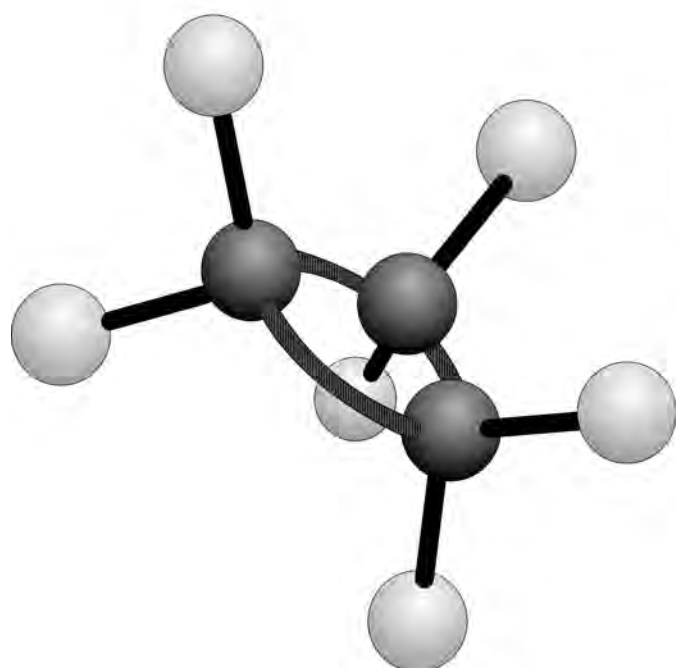
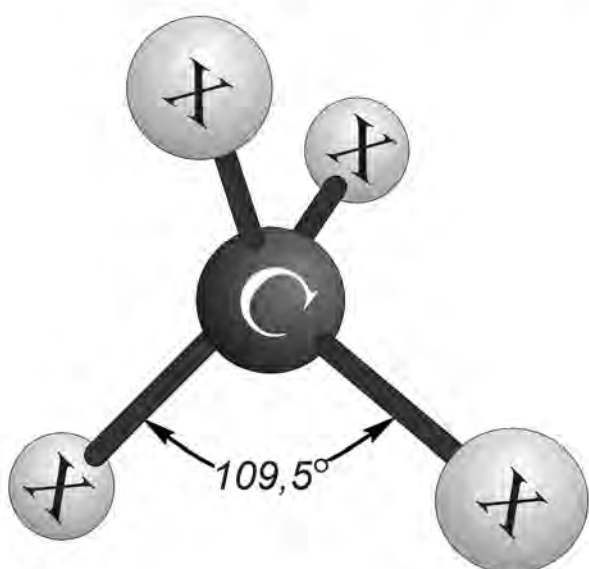


*О.І. Буря*

---

# ОРГАНІЧНА ХІМІЯ



**О. І. БУРЯ**

# **ОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

*Видання третє,  
перероблене і доповнене*

**Дніпропетровськ  
“Січ”**

**2002**

**БКК 24.2**  
**Б 92**

**Допущено Міністерством аграрної політики України  
як навчальний посібник для сільськогосподарських вузів**

**Рекомендовано вченою радою ніпропетровського державного  
аграрного університету (протокол № 4 від 24.04.2000 р.)**

**Рецензенти:**

**Присяник О.В.**, доктор хімічних наук, професор Українського державного хіміко-технологічного університету;

**Олійник О.О.**, кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії Уманської сільськогосподарської академії

**Б 92**

**Буря О.І.**

**Органічна хімія:** Вид. 30-тє, перероб. і допов. – Дніпропетровськ: Січ, 2002. - 174 с.

**ISBN 966-511-210-4**

Книга включає теоретичну частину та опис найважливіших класів органічних сполук; призначена для початкового систематичного вивчення хімії і може слугувати навчальним посібником для студентів, аспірантів, бакалаврів та магістрів біологічних спеціальностей вищих учбових закладів.

**БКК 24.2**

**ISBN 966-511-210-4**

**© Буря О.І., 2002**

## П Е Р Е Д М О В А

Органічна хімія є одним з найважливіших розділів хімії. Цій дисципліні притаманна своя, у вищій мірі логічна структура, розуміння якої має дуже важливе значення для вивчення курсу студентами. Це створює також основу для систематичного викладу, необхідного зважаючи на зростаюче значення хімії для інших наук (лікарські препарати, засоби захисту рослин і біохімікати, поверхнево-активні речовини, синтетичні полімери, харчові та парфумерні речовини, барвники та ін.). Ця хімія дає також можливість зрозуміти будову та властивості речовин органічного походження.

Органічна хімія, як і всі природознавчі науки, переживає зараз безперервне та швидке піднесення у всіх своїх галузях - чи йде мова про теоретичну органічну хімію, чи про органічний синтез, чи про нафтохімічні процеси або про досягнення органічної хімії з метою задоволення повсякденних потреб сільськогосподарського виробництва.

Прогрес органічної хімії, на думку видатного американського вченого Дж. Робертса схожий на лісову пожежу - він розповсюджується найшвидше, коли його роздмухують вітри нових ідей, так, як і вона найбільш яскрава, коли охоплює території, вкриті пралісом. Незважаючи на те, що органічна хімія має вік близько 150 років, її вогонь сьогодні розгоряється швидше та яскравіше, ніж коли б то не було.

Обсяг наших знань збільшується з неймовірною швидкістю, і автори підручників у всьому світі прагнуть втиснути в прийнятні рамки хоча б основні теми, але, попри всі їх намагання, кількість сторінок в підручниках з цього предмета коливається від 350 до 1000 сторінок. В той час як загальний об'єм курсу органічної хімії, що викладається в сільськогосподарських вузах, звичайно, невеликий і знаходиться в межах від 80 до 120 годин, із яких на лекційний курс припадає не більше половини.

Тому, базуючись на власному досвіді, я вирішив написати невелику за об'ємом книгу, в якій хотів так скомпонувати матеріал і так пояснити студентам найбільш важливі поняття органічної хімії, щоб після його вивчення вони змогли б без труднощів, у разі потреби, звернутись до фундаментальних видань.

Цей курс органічної хімії призначений для студентів, які навчаються за спеціальностями "агрономія", "ветеринарія", "зоотехнія". Він базується на лекціях, які я читаю на факультетах ветеринарної медицини та агрономічному в Дніпропетровському державному аграрному університеті.

Порядок викладу матеріалу близький до класичного - вступ (з елементами історії розвитку органічної хімії та її основних понять), теорія хімічної будови, сучасні уявлення про хімічні зв'язки та механізми реакцій, нарешті, виклад матеріалу в систематичній послідовності.

Механізми органічних реакцій розглядаються тільки як окремі приклади, що характеризують електронну природу тих чи інших сполук.

Автор враховував потреби заочної освіти, труднощі, з якими зустрічаються студенти, які працюють над курсом органічної хімії самостійно та прагнув викласти матеріал в найбільш доступній формі. Для економії місця прийшлося відмовитись от огляду ряду питань, які не мають безпосереднього відношення до спеціальностей, для яких призначений підручник, або включених до вивчення в курсах "біохімія" (полісахариди, білки, нуклеїнові кислоти), "агрохімія", "хімічний захист рослин" (біологічно активні сполуки).

Найбільш важливі для біологічних спеціальностей розділи (ліпіди, аміни, амінокислоти, моносахариди) викладені вельми докладно.

Автор глибоко вдячний професору Українського державного хіміко-технологічного університету Просянику О.В. та завідувачу кафедри хімії Уманської сільськогосподарської академії, доценту Олійнику О.О. за корисні зауваження, що дозволили покращити зміст книги, Калині В.В. за фінансування цього видання. Він з вдячністю прийме всі критичні зауваження і побажання, які йому будуть надіслані в Дніпропетровський державний аграрний університет на кафедру хімії за адресою: 49027, Дніпропетровськ, вул. Ворошилова 25.

О.І. Буря

## ПРЕДМЕТ ТА ЗМІСТ КУРСУ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

### Хімія як розділ природознавства

“Матерія це те, що, діючи на наші органи чуття, викликає відчуття. Матерія є об’єктивна реальність, яка дається нам у відчуттях. Матерія - філософська категорія для позначення об’єктивної реальності незалежно від нашої свідомості”.

Розрізняють дві форми існування матерії: речовина і поле. Речовина - це конкретний вид матерії, що має певні фізичні властивості і власну масу (масу спокою). Поле на відміну від речовини не має маси спокою і являє собою потік квантів. Поля забезпечують певну взаємодію між різноманітними частками та тілами.

Матерія невід’ємно пов’язана з рухом, про який Ф. Енгельс (“Анти-Дюрінг”) писав: “Матерія неможлива без руху, так як рух без матерії, тобто рух є спосіб існування матерії. Під рухом розуміють всі зміни, які виникають в природі, починаючи від простого переміщення тіл у просторі і закінчуючи мисленням”. Існує п’ять основних форм руху: механічний, фізичний, хімічний, біологічний, суспільний. Хімія - це наука, яка вивчає хімічну форму руху матерії та перехід її в інші форми, властивості речовин та їх перетворення.

### Короткий історичний огляд розвитку органічної хімії

**Хімію можна назвати наукою про речовини та їх перетворення.** Таке визначення відразу охоплює величезне коло предметів та явищ. Адже все, що нас оточує, відноситься до речовин. Очевидно, що всі ці речовини не в стані спокою, вони перебувають в постійному русі, підлягають безперервним змінам, іноді дуже швидко, а іноді так повільно, що ми їх не помічаємо.

Коли була відкрита та вивчена велика кількість різноманітних сполук, виникла необхідність в їх визначенні та класифікації. В середині XVII століття англійські хіміки Юнгіус та Бойль сформулювали поняття елемента. Елементами вони назвали прості речовини, які не розкладаються на більш прості. Із окремих елементів утворюються сполуки. Елементів порівняно небагато - зараз їх існує трохи більше ста. І є серед них один, гідний особливого шанування. Ні, це не золото, “цар металів”, що претендувало на роль володаря душ людських. І не залізо, яке дозволило людині вибратись із кам’яного віку. Навіть не уран, розщеплення якого відкрило вік атомний. Ні! Йдеться про звичайний вуглець, із якого майже цілком складається не тільки кам’яне та деревне вугілля, але і вся жива природа. Ось чому вуглецю, патріарху органічних речовин, елементу життя, ми віддали першість серед сотень інших.

Найважливіші причини виділення хімії вуглецю (органічної хімії) в окрему науку:

1. Число відомих органічних сполук (більше трьох мільйонів) значно перевершує число сполук всіх інших елементів періодичної таблиці Д.І.Менделєєва. Це пояснюється особливою здатністю елемента вуглецю давати сполуки, які містять безліч атомів вуглецю, зв’язаних у ланцюги та цикли.

2. Органічні речовини відіграють важливу роль в процесах життєдіяльності організмів.

3. Існує різниця у властивостях органічних та неорганічних сполук. Тому виникла потреба в створенні спеціальних методів дослідження органічних сполук.

Термін “органічна хімія” вперше запровадив в 1806 році шведський хімік Берцеліус. Вважалось, що всі органічні речовини мають одну дуже важливу особливість. Думали, що вони утворюються тільки під дією особливої “життєвої сили”,

яка існує лише в живій природі: в організмі тварин і в рослинах. “Грубі та ниці неорганічні сили” начебто не в змозі створювати органічні сполуки.

Ці уявлення переважали до початку XIX століття. Берцеліус - один із головних прибічників теорії життєвої сили - писав в 1815 році: “Коли ми розглядаємо наш організм як машину, то які б знання про його будову ми не мали, як би глибоко не розуміли взаємодію речовин однієї з одною, причина більшості явищ в живому організмі залишається так глибоко прихована від нас, що ми, певно, не зможемо виявити її. Цю приховану причину ми називаємо “життєвою силою”.

Викликає інтерес ще одне трактування предмета органічної хімії: “Органічна хімія може звести з розуму. Вона являє собою первозданий тропічний ліс, повний несподіванок, непролазні хащі без кінця та краю, куди страшно зайти”, - писав Вьолер Берцеліусу в 1838 році. До слів цього хіміка слід поставитись з повною довірою, адже саме він завдав першого удару по глибоко невірній віталістичній теорії, синтезувавши в 1828 році в лабораторії продукт життєдіяльності живого організму - сечовину. Це було справжньою хімічною сенсацією того часу. Однак, прихильники “життєвої сили” - віталісти, оголосили сечовину покидьком організму і продовжували стверджувати, що більш складні органічні речовини можуть бути утворені тільки в живому організмі. Але в 1845 році німецький хімік Кольбе синтезував із деревного вугілля, сірки, хлору та води оцтову кислоту. В 1851 році француз Бертло при температурі червоного розжарювання із етилового спирту та оцтової кислоти синтезував бензол, фенол, нафталін. Особливе значення для спростування віталізму мали роботи Бертло по синтезу основних компонентів тваринного жиру. В 1860 році ним при нагріванні гліцерину з жирними кислотами були утворені тристеарин, трипальмітин, триолеїн. У 1961 році росіянин Олександр Михайлович Бутлеров синтезував, діючи вапняною водою на пара-формальдегід, цукристу речовину, названу ним метиленітаном. Стало ясно, що для утворення органічних речовин ніякої “життєвої сили” не потрібно, необхідні сили тільки хімічні та фізичні плюс вміння, знання та нескінченне терпіння експериментаторів.

Ф. Енгельс високо оцінив досягнення хімії. В “Діалектиці природи” він писав: “Завдяки створенню неорганічним шляхом таких хімічних сполук, які до цього часу синтезувались тільки в живому організмі, було доведено, що закони хімії мають ту ж силу для органічних тіл, як і для неорганічних і тим самим була заповнена значна частина тієї начебто навіки нездоланної безодні між неорганічною та органічною природою, яку визнавав ще Кант”

## **Добутлеровські теорії систематики органічних сполук**

В першій половині XIX століття панувала теорія радикалів, яка належала видатному хіміку того часу Берцеліусу. Він припускав, що сили, які зв'язують атоми в сполуці, носять електричний характер, але конкретна модель цієї взаємодії була у нього невірною. Тому до кінця 40-х років VIII століття уявлення Берцеліуса були відкинуті.

Великий вплив на визнання теорії радикалів зробили німецькі хіміки Лібіх та Вьолер, які звернули увагу на те, що в багатьох сполуках виявляється одна й та ж група атомів, яка в хімічних реакціях нібито переходить без змін із однієї сполуки в іншу ( $\text{CN}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^-$  та ін.). Такі групи атомів були названі “радикалами”. Результати досліджень цих вчених були сприйняті як доказ того, що органічні речовини складаються із радикалів.

Вирішальним ударом по теорії радикалів стало відкриття французом Дюма хімічних реакцій, при яких легко змінюються деякі із звичайних радикалів. Теорія Дюма дістала назву теорії механічних типів. Дюма проводив аналогію між вуглеводнями і будівлею, спорудженою із цегли. Щоб будівля органічної молекули не

зруйнувалась треба, прибираючи цеглину водню, класти на місце цеглину інших елементів, наприклад, хлору. Однак, теорію Дюма неможливо було розповсюджувати на широке коло органічних сполук. Останніх з'являлось все більше і більше. Необхідно було знайти допустимий принцип їх класифікації, а також класифікації органічних реакцій. Такий принцип з застосуванням як ідеї типів, так і ідеї радикалів і був запропонований на початку 50-х років XIX століття французьким хіміком Жераром. Він розглядав органічні сполуки як утворені із простих неорганічних сполук:



шляхом заміни в них водню на ті чи інші радикали. При заміщенні на вуглеводневі радикали водню в типі водню утворюються вуглеводні, в типі HCl - хлорпохідні, в типі води - спирти та прості ефіри, в типі аміаку - аміни.

В багатьох випадках теорія типів дозволяла навіть передбачити хімічні властивості та методи утворення нових сполук. Однак із розвитком науки нагромаджувалось все більше й більше даних, які не вкладались в систему. Часто речовини вступали в реакції, характерні відразу для декількох типів; для однієї і тієї ж речовини припадало декілька формул. Наприклад, переконаний прихильник теорії типів німецький хімік Кекуле, щоб пояснити всі реакції звичайної оцтової кислоти, писав для неї цілих вісім формул.

В середині минулого століття в органічній хімії накопичилось безліч фактів про хімічні та фізичні властивості, реакції та перетворення величезної кількості органічних сполук. Але теорії, спроможної привести в систему море нових фактів, практично не існувало. Ще претендувала на цю роль теорія типів, що вичерпала себе, але практично хіміки вели свої дослідження майже наосліп, не знаючи природи речовин, з якими працюють, часто не розуміючи реакцій, які призводять до їх утворення.

В 1853 році англієць Франкленд, вивчаючи органічні сполуки металів, знайшов, що кожний метал з'єднується з строго визначеним числом органічних радикалів. Число це назвали "валентністю", а з часом встановили, що для вуглецю воно дорівнює чотирьом. Відкриття валентності примушувало думати, що атоми в молекулі зв'язані не як попало, а в строгому порядку, який в подальшому почали називати будовою молекул. Перші уявлення про хімічні зв'язки були виказані майже одночасно в 1858 році Кекуле і Купером.

В 60-х роках XIX століття розвиток органічної хімії підійшов до межі, коли з'явилась необхідність в узагальненні всіх знань про величезну кількість органічних сполук та їх властивостей, виникла потреба в розробці теорії, яка б пояснила зв'язок між будовою молекул і властивостями речовин, а також дозволила б провести систематизацію відомих тоді сполук. Без такої теорії подальший розвиток органічної хімії став неможливим.

Таку теорію і створив в 1861 році російський хімік О.М. Бутлеров. З цього часу починається новий період в розвитку органічної хімії, який ознаменувався блискучими успіхами в науці та хімічній промисловості.



## Сировина органічного синтезу

Джерелами органічного синтезу переважно є матеріали, що містять вуглець, які добувають із надр землі, а саме: кам'яне вугілля, нафта та природний газ.

Кам'яне вугілля являє собою суміш органічних сполук складної будови, які містять, крім вуглецю, водню, кисню, азот і сірку. Близько 200 років тому кам'яне вугілля почали використовувати для отримання коксу, необхідного для розвинутої металургійної промисловості замість деревного вугілля. При коксуванні, яке складається з пірогенетичної обробки вугілля без доступу повітря при 1273-1473 К, крім твердого залишку - коксу, утворюються рідкі та газоподібні речовини. Коксовий газ, який утворюється в кількості 15-20 % від маси кам'яного вугілля, переважно складається із водню та метану, а також невеликої кількості (близько 2,5 %) етилену.

На основі ароматичних сполук, що побічно утворюються при коксуванні, і почала розвиватись промисловість органічного синтезу. В свою чергу, коксовий газ почали застосовувати не тільки як паливо, а й для утворення водню і етилену.

За останні десятиліття сталося поступове перебезування органічного синтезу з кам'яновугільної на нафтову сировину. Це було обумовлено більш високою економічністю добування та переробки нафти і природного газу, а отже, зниженням вартості утворюваної органічної сировини. Крім того, зростаюча потреба в парафінах, олефінах, ароматичних вуглеводнях не могла бути повністю задоволена коксохімічною промисловістю. Поряд із вдосконаленням і розробкою нових методів переробки сировини відбувається відкриття і впровадження вуглеводнів, які направлені на поповнення дефіциту найбільш цінних продуктів.

## ТЕОРІЯ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ О.М. БУТЛЕРОВА ТА ЇЇ ПОДАЛЬШИЙ РОЗВИТОК

У квітні 1861 року Бутлеров написав статтю "Про хімічну будову речовин", яку зачитав 19 вересня 1861 року на з'їзді німецьких лікарів та природознавців, що відбувся в м. Шпейєрі.

В доповіді Бутлеров пропонує відмовитись від теорії типів у всіх її різновидах, пояснює, що треба розуміти під хімічною будовою; висловлює основне положення теорії хімічної будови, що відрізняє її від всіх попередніх поглядів і намічає способи визначення будови; говорить про форму та зміст формул хімічної будови.

Основні положення та поняття теорії хімічної будови утворюють струнку логічну систему, без якої неможлива робота сучасного хіміка-органіка.

До цієї системи входять такі положення:

1. Атоми в молекулах з'єднані один з одним попарно хімічними зв'язками у відповідності з їх валентністю;

2. Молекули мають визначений порядок (або послідовність) в розподілу зв'язків між атомами, тобто визначену хімічну будову;

3. Властивості хімічних сполук залежать від хімічної будови їх молекул; із цього положення випливає ряд висновків:

а) вивчаючи властивості речовин, можна скласти уявлення про їх хімічну будову, а знаючи хімічну будову навіть неодержаних речовин, можна передбачити, які вони матимуть властивості;

б) причиною ізомерії є різниця в хімічній будові речовин, що мають однаковий склад;

в) формули хімічної будови дають уявлення і про властивості сполук.

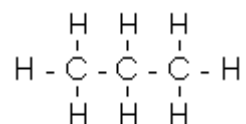
4. Атоми в молекулах впливають один на одного, ця дія неоднаково позначається на властивостях атомів одних і тих же елементів, якщо хімічна будова молекул різна.

## Поняття хімічної будови

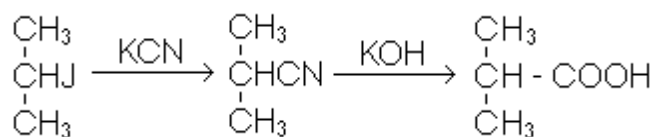
Основне значення запропонованого Бутлеровим поняття про хімічну будову полягає в тому, що в ньому успішно узагальнені досягнення теоретичної хімії, що виражені в поняттях атома, молекули, хімічного зв'язку, валентності, і воно стало елементом, на який опирається теорія хімічної будови. Разом з цим, введення поняття хімічної будови вперше створило реальну можливість для вивчення залежності властивостей речовин від будови їх молекул.

**Залежність властивостей речовин від будови їх молекул.** Як показав Бутлеров в 1861 р., "хімічна натура складної частки визначається натурою елементарних складових частин, кількістю їх та хімічною будовою". Інакше кажучи, в більш звичному для сучасного хіміка трактуванні, хімічні властивості молекули визначаються її складом та хімічною будовою.

Для простих сполук хімічна будова виводиться вже із елементарного складу речовин і валентності елементів, що містяться в них. Відповідно формулі  $C_3H_8$ , знаючи валентність вуглецю і водню, і здатність атомів першого елемента до ланцюгоподібного з'єднання один з одним, ми прийдемо тільки до однієї формули хімічної будови:



В більш складних випадках про хімічну будову речовини, на думку Бутлерова, можна судити на основі реакцій її утворення, особливо, якщо можна слідкувати за ходом поступового ускладнення молекул. Так, наприклад, цілком очевидна хімічна будова кислоти, одержаної В.В. Марковниковим при взаємодії ціанистого калію з вторинним йодистим пропілом з наступною обробкою утвореного нітрилу лугом:



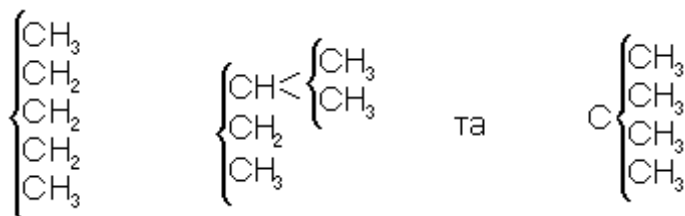
Поряд з синтетичними реакціями Бутлеров пропонує встановлювати хімічну будову, користуючись реакціями розщеплення та реакціями подвійного розкладу. Кажучи про можливість вивчення, Бутлеров мав на увазі, що залишки, на які розпадаються при цьому молекули, зберігають свою будову. Бутлеров майже не входить в подробиці відносно цього положення, відомого в хімічній літературі під назвою **принципу найменшої зміни будови при хімічних реакціях**.

## Ізомерія та гомологія органічних сполук

**Ізомерія.** Хімікам давно відомі речовини, що мають однаковий склад, але різні властивості. Такі речовини отримали назву ізомерів, тобто речовин, які складаються з однакових частин. Пояснення причин ізомерії було дуже важким завданням, що стояло перед вченими більш 30 років. Тільки Бутлерову вдалось вперше пояснити це явище. Відповідно його теорії, хімічні властивості речовин визна-

чаються їх складом та будовою. Різницю у властивостях двох або більше органічних речовин, що мають однаковий склад, можна пояснити різницею в їх хімічній будові. Таке геніально просте вирішення проблеми ізомерії намічене Бутлеровим ще в 1862 році в статті “Про різні пояснення деяких випадків ізомерії”.

На основі праць Бутлерова стало можливим систематичне і вичерпне виведення структурних формул органічних сполук, що відповідають емпіричній формулі. Схема таких висновків, що базується на поняттях хімічної будови молекул і валентності елементів, була дана Бутлеровим в 1864 році. Застосовуючи цю схему, він прийшов до висновку про існування трьох ізомерних пентанів:



Виведення формул теоретично можливих ізомерів допомогло визначити будову багатьох вже відомих сполук, а в ряді випадків виявити тотожність речовин, що вважались раніше різними; він полегшив планомірний синтез органічних сполук і, що особливо важливо, дозволив виявити факти, які суперечать теорії і призводять до її подальшого розвитку.

Серед органічних сполук зустрічаються такі основні класи ізомерії.

### 1. Вуглецевий скелет ізомерів однаковий.

А. Однакова і функціональна група, але вона знаходиться в різних положеннях молекули, що спостерігається, наприклад, для гліцеринового альдегіду та діоксіацетону:



В. Різна функціональна група ізомерів, як це видно при порівнянні оцтової кислоти та гліколевого альдегіду:



### 2. Ізомери відрізняються будовою вуглецевого скелету молекул

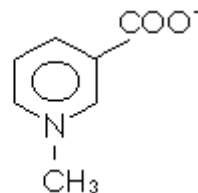
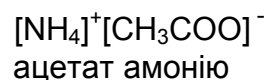
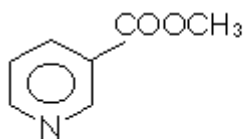
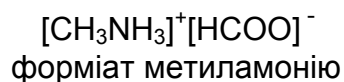
А. Ізомери мають спільне вуглецеве ядро:



Б. Метамерія сполук, що містять різні вуглецеві радикали, зв'язані через гетероатом. Класичним прикладом метамерів можуть служити етилформиат та метилацетат:



В. Структурно-іонізаційна ізомерія, до якої може бути віднесена і стехіометрія Уеланда, пов'язана з утворенням ізомерних речовин по іонному типу:



**Гомологія.** Відповідно Сеніору, гомологами називають функціонально тотожні сполуки, що відрізняються структурно за певним модулем **U**, зв'язаним  $n$  разів. В таблиці 1 наводяться приклади розповсюджених гомологічних рядів.

Таблиця 1.

## Гомологічні ряди

Модуль	Гомологія	Приклади
- CH <sub>2</sub> -	Проста лінійна Впровадження  Циклічна	Нормальні спирти кислоти Ряд $\alpha$ , $\omega$ - дикарбонвих Кислот  Циклоалкани
- HCOH -	Карбінологія	Вуглеводи CH <sub>2</sub> OH(CHOH) <sub>n</sub> CHO
- HC = CH -	Вінілогія	R - (HC = CH) <sub>n</sub> - X
	Фенілогія	- (  ) <sub>n</sub> - X
	Феніленологія а) лінійна  б) циклічна	..... 

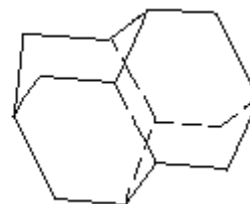
Своєрідний гомологічний ряд, який починається циклогексаном, і містить адамантан, нещодавно синтезований конгресан та інші "алмазоподібні" структури



циклогексан



адамантан



конгресан

**Уявлення про будову органічних сполук з точки зору**

## електронної теорії

У хімічних перетвореннях, а також при утворенні хімічних зв'язків беруть участь електрони, що знаходяться на зовнішній електронній оболонці. Атом водню може мати на своїй зовнішній оболонці лише два електрони, атоми С, N, O, F, що знаходяться в другому періоді таблиці Д.І. Менделєєва, можуть мати на своїй зовнішній електронній оболонці (2-й квантовий шар,  $n=2$ ) вісім електронів, атоми кремнію, фосфору, сірки та хлору (3-й квантовий шар,  $n=3$ ) можуть мати до 18 електронів на своїй зовнішній оболонці.

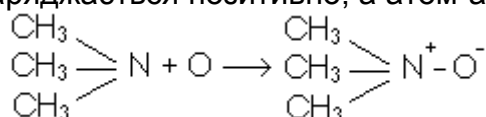
Існують два типи хімічного зв'язку: іонний та ковалентний. Внаслідок того, що атом вуглецю має порівняно великий потенціал іонізації і малу спорідненість до електрона, органічні сполуки дуже рідко мають іонні зв'язки. Для них характерний ковалентний зв'язок; в його утворенні беруть участь два електрони, які знаходяться в полі двох ядер, пов'язаних цим зв'язком.

Атоми, що входять до складу органічних сполук, завжди мають заповнену зовнішню оболонку. Якщо позначити валентні електрони крапками, формули органічних сполук будуть мати такий вид:

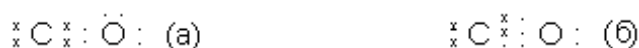


Для того, щоб відобразити участь кожного атома в утворенні октету, електрони різних атомів можна позначити різними значками - крапками, хрестиками, кружечками.

**Ковалентні зв'язки** можуть утворитись не тільки в тих випадках, коли атоми дають по одному електрону для виникнення зв'язку, але й тоді, коли обидва електрони до утворення зв'язку належали одному атому як неподілена електронна пара. Атом, що надає електронну пару при утворенні ковалентного зв'язку, називається донором, а атом, що має вільну орбіту, називається акцептором. Такого типу ковалентний зв'язок називається донорно-акцепторним. При утворенні зв'язку атом-донор електронів заряджається позитивно, а атом-акцептор - негативно:



**Донорно-акцепторні зв'язки** часто називають також координаційними або семиполярними зв'язками. Вони можуть виникати не тільки між різними молекулами, але й всередині однієї і тієї ж молекули. Наприклад, оксид вуглецю має не подвійний зв'язок між атомами вуглецю та кисню (а), а потрійний (б):



В останній формулі (б) одна електронна пара від кисню перемістилась на зв'язок з атомом вуглецю; в результаті обидва атоми - вуглець та кисень - мають на своїй зовнішній електронній оболонці по вісім електронів.

## Полярність ковалентних зв'язків та органічних молекул

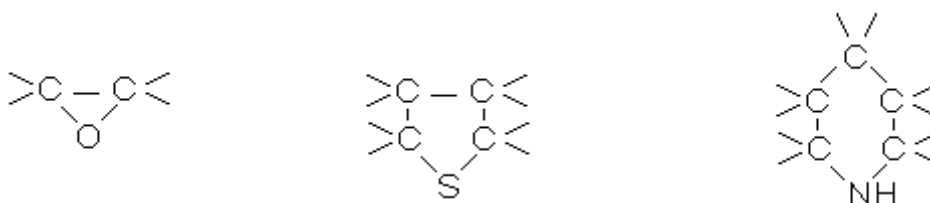
Ковалентні зв'язки можуть бути полярними і неполярними. Полярними є такі зв'язки, в яких центри ваги позитивних та негативних зарядів не співпадають. Більшість ковалентних зв'язків в органічних сполуках є полярними; неполярні зв'язки виникають між однаковими атомами в цілком симетричних молекулах, в яких центр симетрії збігається з серединою розглянутого зв'язку, наприклад, зв'язки С-С в таких сполуках:  $\text{CCl}_3\text{-CCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ . Полярність зв'язку характеризується дипольним моментом, який є векторною величиною. Негативний кінець диполя знаходиться в напрямку більш електронегативного атома.

**Електронегативність є міра здатності атомів в ковалентному зв'язку притягувати до себе електрони зв'язку.** Електронегативність атомів тим більша, чим вище і правіше знаходиться елемент в головних періодах таблиці Менделєєва. Внаслідок цього дипольний момент зв'язку С-N менший за С-O, а останній менший за дипольний момент зв'язку С-F. Полярність кратних зв'язків більша, ніж простих; дипольний момент зв'язку  $\text{C=O}$  значно більший, ніж зв'язку С-O,  $\text{C}\equiv\text{N}$  - значно більший, ніж  $\text{C=N}$  і тим більше С-N. Електронегативність вуглецевого атома тим більша, чим більша частка S - шару в його гібридній орбіті, тому полярність зв'язку  $\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}$  більша за  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ , полярність зв'язку  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  є найбільшою з усіх зв'язків С-H.

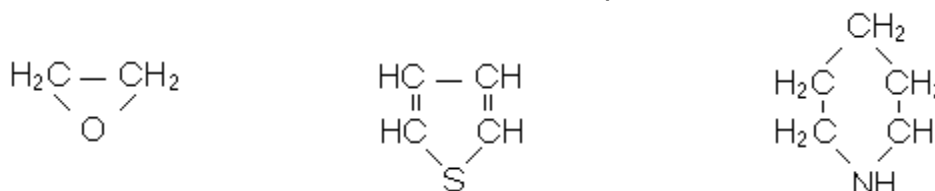
## Класифікація органічних речовин

Сучасна класифікація органічних речовин базується на теорії хімічної будови. Класом органічних сполук, покладеним в основу класифікації, прийнято вважати вуглеводні; всі інші сполуки розглядаються як їх похідні.

Одначе кількість відомих сполук, в молекули яких входять кільця або цикли, все збільшується і вони складаються не тільки з атомів вуглецю, але й містять атоми інших елементів, наприклад:



Такі сполуки виявилось важко класифікувати як похідні вуглеводнів. Тому їх класифікують по циклах, що входять в їх молекули, причому в основу цієї класифікації покладені найпростіші циклічні системи, в яких атоми, що утворюють кільце, зв'язані поза кільцем тільки з атомами водню, наприклад:



Похідні таких сполук можуть бути виведені шляхом заміщення атома водню на інші атоми або радикали.

**1. Ациклічні сполуки**, які по-іншому названі аліфатичними або сполуками жирного ряду. Сюди належать всі вуглеводні та їх похідні, що не містять в молекулах кілець або циклів, а тільки так звані "відкриті ланцюги" вуглецевих атомів. На-

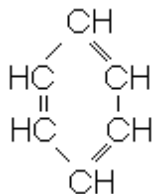
зва "жирний ряд" є застарілою, хоча все ще часто вживається і виникла від того, що до цього класу сполук належать природні жири. Ациклічні сполуки розподіляються на похідні вуглеводнів гомологічного ряду метану загальної формули  $C_nH_{2n+2}$  і на сполуки інших гомологічних рядів, ізологічних даному, тобто тих, що містять в молекулах подвійні або потрійні зв'язки атомів вуглецю.

**2. Ізоциклічні сполуки**, які називають також карбоциклічними, містять в молекулах кільця (цикли із вуглецевих атомів). Цю групу сполук розподіляють на два ряди:

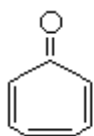
А. Ряд аліциклічних сполук, куди відносять всі ізоциклічні сполуки, за винятком бензолу та його похідних. В ряду аліциклічних сполук розрізняють:

- 1) Насичені аліциклічні сполуки або циклопарафіни та їх похідні;
- 2) Ненасичені аліциклічні сполуки, що містять цикл або подвійні чи потрійні вуглець-вуглецеві зв'язки в боковому ланцюгу.

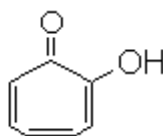
Б. Ряд ароматичних сполук, який виділяється через певні хімічні особливості речовин, що до них належать. Для сполук цього ряду характерна присутність в молекулі циклічної групи із шести атомів вуглецю, що знаходяться в другому валентному стані. Найбільш простим із ароматичних сполук є вуглеводень формули  $C_6H_6$ , що називається бензолом. Формулу бензолу зображують так:



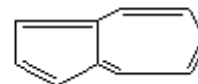
Існують також небензольні ароматичні сполуки, прикладами яких можуть бути тропон, трополон, азулен:



тропон



трополон



азулен

**3. Гетероциклічні сполуки.** До цієї групи належать сполуки, що містять в молекулі гетероциклічні кільця, тобто, кільця, складені не тільки із атомів вуглецю, але які включають також атоми яких-небудь інших елементів (гетероатоми, від грецького слова гетерос - інший). Найчастіше в утворенні циклічних кілець беруть участь, крім атомів вуглецю, атоми азоту, сірки та кисню.

## Похідні вуглеводнів та найпростіших гетероциклічних сполук

Від основних речовин кожного ряду, тобто від вуглеводнів і найпростіших гетероциклічних сполук можуть бути виведені різні класи похідних, які характеризуються тими атомами або радикалами, що заміщують в основних речовинах атоми водню. Наявність в молекулі інших атомів або радикалів (крім вуглеводневих) визначає цілий ряд типових властивостей сполук цих класів похідних вуглеводнів, які вказані нижче.

**1. Галогенопохідні**, які можна представити як вуглеводні, в яких один або декілька атомів водню заміщені на атоми галогену. Відповідно до цього, розрізняють фтористі, хлористі, бромисті та йодисті сполуки.

**2. Спирти, або алкоголі**, містять в молекулі гідроксильну групу -ОН, зв'язану з вуглеводневим радикалом.

**3. Прості ефіри** містять кисень, зв'язаний з двома вуглеводневими радикалами.

**4. Альдегіди і кетони** містять в молекулі двохатомну групу  $>C=O$ , яка називається карбонільною або радикалом карбонілом. В альдегідах карбоніл пов'язаний з атомом водню і вуглеводневим радикалом так, що утворюється трьохатомна група  $-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$ . В кетонах карбоніл пов'язаний з двома вуглецевими радикалами.

**5. Органічні або карбонові кислоти** містять в молекулі карбоксильну групу (радикал карбоксил)  $-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$ , що являє собою сполучення карбонільної та гідроксильної груп.

**6. Похідні, що містять в функціональній групі один атом азоту.** Найважливіші з них:

а) первинні, вторинні та третинні аміни, які містять радикали  $-NH_2$  (аміногрупа),  $>NH$  (іміногрупа) та  $\equiv N$  (нітрилогрупа). В амінах атоми азоту пов'язані відповідно з одним, двома та трьома атомами вуглецю;

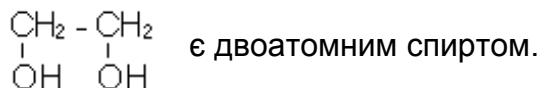
б) нітрили або ціаністи сполуки, що містять одноатомний радикал ціан  $-C\equiv N$ .

**7. Сполуки, що містять два зв'язаних між собою атоми азоту.** Сюди належать декілька важливих класів органічних сполук:

а) органічні гідразини, які містять несиметричні залишки молекули гідразину  $NH_2-NH_2$ , а саме, залишки  $-NH-NH_2$  або  $=N-NH_2$  (якщо цей залишок пов'язаний із двома вуглеводневими радикалами). Сполуки, в яких група  $=N-NH_2$  пов'язана з одним вуглеводневим радикалом, називаються гідразонами.

б) гідрозосполуки, що містять симетричні залишки  $-NH-NH$  або  $>N-N<$ ;

**8. Багатоатомні сполуки.** Сполуки, утворені від вуглеводнів заміщенням в них двох або більше атомів водню на однакові або різні атоми чи радикали (крім вуглеводневих), називаються багатоатомними сполуками. Наприклад, сполука:



## СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ХІМІЧНІ ЗВ'ЯЗКИ ТА МЕХАНІЗМИ

### Уявлення про валентні стани атома вуглецю та природу вуглець-вуглецевих зв'язків в органічних сполуках на основі даних квантової хімії

Вже доелектронні теорії хімічного зв'язку висунули уявлення про те, що його механізм повинен включати дві протилежні характеристики: дискретність, що відображає цілочисельну валентність атомів і безперервність, яка проявляється в залишковій спорідненості, взаємному впливові віддалених атомів, ароматичності. Перші електронні теорії в хімії, що розглядали електрон у вигляді зарядженої кульки, шукали пояснення дискретності зв'язку в дискретності заряду і маси самого електрона, а пояснення безперервності хімічної взаємодії - в механічних зсувах, переміщеннях електрона. Квантова механіка показала, що даний підхід принципово помилковий, а самому електрону органічно характерні властивості дискретності і безперервності. Засновники квантової механіки Бор, Шредінгер, Гейзенберг встановили той фундаментальний принцип, згідно з яким відомості про мікросвіт мають статистичний, імовірнісний характер. Така характеристика має подвійну природу: з одного боку, дослідник завжди має справу з величезними ансамблями час-



ток, для яких відомі лише деякі загальні характеристики і середні становища, з іншого - ймовірний підхід повинен бути застосований і до окремої частки, оскільки дане становище береться у відношенні до всіх можливих.

Атом вуглецю входить до складу органічних сполук, перебуваючи в одному із трьох валентних станів. Відповідно до висновків квантової хімії електронною конфігурацією вільного атома вуглецю є  $1s^2 2s^2 2p^2$ . В першому квантовому шарі (голове квантове число  $n=1$ ) знаходяться два s-електрони, в другому ( $n=2$ ) - також 2 s-електрони та 2 p-електрони. Валентними є лиш електрони зовнішнього квантового шару. Якби електронна конфігурація представляла валентний стан вуглецю, він був би двовалентним. Однак експериментально на початку другої половини минулого століття встановлена чотирихвалентність атома вуглецю і якісна рівноцінність чотирьох зв'язків в насичених вуглеводнях. Вирішення цієї суперечності методами квантової хімії призводить до таких уявлень. При переході вуглецю у валентний стан відбувається його збудження і перехід одного s-електрона другого квантового шару на підрівень p. Схематично це зображають таким чином (кожна стрілка умовно вказує електрон з певним спіном):

Незбуджений стан				
1	2	2p		
↑↓	↑↓	↑	↑	

Збуджений стан				
1	2	2p		
↑↓	↑	↑	↑	↑

Перехід в збуджений стан потребує витрати енергії, однак він завжди пов'язаний з утворенням чотирьох валентних зв'язків, що супроводжується виділенням значно більшої кількості тепла, ніж перехід атома в збуджений стан. Відповідно, до, цієї схеми, чотири валентні зв'язки були б нерівноцінними: бо електронні хмари s- та p-електронів різні. Хмара s-електрону має сферичну симетрію (центр сфери збігається з центром ядра), у хмарах p-електронів електронна густина максимальна в двох сферичних областях, що мають вигляд гантелі і розташовані по різні сторони атомного ядра.

Осі трьох хмар p-електронів зображають так, як показано на рис.1.

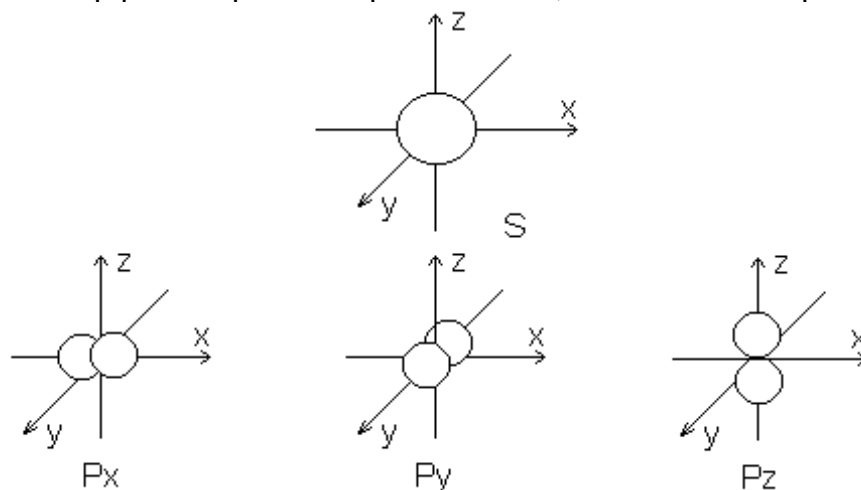
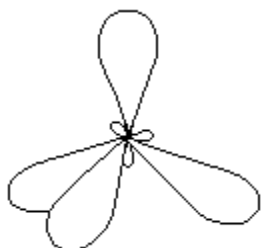
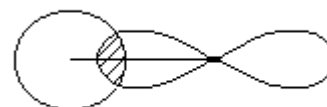


Рис.1. Умовне зображення електронних хмар s- та p-електронів

При утворенні валентних зв'язків відбувається не тільки перехід одного 2s-електрона в 2p-стан, але також і гібридизація s- і p-електронних хмар, в результаті якої атом вуглецю переходить в один із можливих конкретних валентних станів. Гібридна електронна хмара має вигляд, зображений на рис.2.

Рис.2. Утворення і форма гібридної  $sp$ -електронної хмари

**1-й валентний стан** здійснюється в тому випадку, коли відбувається гібридизація всіх чотирьох хмар валентних електронів вуглецю - одного  $2s$  і трьох  $2p$ - $sp^3$ -гібридизація; при цьому утворюються чотири якісно рівноцінні гібридні електронні хмари, кожна з яких складається із  $1/4$   $s$ -хмари і  $3/4$   $p$ -хмари. Гібридні електронні хмари розташовані в просторі симетрично під кутом  $109^\circ 28'$  відносно одна одної - тетраедричне розташування (рис.3). При перекриванні гібридних електронних хмар вуглецю з електронними хмарами валентних електронів других атомів між ними виникає ковалентний зв'язок, що називається  $\sigma$ -зв'язком. Електрони  $\sigma$ -зв'язку знаходяться в полі дії двох ядер і найбільша густина електронної хмари знаходиться між ядрами. Хмара  $\sigma$ -зв'язку має осьову симетрію, а лінія, проведена через вказані ядра, є віссю симетрії, що зв'язує електронні хмари. На рис.4 дається схематичне зображення форми перекривання  $s$ -хмари атома водню і гібридної хмари вуглецю при утворенні  $\sigma$ -зв'язку.

Рис.3. Схематичне зображення розміщення і форми чотирьох електронних хмар при  $sp^3$ -гібридизаціїРис.4. Схематичне зображення перекривання  $s$ - і  $p$ -електронних хмар при утворенні  $\sigma$ -зв'язку

**Другий валентний стан** здійснюється в тому випадку, коли при утворенні гібридної електронної хмари беруть участь в збудженому атомі лише одна  $s$ - та дві  $p$ -електронні хмари атома вуглецю. Утворені гібридні хмари мають характер  $sp^2$ -гібридних електронних хмар. Так як в гібридизації беруть участь в сумі три електронні хмари, утворюються три гібридних  $sp^2$ -електронні хмари, осі яких розміщені в одній площині під кутом  $120^\circ$ ; вони беруть участь в утворенні трьох  $\sigma$ -зв'язків.  $p$ -електрон, що залишився, має хмару у вигляді гантелі і вісь його хмари спрямована перпендикулярно площині, в якій розміщені три  $\sigma$ -зв'язки. Електронна хмара цього  $p$ -електрона перекривається з хмарою електрона сусіднього вуглецевого атома, що знаходиться в  $sp^2$ -стані, з утворенням зв'язку, який називається  $\pi$ -зв'язком. Це перекривання є найбільшим, коли осі  $p$ -електронних хмар паралельні. В подвійному зв'язку другий зв'язок, згідно з висновками квантової механіки, має найбільшу густину електронної хмари не по лінії зв'язку, а розподілений симетрично відносно двох взаємно перпендикулярних площин, що проходять через пряму, яка з'єднує центри атомів. Форма перетину хмар  $p$ -електронів, що називаються  $\pi$ -електронами, коли вони беруть участь в утворенні подвійного зв'язку, наведена на рис.5.

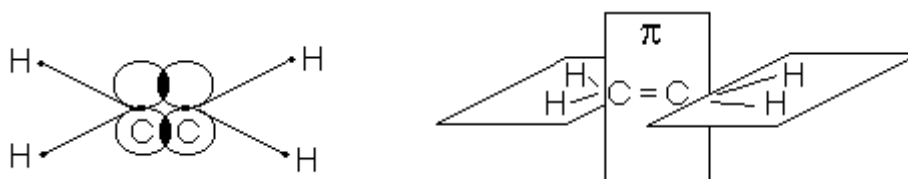


Рис.5. Схематичне зображення молекули етилену

**Вуглець знаходиться в 3-му валентному стані**, якщо в утворенні гібридних електронних хмар беруть участь хмари одного s-електрона і одного р-електрона. При цьому утворюються дві sp-гібридні електронні хмари, осі яких спрямовані відносно одна одної під кутом  $180^\circ$ . Дві хмари р-електронів, що залишились і мають осі спрямовані в двох взаємно перпендикулярних напрямках, утворюють з відповідними р-електронними хмарами сусіднього вуглецевого атома, який також знаходиться в sp-стані, два  $\pi$ -зв'язки. На рис.6 зображена форма перекривання хмар чотирьох  $\pi$ -електронів при утворенні потрійного зв'язку.

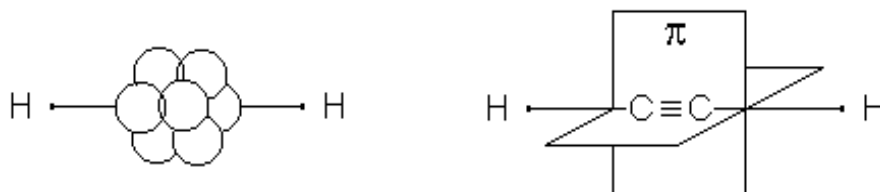


Рис. 6. Схематичне зображення молекули ацетилену

Відстань між центрами ядер хімічно зв'язаних атомів - довжина зв'язку - може бути визначена з точністю до  $0.01-0.001 \text{ \AA}$ . Встановлено, що довжина зв'язку може бути подана як сума ковалентних радіусів зв'язаних атомів. Ковалентний радіус вуглецю залежить від його валентного стану; чим більша частка s-електронної хмари в гібридній хмарі, тим менше ковалентний радіус.

В таблиці 2 приведені довжини деяких ковалентних зв'язків. Осі гібридних електронних хмар, що беруть участь в утворенні валентних зв'язків (валентності атомів), спрямовані від центрального вуглецевого атома, як вказувалось раніше, під кутами, характерними для кожного валентного стану вуглецю. Якщо атом вуглецю знаходиться в  $sp^3$ -стані, напрямки зв'язків тетраедричні і кут між ними дорівнює  $109^\circ 28'$  (тетраедричний кут); якщо атом вуглецю знаходиться в  $sp^2$ -стані,  $\sigma$ -зв'язки, спрямовані відносно один одного під кутом, приблизно рівним  $120^\circ$ ; якщо ж атом вуглецю знаходиться в sp-стані, кут між напрямком валентностей складає  $180^\circ$ .

Таблиця 2.

#### Довжини зв'язків в органічних сполуках

Зв'язок	Довжина зв'язку, $\text{\AA}$	Сполуки	Довжина зв'язку, $\text{\AA}$	Зв'язок
$C_{sp^3} - H$	1.094	Метан	1.540	$C_{sp^3} - C_{sp^3}$
$C_{sp^2} - H$	1.084	Етилен	1.332	$C_{sp^2} = C_{sp^2}$
$C_{sp} - H$	1.064	Ацетилен	1.201	$C_{sp} \equiv C_{sp}$

В ароматичних сполуках вуглець-вуглецеві зв'язки за своїми параметрами займають проміжне положення між зв'язками C-C та C=C.

Представлені дані дають можливість прийняти таку схему будови бензолу: всі шість вуглецевих і шість водневих атомів знаходяться в одній площині (експериментальний факт), а хмари  $\pi$ -електронів вуглецевих атомів перпендикулярні площині молекули (і, відповідно, паралельні один одному).

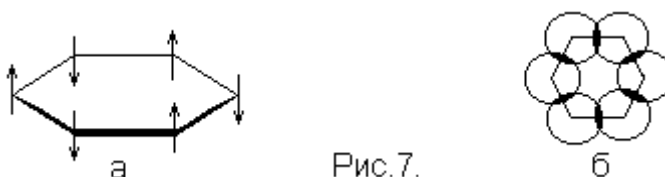


Рис. 7.

На рис.7а  $\pi$ -електрони умовно позначені стрілками. Різні напрямки стрілок відображають той факт, що  $\pi$ -електрони сусідніх атомів вуглецю розрізняються спінами. Хмара кожного  $\pi$ -електрону перекривається як з хмарою сусіда праворуч, так і з хмарою сусіда ліворуч. Цю особливість хмари  $\pi$ -електронів бензольного кільця, не відображену на рис.7а, можливо побачити, якщо просторову електронну модель молекули бензолу спроектувати на площину (рис.7б). Таким чином, кожний вуглецевий атом бензольного кільця з'єднується зі своїми двома сусідами не тільки  $\sigma$ -, а й  $\pi$ -електронами.

Для характеристики окремих зв'язків в ароматичних сполуках часто використовують поняття кратності зв'язку. Якщо прийняти для зв'язку C-C в етані, що кратність дорівнює 1, то для зв'язку C=C в етилені вона дорівнює 2, тоді кратності зв'язків в ароматичних вуглеводнях будуть проміжними між 1 та 2.

### Загальні уявлення про механізми реакцій з точки зору електронної теорії

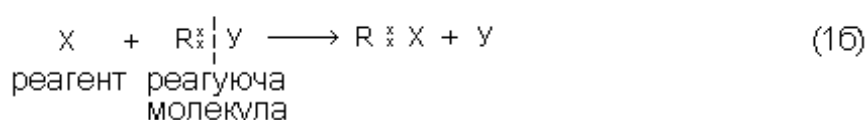
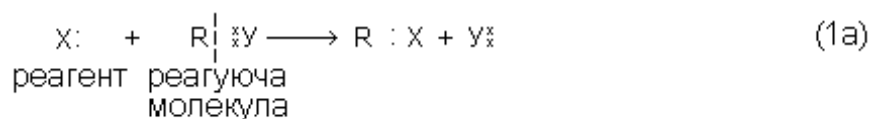
З точки зору електронної теорії, під механізмом хімічної реакції розуміють спосіб порушення ковалентного зв'язку. Якщо розглядають, як саме проходить процес зруйнування зв'язку, то під механізмом розуміють сукупність станів, що поспідовно здійснюються і через які проходить система реагент-реагуюча молекула, перетворюючись в продукти реакції.

Хімічні реакції класифікують на основі можливих способів порушення зв'язків під час реакції в залежності від типу діючого реагенту.

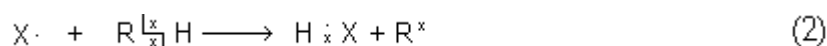
Розрізняють **два основних механізми хімічних реакцій**. За одним із них порушення хімічного зв'язку в реагуючій молекулі відбувається **без роз'єднання електронної пари**, і новий зв'язок утворюється за рахунок обох електронів, що являються до реакції спареними; за другим механізмом відбувається **роз'єднання двох електронів зв'язку** і нова електронна пара утворюється за рахунок одного електрона реагуючої молекули і одного електрона реагенту.

Реакції, що проходять за першим механізмом, називають **гетеролітичними, або іонними**. Так як іони можуть бути позитивними і негативними в випадку іонного механізму, в свою чергу, можливі два типи реакцій.

Наприклад, для реакцій заміщення:



Реакції, що протікають за другим механізмом, при якому електрони порушеного зв'язку роз'єднуються, називаються **гомолітичними, або радикальними**. Наприклад:



Іонний та радикальний механізми реакцій можуть спостерігатись в реакціях заміщення не тільки при вуглецевому, але й при будь-якому іншому атомі, а також в реакціях відщеплення і приєднання.

Процеси, що протікають за іонним механізмом (наприклад, реакції заміщення 1а і 1б), класифікують на підставі типу діючого реагенту. Реагент, який дає елект-

ронну пару для зв'язку, що виникає, називається нуклеофільним, а реакції, що здійснюються при його участі - реакціями **нуклеофільного заміщення** (відповідно відщеплення або приєднання); реагуюча молекула при цьому проявляє електрофільність.

Якщо реагент не дає електронної пари для зв'язку, що виникає, то він є електрофільним реагентом і реакції, які здійснюються при його участі, називають реакціями **електрофільного заміщення** (відповідно, відщеплення, приєднання); молекула, яка реагує при цьому, виявляє електронодонорні властивості, оскільки новий зв'язок утворюється за рахунок електронів, які вона має.

В більшості випадків визначення характеру діючих реагентів не викликає труднощів; нуклеофільні реагенти містять неподілені електронні пари, вони можуть бути як іонами (аніонами), так і молекулами. Наприклад:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NR}$ ,  $\text{HOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  і т.п.

З цього, однак, не випливає, що всі молекули, які мають в своєму складі атоми з неподіленими електронними парами, можуть бути нуклеофільними реагентами; при обговоренні питання про протікання реакції необхідно брати до уваги термодинамічну можливість здійснення процесу. Таким чином, наявність неподілених електронних пар не є достатньою умовою для перебігу реакції нуклеофільного заміщення.

До електрофільних реагентів відносяться катіони та молекули, що мають на зовнішній валентній оболонці реагуючого атома секстет електронів: катіони металів,  $\text{H}^+$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  і молекули, які мають позитивно заряджені атоми при кратному зв'язку ( $\text{>C=O}$ ), а також неполярні сполуки -  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$  та ін., що легко поляризуються.

В деяких випадках висновок про характер діючого реагенту може бути зроблений не тільки на підставі експериментальних даних. Наприклад, доведено, що молекули галогенів в реакціях заміщення, що протікають за іонним механізмом, є електрофільними реагентами: атом галогену входить в молекулу без електронної пари при утворенні зв'язку, тобто у вигляді позитивно зарядженого атома галогену, другий же атом галогену виділяється у вигляді аніона.

## Фізико-хімічні методи дослідження органічних сполук

Однією з головних задач органічної хімії є цілеспрямований синтез конкретних сполук, але велике значення має і інша задача - встановлення структури невідомих природних чи синтезованих сполук.

Поряд з класичними хімічними методами - деструкція, встановлення наявності тих чи інших функціональних груп, зустрічний синтез та інші - в останні роки все більше значення набувають фізико-хімічні методи дослідження: методи оптичної спектроскопії, спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР), газорідинна хроматографія, маспектрометрія та ін.

Під час дії електромагнітного випромінювання на будь-яку молекулу, в залежності від енергії, відбувається та чи інша взаємодія речовини та випромінювання. Дослідження цієї взаємодії і є предметом спектроскопії.

Основним принципом будь-якого типу взаємодії випромінювання і речовини є принцип квантового поглинання енергії. Якого б типу зміни не відбувались - перехід конкретного електрона на визначену збуджену орбіту (УФ-область) чи збудження коливань конкретного атома в конкретній молекулі (ІЧ-область), енергія, необхідна для цього, строго визначена і завжди постійна. ІЧ- та УФ-спектроскопії охоплюють лише невелику частину спектра енергій електромагнітних хвиль.

**ІЧ-спектроскопія**, яка займається дослідженням органічних сполук, вивчає лише область від  $500$  до  $5000\text{ см}^{-1}$  при енергії падаючого випромінювання декілька десятків електрон-вольт (eV).

Основні питання, які можуть бути вирішені за допомогою ІЧ-спектроскопії, такі:

- дослідження будови сполук - наявності різноманітних функціональних груп чи навіть більш складних фрагментів молекули;
- встановлення ідентичності сполук;
- контроль за ходом реакцій;
- вивчення внутрішньомолекулярних чи міжмолекулярних зв'язків.

Експериментальні дослідження коливань спектрів великого числа молекул, що мали одні й ті ж самі хімічні групи, показали, що ці спектри мають деяке число загальних частот або частот, які відрізняються. Такі частоти, які з'являються в спектрі при наявності в сполуках конкретних хімічних груп, незалежно від того, яким молекулам ці групи належать, одержали назву характеристичних. До них належать, наприклад, валентні коливання зв'язків C-H, C=O, C=C, O-H, деформаційні коливання C-H, N-H, коливання груп -NO<sub>2</sub>, -COO, -CONH<sub>2</sub>.

**УФ-спектри**, що застосовуються для дослідження органічних сполук, звичайно використовують область від  $200$  до  $400\text{ нм}$ , а ділянка спектра від  $400$  до  $1000\text{ нм}$ , є предметом досліджень спектроскопії в видимій області, при енергії падаючого випромінювання порядку декількох електрон-вольт.

УФ-спектроскопія і спектроскопія в видимій області дозволяють вирішувати такі питання:

- з'ясування структури молекул та наявності в них конкретних угруповань;
- аналітичне визначення концентрації сполук.

Спектри поглинання в УФ- і видимій областях визначаються змінами в енергії валентних електронів при електронних переходах, внаслідок чого ці спектри одержали назву електронних.

Атоми в органічних молекулах можуть бути зв'язані простими та кратними (подвійними чи потрійними) зв'язками. Електрони цих зв'язків мають різну енергію і тому збуджуються випромінюванням з різною довжиною хвиль. Найбільша енергія потрібна для збудження електронів простого вуглець-вуглецевого зв'язку. Відповідно, насичені вуглеводні поглинають в області нижче  $200\text{ нм}$ . Групи, які викликають поглинання в області від  $200$  до  $100\text{ нм}$  і мають не менше одного кратного зв'язку, одержали назву хромофорних.

У відповідності з цим виведені емпіричні правила залежності електронного спектра поглинання від взаємного розміщення хромофорних груп в молекулі:

1. Найбільш сильні зміни в спектрі порівняно з спектрами сполук, які мають окремі хромофорні групи, відбуваються в тому випадку, коли хромофори в молекулі сполучені безпосередньо, як, наприклад, в діацетилі.

2. Наявність однієї метиленової групи між двома хромофорами зменшує взаємодію між ними, і в спектрах таких сполук не спостерігається такої значної різниці, як в першому випадку.

3. Якщо дві хромофорні групи розділені двома або більше метиленовими групами, то спектри таких сполук являють собою накладення суми спектрів сполук, що містять окремі хромофорні групи.

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР) є найбільш могутнім і інформативним методом фізико-хімічного дослідження органічних сполук. Ми розглянемо тільки **протонний магнітний резонанс (ПМР)** - резонанс на ядрах водню, оскільки застосування цього виду ЯМР найбільш поширене.

За допомогою спектроскопії ПМР можливо вирішувати такі задачі: визначати структуру органічних сполук, проводити кінетичні дослідження, проводити якісний

та кількісний аналізи. Як правило, спектр ПМР дає значно більше інформації про органічні сполуки, ніж інші види спектроскопії, однак всі методи спектрального дослідження краще застосовувати комплексно, бо вони взаємно доповнюють один одного.

Як же виникає спектр ПМР? Найбільш спрощене пояснення цього таке. Ядра атомів, що коливаються навколо своєї власної осі, мають власний момент кількості руху (спін ядра  $-1$ ). Це не відноситься до ядер  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$  та ін., у яких парне число протонів і нейтронів. Інші ядра -  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  (всього 135 природних ізотопів) - мають магнітний момент і поводять себе в зовнішньому магнітному полі як магніти, орієнтуючись за визначеними напрямками. Так, якщо ядро атома водню потрапляє в зовнішнє магнітне поле (для нього  $i=1/2$  і є два дозволених напрямки), воно орієнтується в двох дозволених напрямках приблизно з рівною ймовірністю, але тільки приблизно. Орієнтація по полю енергетично більш вигідна і на цьому більш низькому енергетичному рівні знаходиться дещо більше ядер.

Якщо тепер діяти на ядро змінним магнітним полем радіочастотної області (10-200 МГц), то при визначеній частоті (принцип квантування  $\Delta E=h\nu$ ) буде відбуватись переорієнтація спінів ядер, і, отже, поглинання енергії, що фіксується як пік поглинання на регістраторі резонансу, змінюючи радіочастоту в області всього спектру, ми одержимо своєрідну "фотографію" всіх протонів, що містяться в зразку, зображених піками поглинання в спектрі.

## НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ (АЛКАНИ)

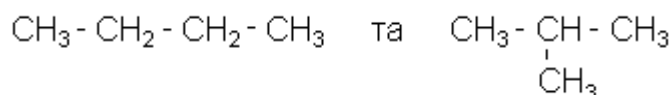
Вивчення органічних сполук ми починаємо з вуглеводнів - речовин, які складаються лише з двох хімічних елементів - вуглецю і водню. Існує декілька груп (рядів) вуглеводнів. Ознайомимось спочатку з насиченими вуглеводнями.

Насиченими вуглеводнями (алканами) називаються сполуки, які складаються з атомів вуглецю і водню, сполучених між собою лише  $\sigma$ -зв'язками, і не містять в собі циклів. В алканах атоми вуглецю знаходяться в стані  $sp^3$ -гібридизації.

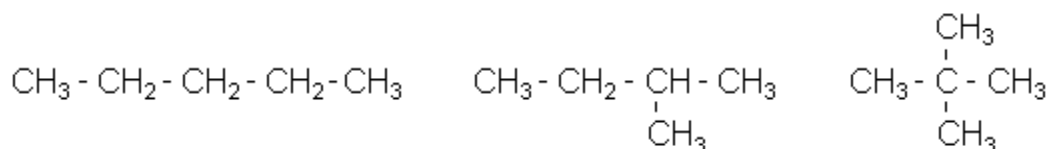
Початковим вуглеводнем цього ряду є метан  $\text{CH}_4$ . Його можна назвати "Адамом органічного світу". При поступовому заміщенні в вуглеводнях атомів водню на одновалентний залишок або радикал -  $\text{CH}_3$ , який має назву метил, утворюється гомологічний ряд вуглеводнів, що починається з метану  $\text{CH}_4$ , причому кожний наступний член цього ряду за складом відрізняється від попереднього на одну групу  $\text{CH}_2$  (метиленова група). Ця різниця в складі, що спостерігається і в усіх інших гомологічних рядах, називається гомологічною різницею складу.

Таким чином, утворюється гомологічний ряд загальної формули  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Починаючи вже з четвертого члена, вуглеводні цього ряду при однаковому складі можуть мати різну будову, яка виражається різними структурними формулами.

Так, для четвертого члена ряду, який має склад  $C_4H_{10}$ , можливе існування двох ізомерів, двох різних за будовою сполук:

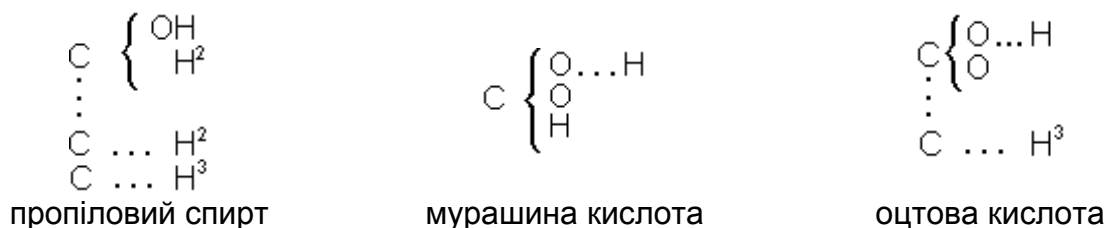


Для п'ятого члена  $C_5H_{12}$  можливі три ізомери:



Для кожного наступного члена можлива все більша і більша кількість ізомерів. Так, наприклад, для вуглеводню складу  $C_{13}H_{28}$  можливі 802 ізомери, для  $C_{14}H_{30}$  - вже 1858 ізомерів, для вуглеводню  $C_{20}H_{42}$  можливі 366319 ізомерів і т.д.

Здатність атомів вуглецю сполучатись один з одним з утворенням ланцюгів вперше відкрив німецький хімік-органік Кекуле (1857-1858 роках). Чотирьохвалентність атома вуглецю, незалежно від Кекуле, в 1857 році була відкрита його співвітчизником Кольбе. Незалежно від Кекуле і Кольбе до висновку про чотирьохвалентність вуглецю і про можливість вуглецевих атомів з'єднуватись один з одним прийшов шотландський вчений А.Купер. Він запропонував для зображення органічних сполук графічні формули, в яких вперше була зроблена спроба зображення валентного зв'язку лінією або двокрапкою, наприклад, пропіловий спирт:

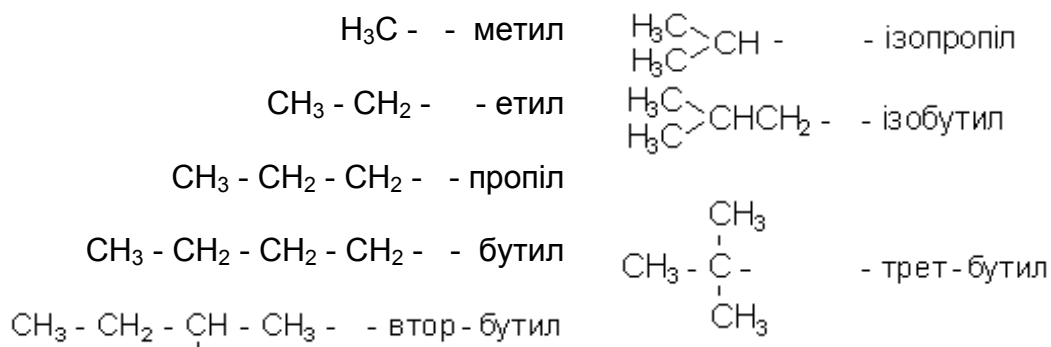


Формули Купера нагадують за будовою сучасні формули.

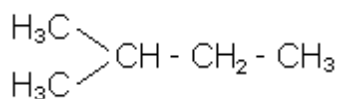
## Номенклатура

Кожен член гомологічного ряду метану (з усіма можливими ізомерами) має особливе найменування, яке закінчується на -ан. Корені назв перших чотирьох гомологів є випадковими. Так, вуглеводень  $CH_4$  називають метаном,  $C_2H_6$  - етаном,  $C_3H_8$  - пропаном,  $C_4H_{10}$  - бутаном. Назви гомологів, утворені від грецьких назв чисел:  $C_5H_{12}$  - пентан,  $C_6H_{14}$  - гексан,  $C_7H_{16}$  - гептан і т.д., за винятком назви вуглеводню  $C_9H_{20}$  - нонан, утвореної від латинського чисельника, а в назві вуглеводню  $C_{11}H_{24}$  - ундекан є латинський і грецький корені. Насамперед відрізняють "нормальні вуглеводні", або вуглеводні з "нормальним" вуглеводневим ланцюгом, тобто з таким ланцюгом, в якому ні один атом вуглецю не зв'язаний більш ніж як з двома іншими атомами вуглецю. Будову "нормального" вуглеводню можна виразити загальною формулою  $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$ . Всі інші ізомери називаються "ізовуглеводнями" або вуглеводнями з розгалуженими вуглеводневими ланцюгами. Щоб розрізнити ізомерні вуглеводні, слід раціонально вживати назви, які включають в себе найменування вуглеводневих залишків (радикалів), що входять до складу молекули даного вуглеводню. Назви радикалів утворюються від назв відповідних вуглеводнів, змінюючи закінчення -ан на -ил або -іл. Нижче наведені найбільш прості алкіли, до складу яких входять до чотирьох атомів вуглецю:

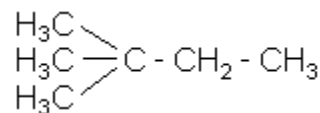




У наведених назвах втор-(вторинний) і трет-(третинний) вказують, біля якого атома вуглецю знаходиться вільна валентність. Префікс ізо- використовується для назв сполук або радикалів, в яких дві метильні групи знаходяться в одному кінці ланцюга атомів вуглецю, не маючи інших розгалужень; префікс нео- вказує на наявність трьох метильних груп в кінці нерозгалуженого ланцюга:



Ізопентан



неогексан

За номенклатурою ЮПАК назви насичених вуглеводнів характеризуються суфіксом -ан. Перші чотири вуглеводні носять історично складені назви, починаючи з п'ятого - в основу назви вуглеводню входить грецька назва відповідного числа атомів вуглецю.

Назви насичених вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами (ізоалканів) будуть таким чином.

1. За основу назви даної сполуки береться назва вуглеводню, яка відповідає числу атомів вуглецю головного ланцюга, яким вважають: а) найдовший; б) найскладніший (з максимальним числом розгалужень). Якщо в вуглеводні можна виділити два і більше однаково довгих ланцюги, то головним вибирають той з них, який має найбільше число розгалужень.

2. Після встановлення головного ланцюга необхідно пронумерувати атоми вуглецю. Нумерацію починають з того кінця ланцюга, до якого ближче підходить будь-який з алкілів. Якщо різні алкіли знаходяться на рівній відстані з обох кінців ланцюга, тоді нумерацію починають з того кінця, до якого ближче радикал з меншим числом атомів вуглецю (метил, етил, пропіл і т.д.). Якщо ж однакові радикали, по яких визначають початок нумерації, знаходяться на однаковій відстані від обох кінців ланцюга, але з одного боку їх більше, ніж з другого, тоді нумерація починається з того боку, де число розгалужень більше.

Називаючи сполуку, спочатку перераховують заміщувачі в порядку збільшення числа атомів вуглецю в радикалі, причому перед назвою радикала ставлять цифру, яка відповідає номеру атома вуглецю головного ланцюга, біля якого знаходиться даний радикал. Після цього називають вуглеводень, який відповідає головному ланцюгу атомів вуглецю, відділяючи слово від цифр дефісом.

Якщо до складу вуглеводню входить декілька однакових радикалів, тоді число їх позначають грецькими числами (ди-, три- і т.д.) і ставлять перед назвою цих радикалів, а їх положення вказують, як правило, цифрами, причому цифри розділяють комами, розміщують в порядку зростання і ставлять перед назвою даних радикалів, відділяючи їх від них дефісом.

## Знаходження алканів у природі

Алкани, поряд з вуглеводнями інших рядів (циклоалканами і ароматичними вуглеводнями), входять до складу нафти. Нижчі газоподібні алкани (метан, етан, пропан) знаходяться в природному газі, більшу частину якого (до 98%) і складає метан. Ці газоподібні вуглеводні розчинні в нафті. Метан, який виділяється в вугільних шахтах, носить назву рудного газу. В результаті гниття целюлози без доступу повітря також утворюється метан, який виділяється з дна боліт (болотний газ). При перегонці нафти утворюються продукти, які являють собою суміш вуглеводнів більш чи менш багатих алканами. Це петролейний ефір (температура кипіння 313-348 К), бензин (343-393 К), гас (423-573 К), соляріві масла, змащувальні мастила, вазелін, парафін. Багата на парафін північнокавказька грозненська нафта. Тверді, відносно високоплавкі парафіни зустрічаються в вигляді покладів так званого озокериту. Очищений озокерит - церезин застосовується в тих областях, що і віск. Нарешті, з продуктів сухої перегонки бурого вугілля і торфу також можна виділити парафіни.

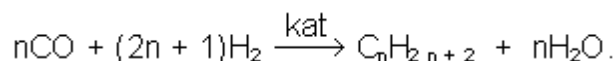
В народному господарстві як метан, так і вуглеводні нафти відіграють дуже важливу роль і є як основним енергетичним ресурсом сучасного суспільства, так і головним джерелом органічної хімічної сировини для промисловості. Особливо велика кількість сумішей вуглеводнів у вигляді фракцій нафти йдуть як моторне пальне для автотранспорту і літаків старих типів з поршневіми двигунами (бензин), а також для реактивних літаків і ракет (гас).

## Способи утворення алканів

**Промислові способи.** Крім розгонки нафти і виділення таким чином сумішей вуглеводів застосовуються такі промислові способи отримання сумішей вуглеводнів.

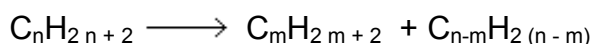
**1. Гідрогенізація бурого вугілля (Бергіус).** Тонко подрібнене буре вугілля змішують з важким маслом, яке одержали після розгонки продуктів гідрогенізації попередньої частини вугілля, додаючи як каталізатор залізо і діють воднем при температурі 723-773 К під тиском 200-300 ат. Рідкий продукт гідрогенізації розганяють, виділяючи з нього газу, бензин і більш важкі погони. Таким шляхом в Німеччині, не маючи своєї нафти, одержували бензин, змащувальні мастила і сировину для хімічного синтезу.

**2. Синтез з оксиду вуглецю.** При пропусканні суміші оксиду вуглецю з воднем при температурі 473 К і атмосферному тиску над каталізаторами які складаються з металічних заліза і кобальту, утворюється суміш алканів - синтин, який складається головним чином з нормальних парафінів з домішкою розгалужених



Синтин є сировиною для органічного синтезу і для переробки в моторне пальне.

**3. Крекінг нафти.** При крекінгу нафти вищі алкани і інші вуглеводні нафти подрібнюються і утворюють суміш нижчих алканів, починаючи з метану і олефінів:



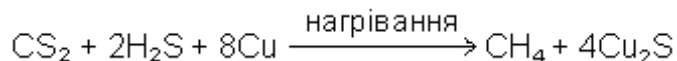
Таким чином, крекінг є одним з найважливіших джерел промислового добування алканів (в суміші з олефінами). З одержаних алканів особливо цінні, як сировина для хімічної промисловості пропан, бутан та ізобутан, а також ізопентан.

**Лабораторні синтези. Синтез метану.**

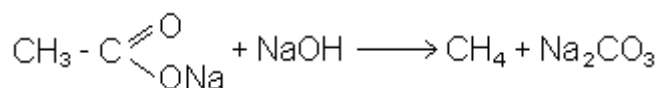
1. Дія води на карбід алюмінію:



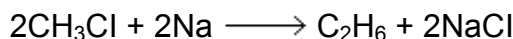
2. Синтез метану за Бертелло з сірководню (синтез має історичне значення):



3. Прожарювання оцтовокислого натрію з лугами (декарбоксілювання оцтової кислоти):

**Синтез етану.**

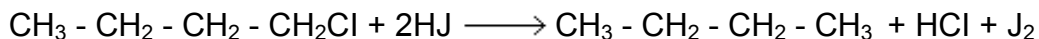
1. Синтез Вюрца:



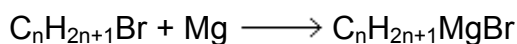
2. Синтез Кольбе - електроліз оцтовокислої солі. При цьому на аноді аніон  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  розряджається в нестійкий незаряджений радикал  $\text{CH}_3\text{COO}^\cdot$ , який розпадається з виділенням  $\text{CO}_2$  і етану. Метод застосовується і для синтезу інших алканів з парним числом атомів вуглецю, якщо виходити з гомологів оцтової кислоти.

**Синтез вищих алканів.**

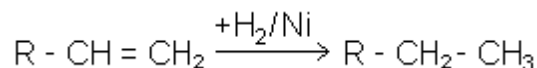
1. Відновлення при високій температурі йодистоводневою кислотою різноманітних похідних алканів, галогенопохідних, спиртів, кислот:



2. Дія води на металоорганічні сполуки Na, Mg, Zn:



3. Утворення алканів  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  з олефінів  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Газоподібний водень в присутності активних каталізаторів приєднується до олефінів і взагалі по кратному  $\text{C}=\text{C}$  зв'язку, перетворює їх в алкани (Сабатьє):



## Фізичні властивості

Кожен клас органічних сполук характеризується певними фізичними властивостями, які залежать від їхньої будови і змінюються в певній закономірності і послідовності. Фізичні константи насичених вуглеводнів звичайної будови наведені в таблиці 3.

Таблиця 3.

### Фізичні властивості насичених вуглеводнів (алканів) нормальної будови

Назва	Структурна формула	Температура, К		Густина, $d_4^{20}$
		плавлення	кипіння	
Метан	CH <sub>4</sub>	90.5	111.4	0.424 (при T <sub>кип.</sub> )
Етан	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	89.8	184.4	0.546 (при T <sub>кип.</sub> )
Пропан	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	85.4	230.9	0.585 (при T <sub>кип.</sub> )
Бутан	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	134.7	272.5	0.579
Пентан	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	143.3	309.0	0.626
Гексан	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	177.7	341.8	0.660
Гептан	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	182.4	371.5	0.684
Октан	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub>	216.2	398.7	0.703
Нонан	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	219.4	422.5	0.728
Декан	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	242.7	446.0	0.730
Ундекан	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -CH <sub>3</sub>	247.1	468.9	0.740

Перші чотири члени гомологічного ряду при звичайній температурі - газоподібні речовини, починаючи з C<sub>5</sub> до C<sub>16</sub> - рідини, а з C<sub>17</sub> - тверді речовини. Температура кипіння і плавлення послідовно збільшуються з підвищенням густини води і молекулярної маси. Газоподібні і тверді вуглеводні не мають запаху, рідкі вуглеводні мають характерний запах бензину або гасу.

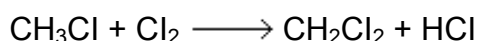
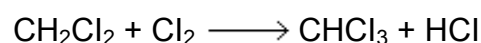
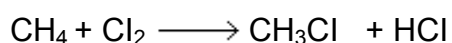
## Хімічні властивості

Вуглеводні з ряду метану при звичайній температурі хімічно досить інертні, тому вони й одержали назву парафіни (від латинських слів *parum affinis* - той, що має малу спорідненість).

З більшістю хімічних реагентів ці вуглеводні у вказаних умовах або зовсім не реагують, або реагують дуже повільно. При порівняно невисоких температурах протікає лише невелика кількість реакцій, при яких відбувається заміна атомів водню на різноманітні атоми і групи атомів (реакції металепсії). Ці реакції ведуть до утворення похідних відповідних вуглеводнів.

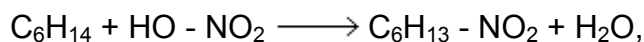
До реакцій приєднання парафіни зовсім не здатні в силу насиченості всіх зв'язків атомів вуглецю.

**1. Дія галоїдів.** На світлі парафіни можуть послідовно заміщувати атоми водню на атоми галоїду, наприклад:



Під час цих реакцій хлор діє енергійніше інших галоїдів. Важче всього - йод.

**2. Дія азотної кислоти.** Азотна кислота при звичайній температурі майже не діє на парафінові вуглеводні; при нагріванні діє головним чином, як окислювач. Але, як знайшов Коновалов, при нагріванні азотна кислота діє і “нітруючим чином”, особливо добре проходить реакція нітрування з слабкою азотною кислотою при нагріванні і підвищеному тиску. Реакція нітрування виражається рівнянням:

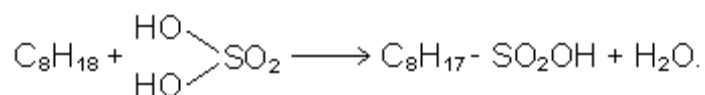


тобто один з атомів водню заміщується на залишок  $NO_2$  (нітрогрупу) і виділяється вода.

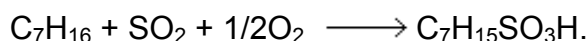
Парафіни досить легко нітруються в газовій фазі при 423-748 К діоксидом азоту або парами азотної кислоти; при цьому відбувається частково і окислення. Нітруванням метану отримуємо майже виключно нітрометан.

Послідуючі гомологи дають суміш різних нітропарафінів внаслідок розщеплення, яке іде попутно. Нітрування парафінів в газовій фазі тепер використовується в промисловому масштабі.

**3. Дія сірчаної кислоти.** Сірчана кислота при звичайній температурі не діє на парафіни; при високій температурі діє як окислювач. При слабкому нагріванні димляча сірчана кислота може діяти на парафінові вуглеводні (особливо на вуглеводні ізобудови, до складу яких входить група  $CH$ ), утворюючи сульфокислоту і воду (реакція сульфування):



**4. Одночасна дія сірчаного ангідриду і кисню.** При одночасній дії сірчаного ангідриду і кисню повітря під впливом ультрафіолетового випромінювання або домішок пероксидів парафінові вуглеводні, навіть нормальної будови реагують з утворенням сульфокислот (реакція сульфоокислення):

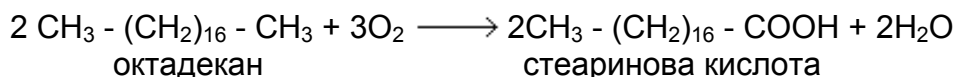


**5. Одночасна дія сірчаного ангідриду і хлору.** При дії сірчаного ангідриду і хлору при опромінюванні ультрафіолетовим випромінюванням або під впливом деяких каталізаторів відбувається заміщення атомів водню з утворенням так званих сульфохлоридів (реакція сульфохлорування):

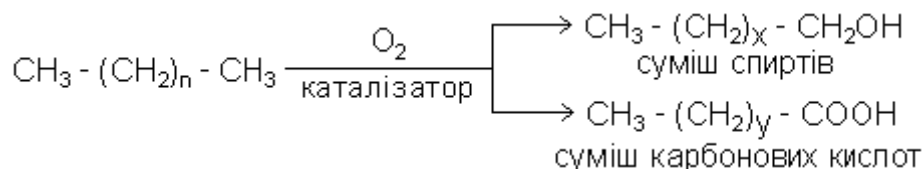


**6. Окислення.** Процес окислення насичених вуглеводів, тобто процес спалювання палива, застосовується вже давно. Реакція йде зі спалахом і алкани окислюються до  $CO_2$  і  $H_2O$ . При цьому використовується теплова та світлова енергія, що виділяється в результаті реакції.

При помірному нагріванні (до 373-433 К) в присутності каталізаторів ( $KMnO_4$ ,  $Na_2CO_3$ ) алкани окислюються киснем повітря до різних продуктів (аж до кислот). Таке окислення парафінів від  $C_{10}H_{22}$  до  $C_{18}H_{36}$  застосовується для утворення синтетичних жирів, мастил, а також мил.



Розроблені і використовуються методи окислення вищих алканів при низьких температурах з застосуванням каталізаторів, що супроводжуються розривом вуглецевих ланцюгів. В загальному вигляді ця реакція може бути представлена так:

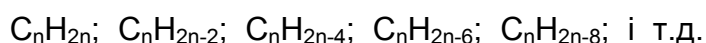


Продукти цієї реакції знаходять таке ж застосування, як і в попередній. Наприклад, спирти, що при цьому утворюються, застосовуються при виробництві різних пластифікаторів пластичних мас.

Газоподібні алкани (природний газ) при 673 К і тиску 130-200 атм. (13-20 Мн/м<sup>2</sup>) в присутності каталізатора окислюються до спиртів, альдегідів, кислот. Це важливий шлях застосування природних газів як широко доступного джерела сировини для промисловості органічного синтезу.

## НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

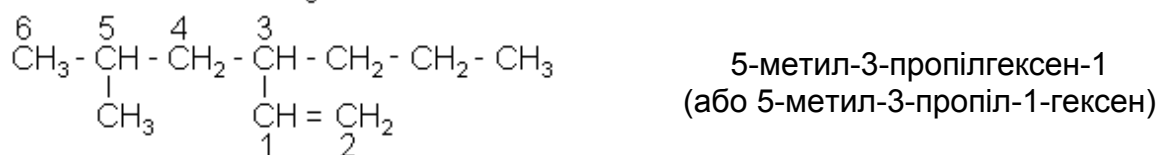
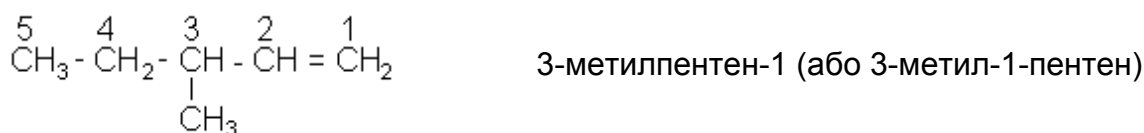
Ненасиченими вуглеводнями називаються сполуки, що містять меншу кількість атомів водню в порівнянні з насиченими вуглеводнями з такою ж кількістю атомів вуглецю. Молекули ненасичених вуглеводнів містять кратні (подвійні або потрійні) зв'язки. Ненасичені вуглеводні утворюють декілька гомологічних рядів, склад яких виражається однією із таких загальних формул:



### Ациклічні вуглеводні з подвійними зв'язками (алкени)

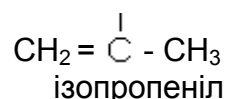
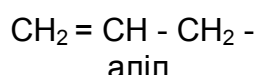
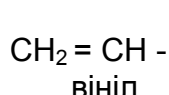
Ненасичені ациклічні вуглеводні з одним подвійним зв'язком в молекулі відповідають формулі  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Найпростішим представником (або родоначальником) цього гомологічного ряду є сполука складу  $\text{C}_2\text{H}_4$ , яка за раціональною та тривіальною номенклатурами називається етиленом. Тому і весь гомологічний ряд часто називають рядом етилену, а його гомологи - етиленовими вуглеводнями. В XVIII ст. був відомий продукт взаємодії етилену з хлором - масляниста рідина (дихлоретан). Виходячи з цього нідерландські хіміки назвали цей вуглеводень "gas olefiant" або "маслородний газ", звідси і весь клас сполук отримав назву "олефіни".

За номенклатурою ЮПАК назви ненасичених вуглеводнів з одним подвійним зв'язком утворюють, замінюючи закінчення -ан у відповідному алкані на -ен. За головний вибирають найдовший вуглецевий ланцюг, що містить подвійний зв'язок, і нумерують його таким чином, щоб подвійний зв'язок отримав найменший порядковий номер:



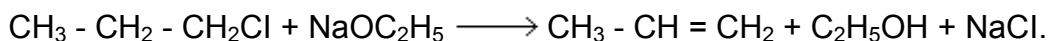
Для вуглеводню  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  зберігається несистематична назва - етилен.

Одновалентні радикали, утворені від алкенів, мають закінчення - еніл. Для деяких найпростіших радикалів зберігаються несистематичні назви:



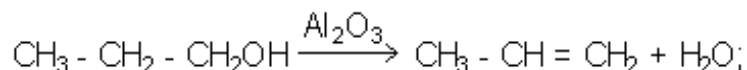
### Загальні способи утворення подвійного зв'язку

**1. Дією на галогенопохідні сполуки алкоголяту натрію чи спиртового розчину і їдкою натру** (або інших таких же сильних основ) відщеплюється галогеноводень і утворюється подвійний зв'язок:

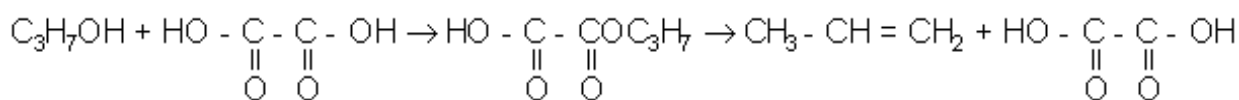
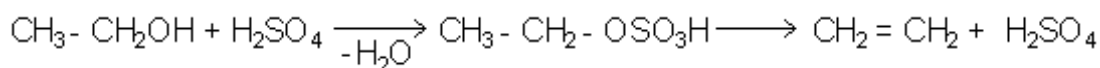


**2. Відщепленням води від спиртів та інших оксисполук:**

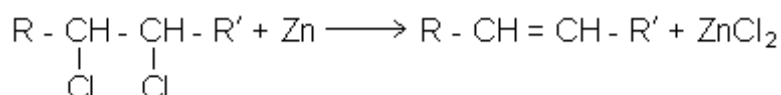
а) при пропусканні їх парів над нагрітим приблизно до 673 К оксидом алюмінію:



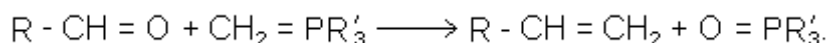
б) нагріванням спиртів з сірчаною кислотою або нелеткими карбоновими кислотами. При цьому реакція йде через утворення і наступний розклад складного ефіру:



**3. Відщеплення металом (Zn, Mg) двох атомів галогену від 1,2-дигалогенопохідних:**

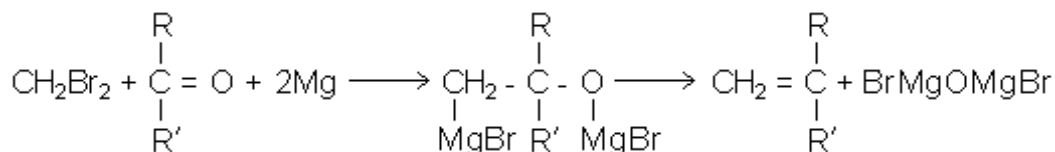


**4. За реакцією Віттіга**, яка являє собою заміну карбонільного кисню на метиленову групу за допомогою фосфінметиленів:

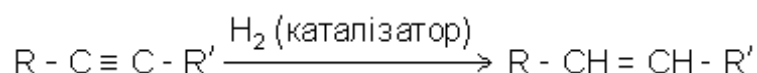


Ця реакція проходить через утворення проміжної циклічної сполуки.

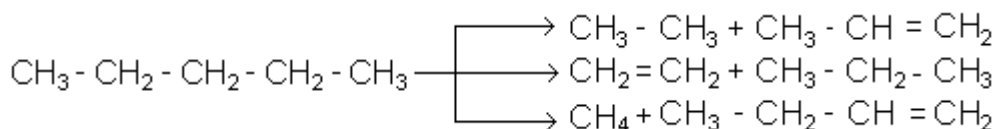
**5. Заміна карбонільного кисню на метиленову групу** не тільки в альдегідах, як в реакції Віттіга, але і в кетонах досягається дією метиленгалогеніду і магнію на оксосполуки (Кайнеллі, Бертіані, Гресселі, 1967 р.):



**6. Гідруванням сполук з потрійним зв'язком** над не дуже активним каталізатором (залізо, частково "отруєне" Pd або Pt):



**7. Крекінг алканів.** Це головний промисловий спосіб утворення олефінів із вуглеводнів нафти:



### Фізичні властивості алкенів

Як і в гомологічному ряду метану перші члени етиленового ряду - газоподібні речовини. Починаючи з амілену, це - рідини, вищі гомологи при звичайній температурі - тверді кристалічні тіла. Всі алкени, як і алкани, практично нерозчинні в воді і добре розчинні в інших органічних розчинниках, за винятком метилового спирту; всі вони мають меншу густину, ніж вода. Густина етиленових вуглеводнів вищі, ніж у відповідних парафінових вуглеводнів. Променезаломлення у олефінів також вищі, ніж у парафінів. Молярні теплоти утворення етиленових вуглеводнів приблизно на 40 ккал менші, ніж у відповідних насичених вуглеводнів. Теплота утворення самого етилену із елементів - 14.5 ккал/моль, тобто етилен - сполука ендотермічна.

Таблиця 4.

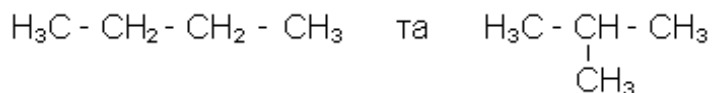
Фізичні властивості деяких алкенів

Формула	Назва	Т пл., К	Т кип., К
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	етилен	104	169
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	пропілен	88	226
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	бутен-1	143	268
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	цис-бутен-2	134	277
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	транс-бутен-2	168	274
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$	ізобутилен	133	266

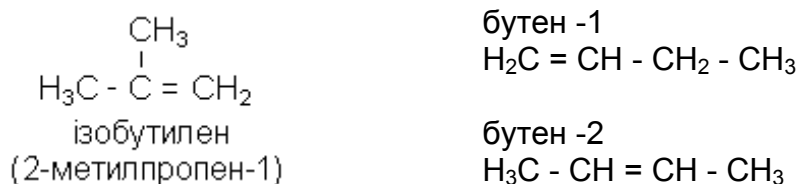


## Ізомерія алкенів

Крім ізомерії вуглецевого скелету, в ряду алкенів з'являється ще й ізомерія положення подвійного зв'язку. В загальному вигляді такого типу ізомерія - ізомерія положення заміщувача (функції) - спостерігається в тих випадках, коли в молекулі є які-небудь функціональні групи. Для алкану  $C_4H_{10}$  можливі два структурних ізомери



для алкену  $C_4H_8$  (бутену) три:



Бутен-1 та бутен-2 є ізомерами положення функції (в даному випадку її роль виконує подвійний зв'язок).

Ще один вид ізомерії, який з'явився у сполук, що містять подвійний зв'язок, будемо розглядати пізніше.

**Будова подвійного зв'язку.** Електронна будова  $\pi$ -зв'язку була розглянута раніше. Додатково слід вказати на те, що енергія розриву подвійного зв'язку  $C=C$  дорівнює 146 ккал/моль. Так як енергія  $\sigma$ -зв'язку дорівнює 81 ккал/моль, то відповідно, енергія розриву  $\pi$ -зв'язку дорівнює лише  $146 - 81 = 65$  ккал/моль.  $\pi$ -електрони значно легше  $\sigma$ -електронів підлягають впливу, наприклад, поляризуючих розчинників або дії будь-яких атакуючих реагентів. Це пояснюється різницею в симетрії розподілу електронної хмари  $\sigma$  та  $\pi$ -зв'язків. Максимальне перекривання р-орбіталей та, відповідно, мінімальна вільна енергія молекули реалізується лише при плоскій будові винільного фрагменту і при довжині зв'язку  $C=C$ , що дорівнює  $1.34 \text{ \AA}$ , тобто значно меншій, ніж відстань між вуглецевими атомами, з'єднаними простим зв'язком ( $1.54 \text{ \AA}$ ). З поверненням "половинок" молекули однієї відносно другої по осі подвійного зв'язку ступінь перекривання орбіталей знижується, що пов'язано з втратою енергії. Наслідком цього є відсутність вільного обертання по осі подвійного зв'язку. Наприклад, для симетричного ізомера бутилену (бутена-2) відомі два ізомери, які розрізняються за деякими властивостями:



Цей вид ізомерії доволі поширений в органічних сполуках і отримав назву цис-транс-ізомерія (від лат. "cis" - по одну сторону і "trans" - по обидві сторони) або геометрична ізомерія. Цис-ізомер, той, у якого обидва однотипних заміщувачі знаходяться по одну сторону площини, подумки накладеної на подвійний зв'язок, тоді як у транс-ізомера вони розміщені по різні сторони. Як правило, транс-

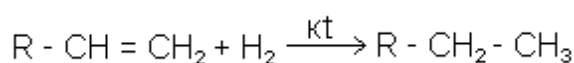
ізомери хімічно більш стійкі, ніж цис-ізомери, бо заміщувачі в перших просторово більш віддалені і менше впливають один на одного.

## Хімічні властивості олефінів

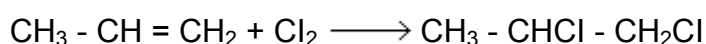
Всі сполуки, які містять подвійний, а також потрійний зв'язки, об'єднуються під загальною назвою ненасичених сполук. Для таких сполук характерні реакції приєднання, реакції заміщення є порівняно рідким винятком.

### Реакції приєднання

**1. Приєднання водню.** Газоподібний водень в присутності активних каталізаторів (дрібно подрібнених Ni, Pd, Pt) приєднується до олефінів і взагалі по кратному C=C - зв'язку, перетворюючи їх в алкани (Сабатьє):

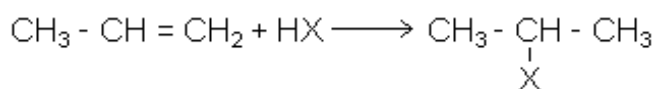


**2. Приєднання галогенів.** Приєднанням галогенів утворюються дигалогенопохідні сполуки, які містять галогени біля сусідніх атомів вуглецю:

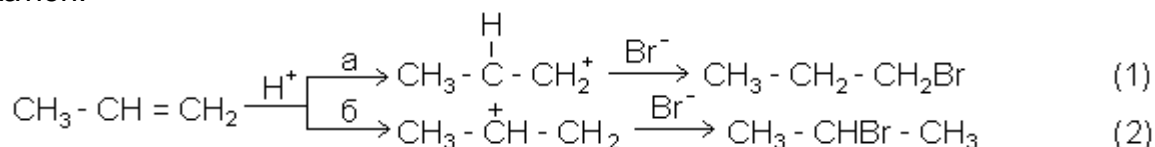


Найбільш енергійно приєднується хлор, важче - йод. Реакцією приєднання бромоводню часто користуються як якісною реакцією на подвійний та потрійний зв'язки. Ознакою наявності подвійного зв'язку є моментальне знебарвлення краплі бромоводню без виділення газоподібного бромистого водню.

**3. Приєднання галогеноводнів.** Легко приєднуються до подвійного зв'язку також і галогеноводні, при цьому найбільш легко приєднується йодистий - і найважче - хлористий водень. При цьому приєднання йде за правилом Марковникова. **Правило Марковникова** встановлює орієнтацію приєднання галогеноводню та інших полярних молекул до несиметрично побудованих олефінів, наприклад, пропілену. Згідно з цим правилом водень приєднується до вуглецю, який несе найбільшу кількість воднів; галоген - до другого вуглецю, з'єднаного з першим подвійним зв'язком:



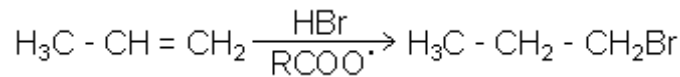
Зміст правила Марковникова такий: галогеноводень (як і інші протонні кислоти) атакує олефін електрофільно своїм протоном. Утворюється нестійкий карбонієвий катіон:



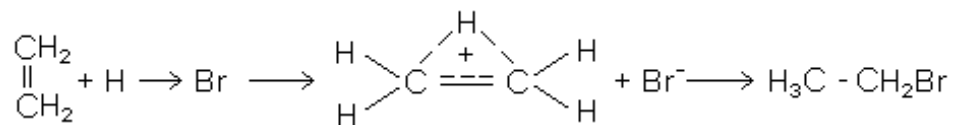
з двох можливих варіантів карбкатиона I і II під час реакції пропілену з бромистим воднем більш стійкий катіон II з позитивним зарядом на вторинному вуглеці

(шлях б), тому що +J - ефект двох метилів сильніше гасить позитивний заряд центрального вуглецю, чим один метил в катіоні I. Внаслідок цього катіон II утворюється з меншою енергією активації, і отже, швидше, ніж катіон I. Процес закінчується приєднанням аніона  $\text{Br}^-$  - до катіонного центру. Все це визначає орієнтацію приєднання за правилом Марковникова.

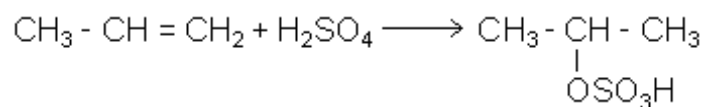
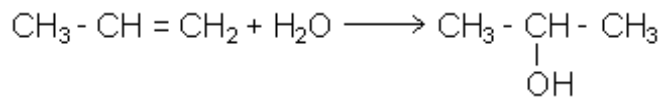
В присутності пероксидів бромистий водень приєднується не за правилом Марковникова (**ефект Харраша**):



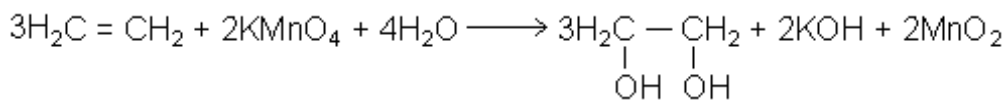
Ця реакція, як і приєднання броду до етилену, йде після утворення  $\pi$ -комплексу через стадію утворення протонієвого іону:



**4. Приєднання води та сірчаної кислоти.** Вода (в кислому середовищі) і кислоти приєднуються до олефінів за правилом Марковникова:

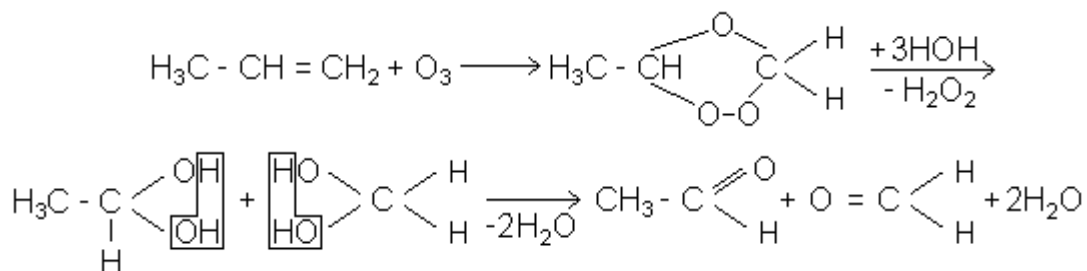


**5. Окислення перманганатом калію** в нейтральному або слаболужному середовищі призводить до утворення гліколів:



Кислі розчини перманганату окислюють алкени з розривом ланцюга за  $\text{C}=\text{C}$  - зв'язком з утворенням кислот та кетонів:

**6. Дія озону на алкени** призводить до утворення кристалічних дуже вибухових озонідів, які при гідролізі утворюють альдегіди та кетони:



Реакція часто застосовується для визначення положення подвійного зв'язку в молекулі, оскільки за карбонільними сполуками, що утворюються, можна уявити собі і будову вихідного алкену.

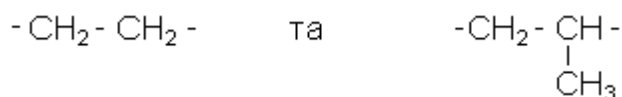
## Поняття про полімери

Полімери... Навряд чи кому-небудь в наші дні не доводилось чути це слово. Його постійно зустрічаємо в газетах, воно мелькає в науково-популярних виданнях, проникає в шкільні підручники. Зараз із полімерів - цих штучних матеріалів, які отримують на хімічних підприємствах, виготовляють одягу, взуття, меблі, деталі машин, механізмів, труби та різні будівельні вироби. Причому отримують полімери вже мільйонами тонн і виробництво їх в усьому світі все зростає. Але цього замало, полімери називають "матеріалами майбутнього", пророкують їм ще більше місця в технологічній практиці людей.

З чим пов'язаний такий широкий діапазон застосування полімерів та виключна роль, яку пророкують їм у майбутньому? Справа в тому, що полімерам притаманні незвичайні властивості. При кімнатній температурі більшість полімерів - тверді аморфні тіла. При підвищенні температури вони розм'якшуються і переходять в особливий "високоеластичний" стан, що ні в яких інших речовин не зустрічається - стають каучукоподібними. За міцністю ряд полімерів не поступається металам. Але метали крихкі, а полімери - що особливо важливо - пластичні. Крім того, багато які полімери дуже легкі, в 2-3 рази легші алюмінію і в 5-6 разів легші заліза та сталі. Саме міцність у поєднанні з пластичністю і малою питомою вагою роблять полімери незамінними в ряді областей сучасної техніки і насам-перед - в космічній. З каучукоподібних полімерів виготовляють різні сорти гуми, які працюють в широкому діапазоні навантажень і температур: від космічного холоду (123 К) до жару в декілька сотень градусів. Звичне нам силікатне скло через свою велику крихкість не може застосовуватись в приладах, що зазнають поштовхів та сильної вібрації. Прозоре полімерне скло, навпаки, з успіхом працює в таких умовах. Є у полімерів ще одна важлива властивість. Багато з них придатні для виготовлення волокна, що дозволяє переробляти їх в різноманітні легко і гарно забарвлені тканини. Важко перерахувати всі, назвемо лише деякі: нейлон, капрон, дакрон, орлон, терилен, кашмілон і т.п. Полімери добре заміняють шерсть, шовк, хутро та інші природні матеріали. Якщо додати до сказаного порівнянню легкість переробки полімерів в готіві вироби, стає ясно, чому темпи нарощування виробництва полімерів значно випереджають темпи розвитку всіх інших галузей індустрії.

## Основні терміни

**Низькомолекулярні речовини, з яких синтезують полімери, називаються мономерами.** Етилен та пропілен - мономери. Молекули високомолекулярних речовин (полімерів) мають ще назви макромолекул. **Число, що показує, яка кількість молекул мономеру з'єднується в макромолекулу, називається ступенем полімеризації.** Групи атомів, що повторюються багато разів в макромолекулі, називаються структурними ланками. Структурні ланки поліетилену і поліпропілену такі:



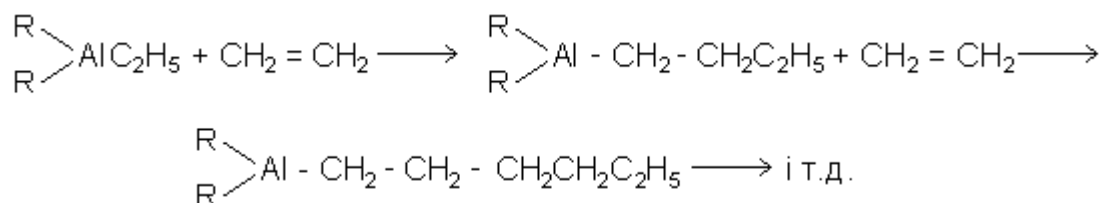
Поняття "молекулярна маса" для полімерів має деякі особливості. В процесі полімеризації в макромолекули з'єднується не строго постійна кількість мономеру: в одні ланцюги з'єднується таких молекул більше, в інші - менше, в залежності від того, коли відбувається обрив полімерного ланцюга, що росте. Внаслідок цього утворюються макромолекули різної довжини, а відповідно, різної маси. Тому вказується для такої речовини **молекулярна маса - це середня величина, від якої маса окремих молекул істотно відхиляється в той чи інший бік**. Наприклад, якщо молекулярна маса полімеру 28000, то в ньому можуть бути молекули з відносною масою 26000, 28000, 30000 і т.д. Знаючи особливості молекулярної маси полімерів, ви самі зможете відповісти, чи є ступінь полімеризації величиною постійною для всіх молекул даного зразка полімеру.

### Синтез полімерів на основі олефінів

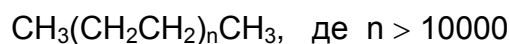
Вперше полімеризацію етилену дослідив О.М. Бутлеров. Після цього багато вчених вивчали умови полімеризації поліетилену з метою утворення твердого високомолекулярного продукту, придатного для технічних цілей. Однак довгий час, аж до 1933 року, в результаті полімеризації вдавалось отримати лише полімери низької молекулярної маси (не більше 500), що являють собою в'язкі рідини, які знаходили застосування в техніці лише як синтетичні мастила.

Вперше промисловий спосіб синтезу поліетилену під високим тиском був здійснений в Англії в 1938 році. Полімеризацію проводили при 153-473 К та тиску вище 500 ат.

В 1952 році німецьким хіміком Циглером були знайдені каталізатори, що викликали полімеризацію поліетилену з утворенням твердого продукту високої молекулярної маси при атмосферному та трохи вищому тиску. При цьому відбувалось майже повне перетворення етилену в поліетилен. Одним із таких каталізаторів, які знайшли широке застосування на практиці, є комплекс триетилалюмінію з чотирихлористим титаном:



Далі гідролізом отримують чистий поліетилен



Дещо пізніше фірма "Філіпс" (США) розробила новий тип каталізатора для полімеризації етилену при невеликому тиску. Цей каталізатор складається з оксидів металів змінної валентності, наприклад, оксидів хрому, нанесених на алюмосилікат. Полімеризація етилену проводиться при 403-443 К і тиску 35-70 ат в середовищі інертного вуглеводню (пентану, гексану, октану та ін.). Отриманий поліетилен схожий за своїми властивостями з поліетиленом, який синтезується на каталізаторах Циглера. Відомо декілька модифікацій процесу Філіпса, що отримали назву "полімеризація при середньому тиску".

Після цих відкриттів деякий час здавалось, що методи іонної полімеризації етилену витискують метод полімеризації при високому тиску. Однак, цього не

сталось, оскільки полімери, отримані різними методами, дуже розрізнялись за властивостями.

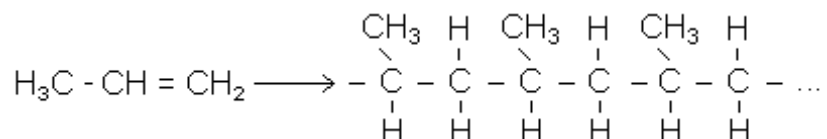
Зараз існує три основних промислових методи виробництва поліетилену.

**Поліетилен високого тиску (ВТ)** отримують полімеризацією етилену при 443-543 К під тиском 1300-1500 ат в присутності кисню або ініціаторів радикальної полімеризації.

**Поліетилен низького тиску (НТ)** отримують суспензійною полімеризацією етилену при температурі 353 К і тиску 3-5 ат в присутності комплексних металоорганічних каталізаторів Циглера-Натта, що складаються із чотирьохлористого титану і алкілів алюмінію (триетилалюмінію, диетилалюмінійхлориду та триізобутилалюмінію). Полімеризація етилену в присутності таких каталізаторів проходить за іонним механізмом.

**Поліетилен середнього тиску (СТ)** отримують полімеризацією етилену в розчиннику при 403-443 К і тиску 35-40 ат в присутності каталізаторів, які являють собою оксиди металів змінної валентності (Cr, Mo, V), що нанесені на алюмосилікат, який звичайно містить 75-90% двоокису кремнію.

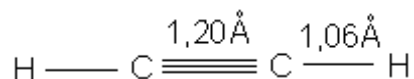
При полімеризації пропілену  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$  під дією  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  та  $\text{TiCl}_4$  утворюється ізотактичний поліпропілен - полімер, в якому всі бокові групи  $\text{CH}_3$  займають однакове просторове положення:



Це надає полімеру велику міцність (він може навіть застосовуватись для виготовлення синтетичного волокна).

## НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ З ПОТРІЙНИМ ЗВ'ЯЗКОМ (АЛКІНИ)

Клас "алкінів" (ацетиленових вуглеводнів) - це сполуки, що містять потрійний зв'язок між атомами вуглецю і відповідають загальній емпіричній формулі  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . Першим членом гомологічного ряду є вуглеводень ацетилен  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ , який дав назву класу. Різними фізичними методами доведено, що ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$  найпростіший представник гомологічного ряду алкінів - має лінійну молекулу, в якій довжина вуглець-вуглецевого потрійного зв'язку дорівнює  $1.2 \text{ \AA}$ , а довжина зв'язків вуглець-водень  $1.06 \text{ \AA}$ :

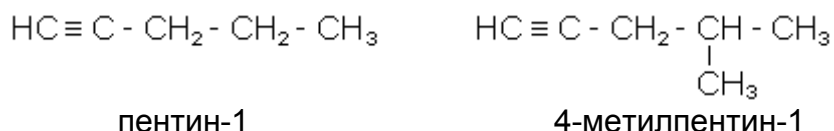


Зв'язки C-H в ацетилені відносяться до  $\sigma$ -зв'язків, утворених шляхом перекривання s-орбіталі водню з гібридизованою p-орбіталлю вуглецю і в молекулі є один вуглець-вуглецевий  $\sigma$ -зв'язок (утворений перекриванням двох гібридизованих sp-орбіталей вуглецю) і два вуглець-вуглецеві  $\pi$ -зв'язки - результат перекривання двох взаємно перпендикулярних пар "чистих" p-орбіталей ( $P_y$  та  $P_z$ ) сусідніх атомів вуглецю. Валентні кути в ацетилені на підставі цієї моделі дорівнюють  $180^\circ$  (молекула має лінійну конформацію, що робить неможливою цис-транс-ізомерію при потрійному зв'язку).

## Номенклатура алкінів

Тривіальні назви гомологів ацетилену утворюються додаванням до ацетилену назв радикалів, що заміщують в ньому водні, наприклад, метилацетилен  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$ , диметилацетилен  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$ , метилетилацетилен  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-C}_2\text{H}_5$ .

За номенклатурою ЮПАК назви ненасичених вуглеводів з одним потрійним зв'язком утворюють від назв відповідного алкану, замінюючи закінчення -ан на -ін. Вибирають найдовший ланцюг, що містить потрійний зв'язок і нумерують таким чином, щоб положення потрійного зв'язку мало найменший номер:

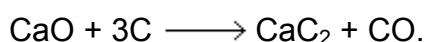


Для  $\text{CH}\equiv\text{CH}$  зберігається назва "ацетилен". Одновалентні радикали, утворені від алкінів, мають закінчення -етиніл  $\text{HC}\equiv\text{C-}$ ; пропаргіл  $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{-}$ .

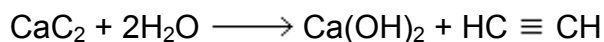
## Способи утворення

**Утворення ацетилену.** Ацетилен виробляється в великих промислових масштабах.

**1. До недавнього часу основним джерелом ацетилену служив карбід кальцію**, який отримують нагріванням в електричній печі до температури вище 2773 К суміші негашеного вапна і коксу:



Ацетилен утворюється розкладом карбіду кальцію водою:



Метод був знайдений німецьким хіміком Велером ще в 1862 році і зберіг своє значення досі.

**2. Утворення ацетилену піролізом вуглеводнів.** В цьому випадку як сировину використовують газоподібні насичені вуглеводні, головним чином доступний метан або рідкі фракції нафти - прямогонні бензини, гас.

Піроліз метану (електро- або термічний) здійснюють нагріванням газу до 1673 К. Він призводить до утворення ацетиленоводневої суміші:



Реакція ендотермічна (95 ккал/моль) і тому електропіроліз за витратою електроенергії лише незначно економічніший карбідного процесу утворення ацетилену.

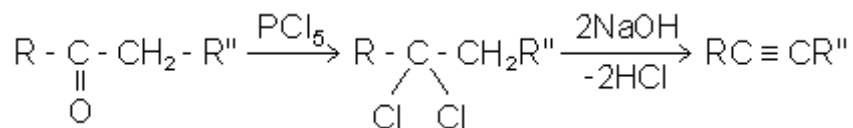
Піроліз метану здійснюється в великому промисловому масштабі і є другим за значенням (після карбідного) способом утворення ацетилену.

**Синтез ацетиленових вуглеводнів (методи утворення потрійного  $\text{C}\equiv\text{C}$ -зв'язку в ланцюгу вуглецевих атомів.**

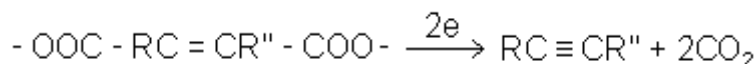
**1. Виходячи з олефінів.** Приєднують до олефіну  $\text{R-CH=CH-R''}$  молекулу галогену і від утвореного дигалогеніду, діючи спиртовим розчином їдкою натру, відщеплюють дві молекули  $\text{HNaI}$  (Савич, югославський хімік):



**2. Виходячи із кетонів.** Діючи на кетон при 423-443 К п'ятихлористим фосфором, заміщують кисень на два хлори і, як в попередньому способі, відщеплюють спиртовим розчином їдкою натру дві молекули HCl (О.Є.Фаворський):



**3. Електроліз заміщених фумарових кислот** веде до утворення заміщених ацетиленідів:



### Фізичні властивості

Основні закономірності зміни температур кипіння та плавлення в гомологічному ряду ацетиленових вуглеводнів.

Положення потрійного зв'язку в ланцюгу тут ще більш сильно впливає на температуру кипіння, так, наприклад бутин-1 кипить при 281.5 К, а бутин-2 - при 300 К, в той час як обидва бутани і всі бутилени при нормальних умовах - речовини газоподібні. Густина та показники заломлення ацетиленів значно вищі, ніж олефінів і тим більш парафінів. Ацетиленові вуглеводні мають характерні смуги поглинання в інфрачервоному спектрі при 4.75-4.2  $\mu$  (2100-2300  $\text{cm}^{-1}$ ).

Таблиця 5.

#### Фізичні властивості алкінів

Назва	Формула	Температура плавлення, К	Температура кипіння, К	Густина, $d_4^{20}$
Етин	$C_2H_2$	191.2	189.4	0.565 (при т. кип.)
Пропін	$C_3H_4$	170.3	249.7	0.670 (при т. кип.)
Бутин-1	$C_4H_6$	150.3	281.5	0.678 (при 273 К)
Бутин-2	$C_4H_6$	240.7	300.0	0.691
Пентин-1	$C_5H_8$	178.0	321.5	0.722 (при 273 К)
Пентин-2	$C_5H_8$	172.0	328.5	0.713 (при 290 К)
2-метилбутин-3	$C_5H_8$	-	301.0	0.655

### Хімічні властивості

Розглядаючи хімічні властивості ацетиленових вуглеводнів, слід враховувати особливості ацетиленового зв'язку. При характерній для цього зв'язку sp-гібридизації орбіт вуглецевих атомів електрони стають більш глибоко втягнутими в середину молекули і менш реакційноздатними, в той же час більший вплив при зіткненні з іншими молекулами виявляють позитивно заряджені ядра. Тому ацетилені, незважаючи на значно більшу ненасиченість, менш активно реагують з електрофільними реагентами (галогенами), ніж олефіни, і в той же час в більшій мірі, ніж останні, схильні до реакцій з нуклеофільними реагентами (вода, спирти,

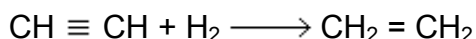


аміни). Цим же пояснюється значна кислотність ацетиленового водню. Слід також враховувати, що в молекулі ацетилену всі чотири атоми знаходяться на одній прямій.

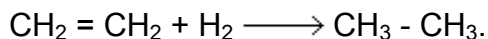
Молекули алкінів можуть вступати в хімічні реакції приєднання, заміщення водню в метинових групах, ізомеризації, полімеризації, а також в реакції, при яких відбувається розщеплення молекули за місцем потрійного зв'язку (наприклад, при окисленні).

**Реакції приєднання** звичайно протікають в дві стадії: перша - приєднання однієї пари одновалентних реагентів і утворення алкену або його похідного, а потім, як в алкенах - реакція утворення алкану або його похідного.

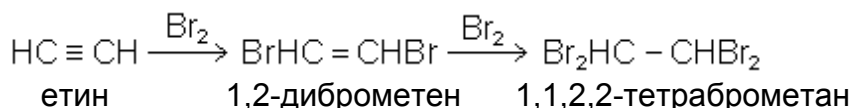
**1. Приєднання водню.** При приєднанні однієї молекули водню до потрійного зв'язку утворюється етиленовий вуглеводень:



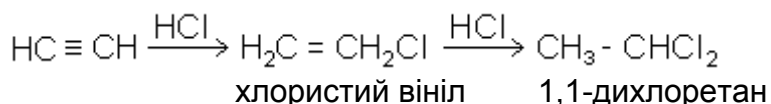
Реакція йде при дії натрію в спиртовому розчині (відновленням водню в момент виділення), а також з молекулярним воднем над паладієвим каталізатором. При подальшому відновленні утворюється парафіновий вуглеводень:



**2. Галогенування** також протікає через похідні алкенів і як електрофільна реакція. За вказаною вище причиною потрійний зв'язок складніше реагує на атаку електрофільного реагенту, ніж подвійний, тому перша стадія - утворення алкен-похідного із алкіну проходить значно повільніше другої - приєднання до алкенів. Реакція починається з атаки електрофільної частини молекули галогену  $\text{Cl}^\oplus$  (із  $\text{Cl}^\ominus\text{Cl}^\oplus$ ), яка приєднується до етину, перетворюючи його в карбокатион з подвійним зв'язком, який потім реагує з негативним іоном галогену. При цьому утворюється дигалогеналкен, який другою молекулою галогену перетворюється в тетрагалогеналкан:



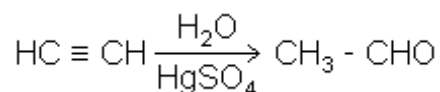
**3. Галогеноводні приєднуються до ацетиленів** безпосередньо або в присутності каталізатора, наприклад, напівхлористої міді, хлористої ртуті та ін. При цьому звичайно утворюються суміші етиленових моногалогенопохідних та насичених дигалогенопохідних вуглеводнів:



Реакції приєднання галогенів та галогеноводнів до ацетиленів можуть проходити за механізмом електрофільного або радикального приєднання, ці обидва механізми розглянуті раніше.

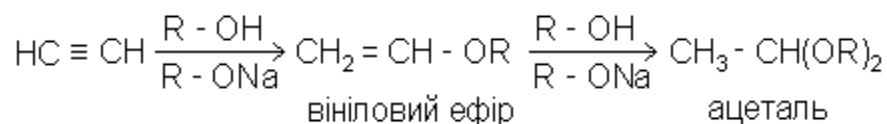
**4.** На відміну від олефінів **ацетилен легко приєднує воду і кислоти.** Приєднання сильних кислот часто йде без каталізаторів, приєднання води проводять або в присутності сірчаної кислоти ртуті (**реакція М.Г. Кучерова, 1881**), або над

гетерогенними каталізаторами. При цьому з ацетилену утворюється оцтовий альдегід, а з інших ацетиленових вуглеводнів - кетони:



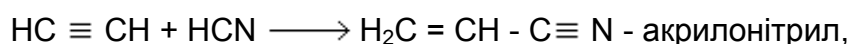
Перша реакція застосовується як промисловий метод синтезу оцтового альдегіду із ацетилену.

**5. Спирти приєднуються до ацетиленів** в присутності алкоголятів або комплексів фтористого бору:



Таким чином утворюються вінілові ефіри, що застосовуються як мономери, а також ацеталі.

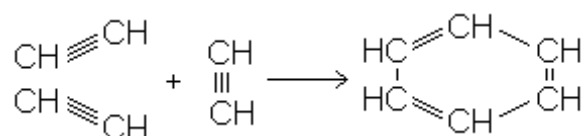
**6. Приєднання синильної кислоти.** При спільній каталітичній дії  $\text{CH}_3\text{Cl}$  та  $\text{NH}_3$  до ацетилену можна приєднати синильну кислоту з утворенням акрилонітрилу:



який застосовується в виробництві синтетичних каучуків і синтетичного волокна - нітрону.

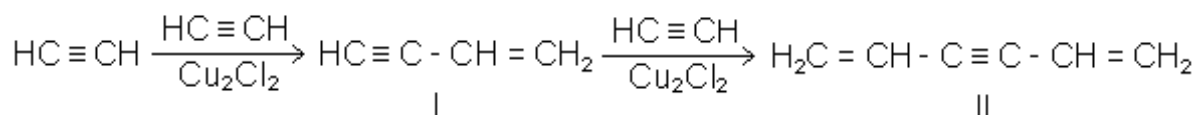
**7. Полімеризація.** Ацетиленові вуглеводні здатні полімеризуватись в декількох напрямках:

а) Ацетилен при пропусканні через залізну трубку, розігріту до темно-червоного кольору, переходить в бензол (Бертло);



М.Д. Зелінський і Б.О. Казанський показали, що над активованим вугіллям утворення бензолу з ацетилену проходить при більш м'яких умовах та надзвичайно рівно, так, що цей метод синтезу бензолу може набути практичного значення при умові достатнього доступу і дешевизни ацетилену.

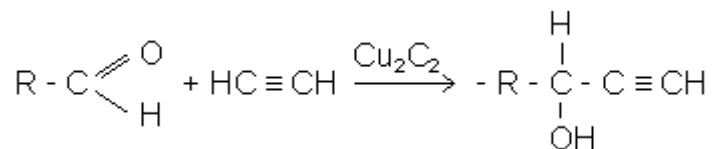
б) Під впливом мідних комплексів відбувається лінійна полімеризація ацетилену з утворенням переважно вінілацетилену (I) та дивінілацетилену (II):



в) При дії на ацетилен комплексних сполук нікелю утворюється цикло-окта-тетраєн та інші речовини:



В присутності ацетиленіду міді ацетилени приєднуються до альдегідів (Реппе):

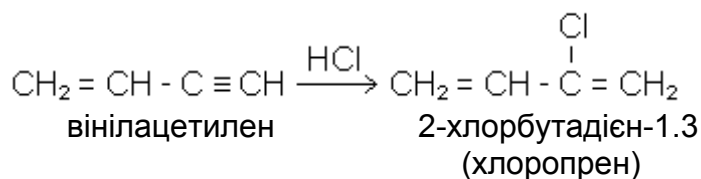


### Окремі представники

**Ацетилен** був відкритий в 1836 році Деві, докладному дослідженню ацетилен та його сполуки були піддані Бертло (1860). Історично дуже важливе значення має проведений Бертло синтез ацетилену із елементів, бо це був перший прямий синтез найпростішого вуглеводню. Бертло показав, що якщо створити електричну дугу між вугільними електродами в атмосфері водню, то останній з'єднується з вуглецем.

Ацетилен - дуже нестійкий газ і при підвищенні температури може розкладатись на вуглець та водень. Під дією різкого підвищення температури, різкого поштовху і під впливом детонаторів він вибухає, особливо в стисненому стані (в балонах). Щоб уникнути вибухів, балони заповнюють пористою масою, що адсорбує розчин ацетилену; в цих умовах ацетон розчиняє близько 300 об'ємів ацетилену. При горінні етину в кисневій розвивається дуже висока температура, до 3273 К. Це дозволяє застосувати ацетиленове полум'я для різки та зварювання металів. Етин широко застосовується як сировина в хімічній промисловості для утворення оцтової кислоти, етилового спирту, синтетичного каучуку, поліхлорвінілової пластмаси, отруйних речовин (наприклад, β-хлорвінілдихлорарсин - люїзит), розчинників та інших речовин. Суміш етину з повітрям горить яскравим полум'ям і іноді застосовується для освітлення, сигнальних вогнів, в бакенах. Очищений етин проявляє наркотичні властивості.

**Вінілацетилен** - газ, що утворюється із ацетилену полімеризацією. Легко згущується в безбарвну рідину. Як ненасичена сполука вступає у всі характерні хімічні реакції алкінів. Великий інтерес являє собою реакція приєднання молекули HCl, в якій вінілацетилен перетворюється в хлоропрен, що полімеризується в поліхлоропреновий каучук:



### АРОМАТИЧНІ СПОЛУКИ (АРЕНИ)

На ранній стадії розвитку органічної хімії серед відомих на той час органічних сполук виділялась група речовин, які на відміну від аліфатичних сполук або самі мали приємний запах, наприклад, ванілін, бензальдегід, або ж виділялись із природних сполук, що приємно пахли. До останніх можна віднести, наприклад, толуол, виділений із толубальзаму, або бензойну кислоту, отриману із бензойної смоли. Тому такі речовини одержали назву ароматичних сполук.

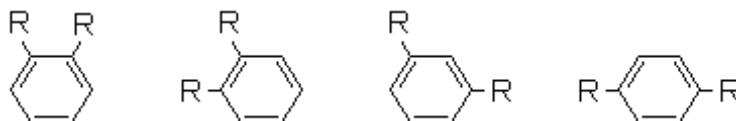
Кількісний елементний аналіз показав, що ці сполуки містять значно менше водню, ніж аліфатичні сполуки з тим же числом атомів вуглецю, хоча і мають до-

статньо чітко виражений насичений характер. Далі, було встановлено, що вони містять не менш 6 атомів вуглецю і в своїй більшості можуть бути перетворені в бензол  $C_6H_6$ . Бензол став як основна сполука цієї групи, яка містить як вуглеводні, так і утворені з них сполуки з функціональними групами. В технічній літературі до ароматичних сполук або аренів, відноситься велика група сполук карбоциклічного ряду, молекули яких містять стійке циклічне угруповання (бензоліне кільце), якому притаманні особливі фізичні та хімічні властивості. До класу ароматичних вуглеводнів найпростішого типу з загальною формулою  $C_nH_{2n-6}$  (при  $n \geq 6$ ) відносяться бензол (бензен) та велика кількість його похідних, а також похідні нафталіну, антрацену і т.д.

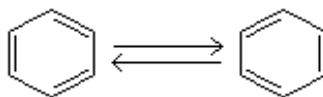
## Будова бензолу

В 1825 році Фарадей виділив із світільного газу 3 г бензолу. В 1834 році Мітчерліх отримав таку ж сполуку декарбоксілюванням бензойної кислоти, а в 1845 році Гофман виявив бензол в кам'яновугільній смолі. Властивості цього вуглеводню, які неможливо було пояснити на основі існуючих на той час теорій, отримали перше тлумачення в 1865 р., коли Кекуле запропонував зображати структуру бензолу в вигляді циклічно розташованих 6 атомів вуглецю з простими С-С та подвійними С=С зв'язками, що чергуються. Сам він писав про це: "Під час мого перебування в Генті в Бельгії я жив в моїй чудовій холостяцькій квартирі на головній вулиці. Але моя робоча кімната виходила в вузький провулок, і тому вдень в ній зовсім не було світла. Для хіміка, який проводить весь день в лабораторії, це не ставало на заваді. Одного разу я сидів і писав мій підручник, однак справа не посувалася; мої думки були зайняті іншим. Я повернув стілець до каміна і занурився в напівсон. Перед моїми очима знову пурхали атоми. Менші групи в цей раз держались скромно на задньому плані. Мій натхнений зір, загострений картинами того ж роду, що не раз повторювались, розрізняв тепер більші утворення різноманітної форми. Довгі ряди ущільнювались, рухались, змісподібно звивались і крутились. Але що це? Одна із змій вхопилась за свій власний хвіст, і картина, глузуючи, закрутилась перед моїми очима. Я прокинувся як від удару блискавки, і цього разу залишок ночі я провів, розробляючи наслідки гіпотези".

Формула Кекуле до цього часу найбільш часто вживається. Вона перебуває в відповідності з експериментальними даними про те, що всі 6 атомів вуглецю, а також всі 6 атомів водню рівноцінні (еквівалентні), завдяки чому можливе існування тільки одного продукту монозаміщення. Щоправда, ця формула передбачає можливість існування чотирьох сполук з двома заміщувачами:



В дійсності існує лише три подібних структурних ізомери. Звідси випливає, що всі зв'язки С-С повинні бути однорідними. Це привело Кекуле до необхідності висунути свою осцилярну гіпотезу (1872 р.), згідно з якою зв'язки в бензолі не фіксовані, завдяки чому проходить швидка зміна положень простих і подвійних зв'язків:

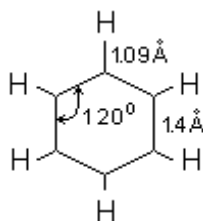


Поряд з формулою Кекуле обговорювались і інші формули бензолу:



Всі ці формули бензолу невірні; крім формули Армстронга (в ній четверта валентність кожного з атомів вуглецю спрямована в центр молекули), а також формули Тіле, які разом з осцилярною гіпотезою Кекуле найбільш близькі до сучасних уявлень.

Відповідно до сучасних уявлень молекула бензолу має будову плоского шестикутника, сторони якого рівні між собою і складають  $1.4 \text{ \AA}$ . Ця відстань є середнім значенням між величинами  $1.54 \text{ \AA}$  (довжина одинарного зв'язку) і  $1.34 \text{ \AA}$  (довжина подвійного зв'язку). Не тільки вуглецеві атоми, але й пов'язані з ними шість атомів водню лежать в одній площині. Кути, утворені зв'язками Н-С-С та С-С-С, дорівнюють  $120^\circ$ :



Атоми вуглецю в бензолі знаходяться в другому валентному стані ( $sp^2$ ). Як відомо, в цьому випадку із чотирьох орбіталей атома вуглецю гібридизованими є тільки три (одна  $2s$ - та дві  $2p$ -), а четверта  $2p$ -орбіталь перебивається з  $2p$ -орбітальми двох сусідніх вуглецевих атомів (праворуч і ліворуч). Шість делокалізованих  $\pi$ -електронів, що знаходяться на гантелеподібних орбітальях, осі яких перпендикулярні площині бензольного кільця, утворюють єдину стійку замкнуту електронну систему. Супряження  $\pi$ -електронів тут реалізовано в більшій мірі, ніж у бутадієні-1,3.

Енергія утворення молекули бензолу, розрахована виходячи з наявності трьох простих С-С зв'язків, трьох подвійних та шести зв'язків С-Н дорівнює  $3 \cdot 81 + 3 \cdot 147 + 6 \cdot 99 = 1278$  ккал/моль. Однак реальна теплота утворення бензолу дорівнює 1314 ккал/моль. Різниця між цими значеннями складає 36 ккал/моль і є енергією супряження, або енергією резонансу бензольного ядра. Саме таку кількість енергії необхідно витратити, щоб порушити супряження в бензольному ядрі - цим пояснюється його стійкість.

### Поняття “ароматичності”

Проблема ароматичності органічних сполук - одне із головних питань хімічної будови.

**Ароматичність** - це сукупність властивостей, які повинні мати органічні речовини, якщо вони є ароматичними. Бензол та його багаточисленні похідні відносяться до ароматичних сполук і проявляють особливі властивості:

1. Схильність до реакцій заміщення, а не приєднання (незважаючи на формальну ненасиченість).

2. Висока стійкість ароматичних сполук.

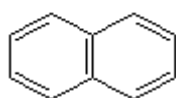
3. Делокалізація  $\pi$ -електронів в системі. Саме наявність єдиної замкнутої системи шести  $\pi$ -електронів в молекулі ароматичної сполуки - головна ознака ароматичності. Це обумовлює всі найважливіші фізичні та хімічні властивості сполук бензолу та його гомологів.

Якщо молекула має неплоску будову (некомпланарна), то в ній порушена паралельність між осями р-електронних орбіталей, а це призводить до усунення супряження. Наприклад, молекула циклооктатетраєну має неплоску будову:

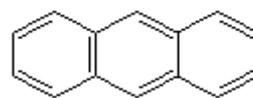


$\pi$ -електрони подвійних зв'язків в ній знаходяться в супряженні, а тому така речовина позбавлена ароматичних властивостей. В результаті циклооктатетраєн виявляє властивості ненасиченої сполуки - легко вступає в реакції приєднання, легко окислюється і т.д.

4. Підлеглисть правилу Е. Хюккеля. Ще в 1931 році Хюккель на основі квантово-механічних розрахунків сформулював правило, яке говорить, що сполука повинна виявляти ароматичні властивості, якщо в молекулі є плоске кільце з  $(4n+2)$  спорідненими електронами, де  $n$  може приймати значення 1, 2, 3..., і т.д. Відповідно до цього правила системи, що містять 6, 10, 14 і т.д. узагальнених електронів, є ароматичними. Прикладами таких вуглеводів можуть бути вже розглянутий бензол ( $n=1$ ), а також нафталін ( $n=2$ ) і антрацен ( $n=3$ )



нафталін  
( $n=2$ ;  $4 \cdot 2 + 2 = 10$ )



антрацен  
( $n=3$ ;  $4 \cdot 3 + 2 = 14$ )

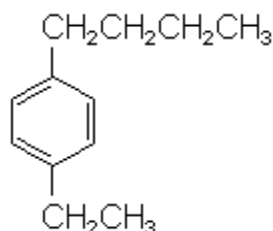
Ці сполуки, як і бензол, виявляють ароматичні властивості і вони легко вступають в реакції заміщення, стійкі до дії окислювачів і не вступають в реакції приєднання.

## Ізомерія. Номенклатура

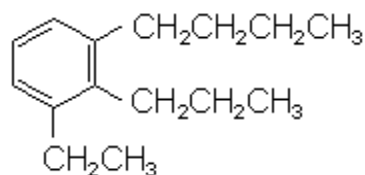
Теорія будови передбачає існування лише однієї сполуки з формулою бензолу  $C_6H_6$ , а також лише одного найближчого гомолога з формулою  $C_7H_8$  (толуол).

За номенклатурою ЮПАК всі ароматичні сполуки розглядаються як похідні бензолу (бензену). У випадку полізаміщених сполук положення заміщувачів вказують цифрою, яка ставиться перед назвою заміщувача.

При нумерації бензольного ядра використовують набір найменших локантів. Якщо існує вибір між декількома можливостями, то перший номер отримує група, що йде попереду в алфавіті. Ось два приклади:

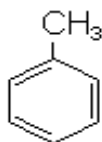
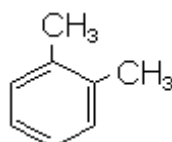
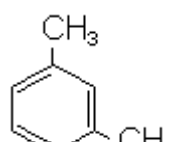
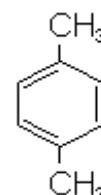


1-бутил-4-етилбензол

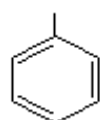


1-бутил-2-пропіл-3-етилбензол

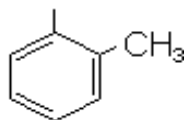
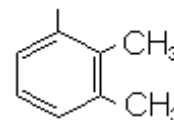
Для ізомерів положення з двома заміщувачами використовують префікси орто- (скорочено о-), мета- (м-) або пара- (п-).

толуол  
(метилбензол)о-ксилол  
(1,2- або о-  
диметилбензол)м-ксилол  
(1,3- або  
м-диметилбензол)п-ксилол  
(1,4- або  
п-диметилбензол)

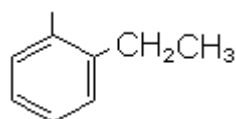
Одновалентні групи, одержані від моноциклічних ароматичних вуглеводнів, що мають вільну валентність біля одного з атомів кільця, отримують наведені нижче назви. Як і завжди, вуглецевий атом з вільною валентністю позначають номером 1.



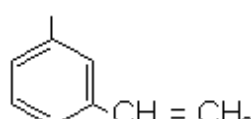
феніл

о-толіл (аналогічно м- і  
п-толіл)2,3-ксиліл (аналогічно 2,4  
та 2,5-ізомери)

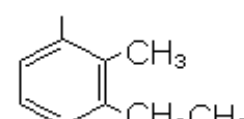
Інші радикали із вільною валентністю біля С-атома кільця називають по типу заміщених фенільних радикалів. Наприклад:



2-етилфеніл

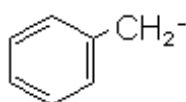


3-етенілфеніл

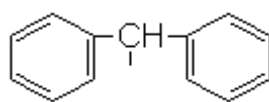


2-метил-3-етилфеніл

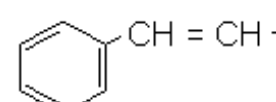
Деякі групи з вільною валентністю в боковому відгалуженні мають за правилами ЮПАК тривіальні назви:



Бензил



бензгідрил



стирил

Одновалентні залишки, утворені при відніманні одного атома водню від бензольного ядра, називають арильними залишками, скорочено їх позначають Ar. За-



лишок бензолу називається фенілом. Його не слід плутати з бензилом, який утворюється із толуолу за рахунок віднімання одного атому водню від метильної групи.

## Утворення аренів

### 1. Утворення із кам'яного вугілля.

При сухій перегонці кам'яного вугілля (при 1273-1473 К) утворюється декілька продуктів: коксовий газ, кокс, аміачна вода і кам'яновугільна смола (дьюготь).

**Коксовий газ** - суміш газоподібних продуктів, при пропусканні яких через систему поглиначів можна виділити смолу, аміак і пари легкого масла. Це масло містить близько 60% бензолу, толуол та інші вуглеводні. Зараз до 90% всього бензолу, одержують із легкого масла (решта - із кам'яновугільної смоли при її фракціонуванні). **Кокс** - тверда пориста маса. Він застосовується як відновник при утворенні металів із руд в металургійній промисловості. Кам'яновугільна смола утворюється в незначній кількості (до 3%). Із неї можна виділити близько 120 різних хімічних продуктів, наприклад, фенол, нафталін, антрацен, піридин, тіофен та багато інших. При перегонці кам'яновугільної смоли виділяють такі фракції:

**а) легке масло (при нагріванні до 443 К).** Ця фракція складається переважно із ароматичних вуглеводнів (бензолу, толуолу, ксилолів та ін.);

**б) середнє масло (443-503 К).** Містить феноли, нафталін та піридинові основи;

**в) важке масло (503-543 К).** Із цієї фракції виділяють крезולי, ксиленоли, нафталін, хінолін;

**г) антраценове масло (543-613 К).** Складається із антрацену, фенантрону та інших багатоядерних вуглеводнів.

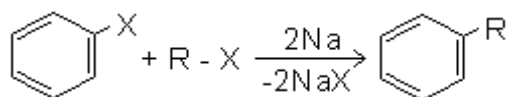
Після відгонки цих фракцій залишається тверда маса - **пек**. Цей залишок застосовується для виготовлення лаків (по дереву та металу) та як просочувальний матеріал для шпал, дерев'яних конструкцій для підземних споруд (фундаментів, паль та ін.) для збільшення їх стійкості до гниття. Застосовується як покрівельний матеріал.

### 2. Добування із нафти.

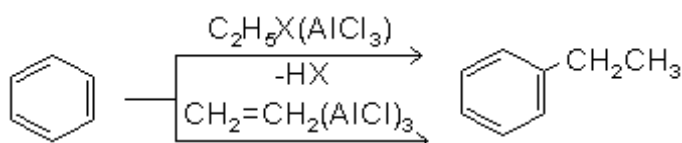
Іншим джерелом добування ароматичних вуглеводів є нафта. Деякі нафти (наприклад, уральська) містять значні кількості (до 60%) ароматичних вуглеводнів, які виділяють простою перегонкою або піролізом, а також каталітичним крекінгом.

Особливо важливе значення мають дві синтетичні реакції синтезу гомологів бензолу - реакції Вюрца-Фіттіга та Фріделя-Крафтса.

**3. Реакція Вюрца-Фіттіга (1863).** Аналогічно утворенню алканів реакцією Вюрца можливий синтез алкілбензолів взаємодією галогенопохідних аренів та галогеноалканів з натрієм, наприклад:



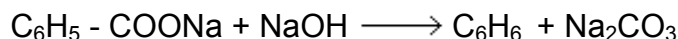
**4. Реакція Фріделя-Крафтса (1877 р.).** В присутності хлориду алюмінію ари алкілюються галогеноалканами або алкенами, наприклад:



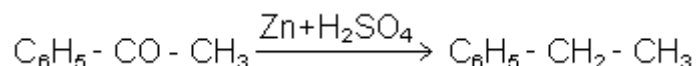
Як алкілюючі засоби придатні також спирти та їх ефіри з неорганічними та органічними кислотами. Нарівні з хлоридом алюмінію каталізаторами можуть служити і інші кислоти Льюїса, такі як хлорид заліза (III), хлорид олова (IV), фторид бору або хлорид цинку, а також протонні кислоти (фтористоводнева, сірчана або фосфорна кислоти). Реакція може проводитись як в рідкій, так і в газовій фазах. Вона має велике промислове значення і, насамперед, для виробництва етилбензолу (з бензолу та етилену) і кумолу (з бензолу і пропілену).

#### 5. Декарбоксілювання кислот.

Для отримання чистих ароматичних вуглеводнів часто користуються реакцією відщеплення CO<sub>2</sub> від ароматичних кислот при нагріванні їх солей з їдкими лугами та вапном:



**6. Відновлення похідних бензолу.** З реакцій відновлення похідних бензолу найбільший інтерес представляє відновлення жирноароматичних кетонів амальгамованим цинком і концентрованою сірчаною кислотою (відновлення за Клеменсеном):


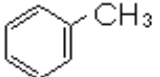
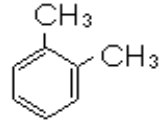
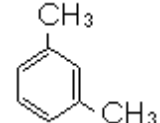
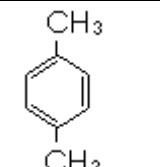


### Фізичні властивості

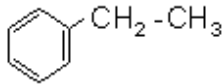
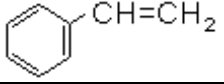
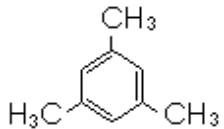
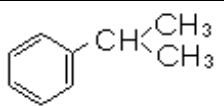
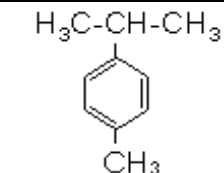
Нижчі члени гомологічного ряду бензолу частіше всього - рідини з характерним запахом. З підвищенням молекулярної маси збільшується температура кипіння, причому орто-ізомери звичайно киплять при більш високій температурі, ніж пара-ізомери (табл.6).

Таблиця 6.

Фізичні властивості деяких аренів

Назва	Структурна формула	Температура плавлення, К	Температура кипіння, К
бензол		278.5	353.1
толуол		178.0	383.6
о-ксилол(1,2-диметилбензол)		247.8	417.4
м-ксилол(1,3-диметилбензол)		225.1	412.1
п-ксилол(1,4-диметилбензол)		286.3	411.4

Продовження таблиці 6.

Назва	Структурна формула	Температура плавлення, К	Температура кипіння, К
етилбензол		178.0	409.2
стирол (вінілбензол)		-	419.0
мезитилен (1,3,5-триметилбензол)		228.3	437.7
кумол (ізопропілбензол)		177.0	425.4
п-цимол (1-ізопропіл-4-метилбензол)		205.1	450.1

Вуглеводні, до складу яких входить не більше одного бензольного кільця, як правило легші води. Ароматичні вуглеводні нерозчинні в воді, але добре розчиняються в багатьох органічних розчинниках.

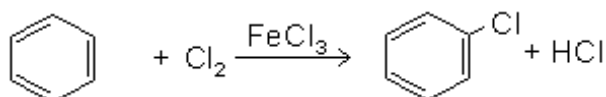
В УФ - області ароматичні вуглеводні поглинають в інтервалі 180-300 нм, а ІЧ - область характеризується такими смугами:  $3000\text{ см}^{-1}$  (валентні коливання зв'язків С-Н бензольного кільця),  $1600\text{-}1500\text{ см}^{-1}$  (скелетні коливання ароматичних С-С зв'язків).

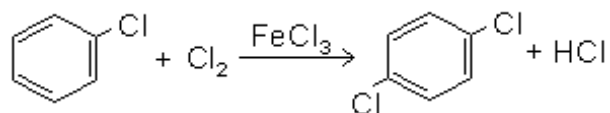
## Хімічні властивості

Хімічні властивості ароматичних вуглеводнів, а також їх похідних відрізняються рядом особливостей які об'єднуються під назвою "ароматичного характеру" цих речовин. Найбільш суттєвими рисами ароматичного характеру є особлива схильність до реакцій заміщення, а не приєднання та велика стійкість бензольного ядра. Особливо характерні для ароматичних вуглеводнів і взагалі для ароматичних сполук, реакції заміщення, що легко проходять під дією концентрованих сірчаної та азотної кислот.

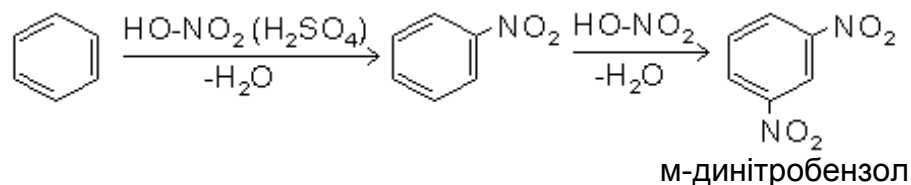
## Реакції заміщення

1. При дії на бензол хлору або броду в присутності каталізаторів, наприклад, заліза, відбувається послідовне заміщення атомів водню галогеном, причому дотримуються так званих правил орієнтації: із хлорбензолу отримують переважно пара-ізомер дихлорбензолу:

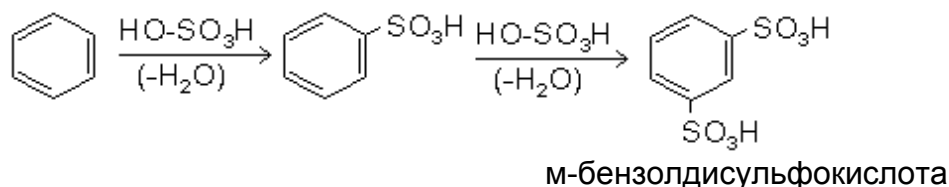




**2. При дії на бензол нітруючої суміші (суміші азотної та сірчаної кислот) відбувається заміщення водневих атомів нітрогрупою. При подальшому нітруванні також додержуються правила заміщення: із нітробензолу утворюється мета-ізомер динітробензолу:**



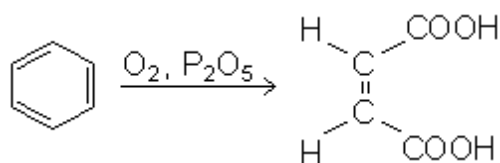
**3. При дії на бензол концентрованої сірчаної кислоти йде реакція сульфування: водневі атоми заміщуються сульфогрупою. При цьому утворюється моносульфокислота та м-дисульфокислота:**



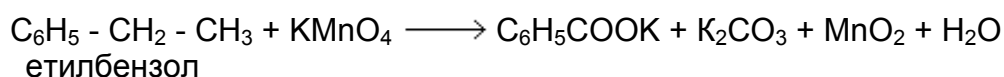
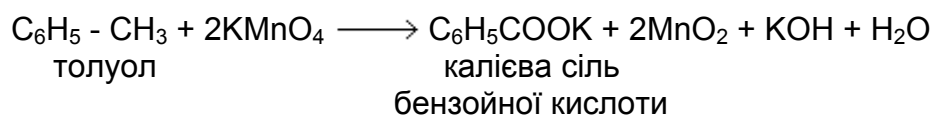
Ці три реакції відрізняють ароматичні вуглеводні від вуглеводнів інших класів.

**4. Окислення бензолу та його гомологів.** Бензольне кільце з великими труднощами підлягає дії окислювачів.

При окисленні киснем повітря в присутності каталізатора  $\text{P}_2\text{O}_5$  бензол утворює maleїнову кислоту.



Гомологи бензолу при дії звичайних окислювачів перетворюються в ароматичні кислоти. Незалежно від довжини боковий ланцюг дає карбоксильну групу. При декількох заміщувачах шляхом підбору окислювачів можна окислити послідовно більш довгий або більш короткий ланцюг, або навпаки. Ця реакція служить для розпізнання будови ароматичних вуглеводнів:



### Правила орієнтації в бензольному ядрі.

Існує великий експериментальний матеріал відносно орієнтації в бензольне кільце заміщувачів, які входять під впливом різних заміщувачів, що уже знаходяться в бензольному ядрі. Були виведені спеціальні правила орієнтації, в основу яких покладені теоретичні міркування про перерозподіл  $\pi$ -електронної густини в бензольному кільці.

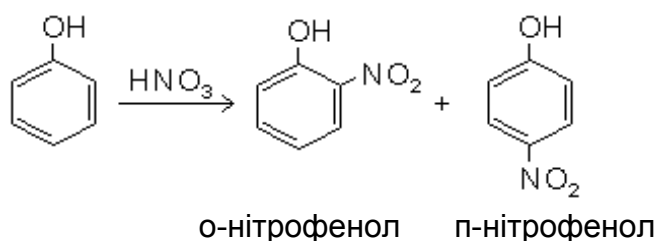
Реакційна здатність атомів водню бензольного кільця при наявності одного заміщувача визначається такими факторами: положенням та природою вже існуючого заміщувача, природою діючого другого реагенту та умовами проведення реакції. Виходячи із цього розрізняють два роди заміщувачів.

**Заміщувачі I роду** - це радикали або атоми, здатні віддавати електрони, тобто електронодонори. Їх вхід в молекулу викликає так би мовити відштовхування електронів від атому вуглецю, до якого вони приєднались, що супроводжується збільшенням електронної густини  $\delta^-$  біля атомів вуглецю бензольного кільця, що знаходяться в орто- та пара-положеннях до того вуглецю, у котрого знаходиться перший заміщувач, та зменшення її  $\delta^+$  в мета- положенні. Такі заміщувачі полегшують входження електрофільних реагентів в бензольне кільце і називаються орто- та пара-орієнтантами. При дії нуклеофільних реагентів реакція заміщення йде з труднощами, а реагент стає в мета- положення. Перерозподіл електронної густини під дією заміщувача першого роду зображається таким чином:



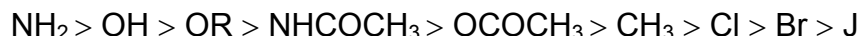
Наведемо приклад таких реакцій:

#### 1. Заміщувач I роду; реагент електрофільний; о-, п-орієнтація



**2. Заміщувач I роду; реагент нуклеофільний.** Приклади таких реакцій з безперечним механізмом невідомі.

Заміщувач I роду можна розташувати по силі їх орієнтуючої дії в такий ряд (Голлеман):



**Заміщувачі II роду** - радикали, здатні відтягувати на себе електрони, тобто приймати електрони від реагуючої з ними речовини, наприклад, бензольного кільця. Це - електроноакцептори, їх наявність в молекулі утруднює реакції з електронофільними реагентами і, навпаки, полегшує реакції з нуклеофільним. Вплив заміщувачів II роду на розподіл електронної густини виражається в тому, що, відтя-

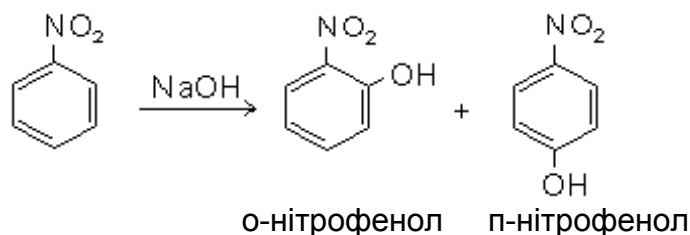
гуючи електрони на себе, вони тим самим зменшують електронну густину  $\delta^{\oplus}$  у атомів вуглецю, що знаходяться в орто- та пара-положеннях до першого і збільшують її  $\delta^{\ominus}$  в мета-вуглеців:



**1. Заміщувач II роду; реагент електрофільний. Утруднююча дія заміщувача; м-орієнтація:**



**2. Заміщувач II роду; реагент нуклеофільний; о-, п-орієнтація**



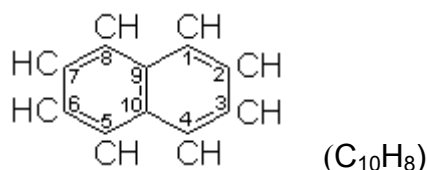
Заміщувач II роду можна розмістити по силі їх дії в такий ряд (**Голлеман**):



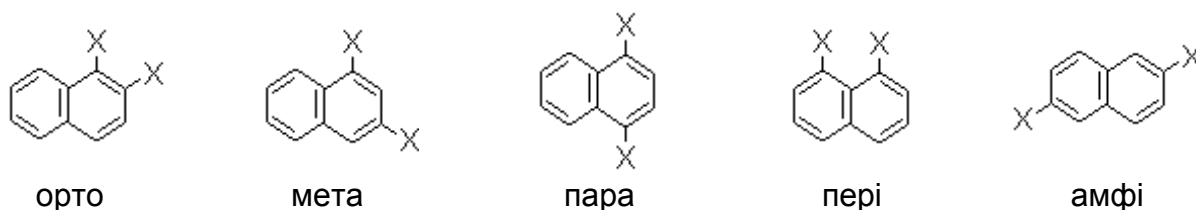
## Нафталін

Нафталін (нафтален) є основною складовою частиною кам'яновугільної смоли, яка є одним вихідним матеріалом для отримання нафталіну та його похідних. Склад нафталіну був встановлений О.А. Воскресенським (1838), а будова - Ерленмеєром (1866).

**Будова нафталіну.** Нафталін можна зобразити як два конденсованих бензольних ядра. Положення 1, 4, 5, 8 позначаються  $\alpha$ , а 2, 3, 6, 7 -  $\beta$



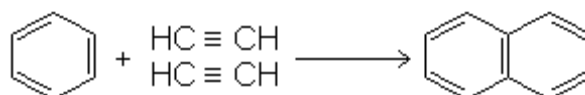
Відповідно для нафталіну можливе існування двох однозаміщених, які носять назву  $\alpha$ - та  $\beta$ -похідних. Двозаміщених нафталінів може бути 10 ізомерів. Всі вони мають назви, однак в останній час використовуються лише деякі з них:



Наявність двох бензольних ядер в нафталіні доводиться таким чином: при окисленні нафталіну хромовим ангідридом утворюється фталева кислота. Отже, одне із кілець нафталіну є бензольним.

Нафталін легко нітрується, причому окислення нітронафталіну дає 3-нітрофталеву кислоту. Це означає, що кільце, яке містить нітрогрупу є бензольним.

**Спосіб утворення.** В лабораторних умовах нафталін може бути отриманий декількома шляхами, зокрема, один з них - пропускання парів бензолу і ацетилену через розжарені залізні трубки:

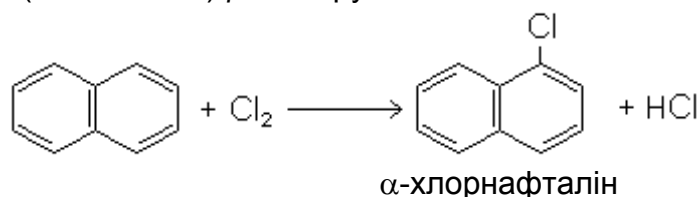


**Фізичні властивості.** Нафталін - кристалічна речовина з температурою плавлення 353 К, яка відрізняється великою леткістю.

**Хімічні властивості.** Нафталін, як і бензол, здатний вступати в реакції заміщення та приєднання.

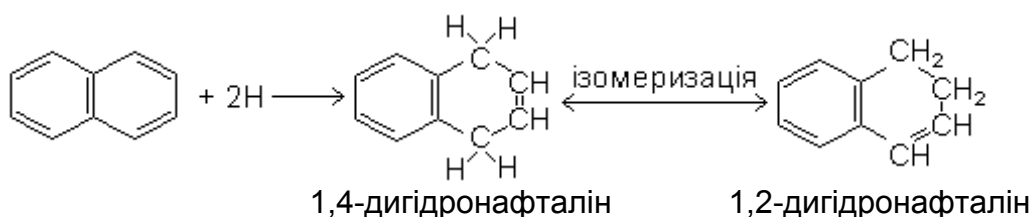
В реакції заміщення нафталін вступає легше, ніж бензол. При цьому заміщувач майже завжди стає в  $\alpha$ -положення.

При галогенуванні нафталіну утворюються  $\alpha$ -галогеннафталіни з домішкою невеликої кількості (близько 5%)  $\beta$ -ізомеру:



В присутності каталізаторів можна замінити всі 8 атомів водню на хлор.

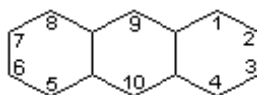
Нафталін має значно більшу "ненасиченість", ніж бензол. На відміну від бензолу він гідрується воднем в момент виділення. При гідруванні натрієм в аміловому спирті утворюється 1,4-дигідронафталін, який легко ізомеризується в 1,2-дигідронафталін:



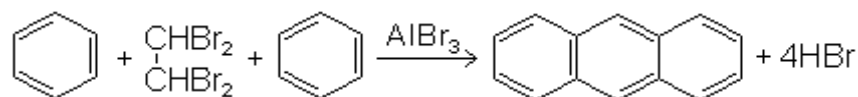
## Антрацен

Нарощуванням ще одного кільця із нафталіну може бути отримано два ізомерних вуглеводні - антрацен та фенантрен. Вони мають однаковий склад і відрізняються будовою.

В антрацені положення 1, 4, 5, 8 називають  $\alpha$ ; 2, 3, 6, 7 -  $\beta$  і 9, 10 -  $\gamma$  або  $\mu$  - мезо (середнє положення)



**Способи утворення.** Антрацен в техніці виділяється із фракції кам'яно-вугільного дьогтю, що кипить при 573-623 К, відомої як антраценове, або зелене, масло. Вміст антрацену складає 0.25-1%. Синтетично він може бути утворений реакцією Фріделя-Крафтса:

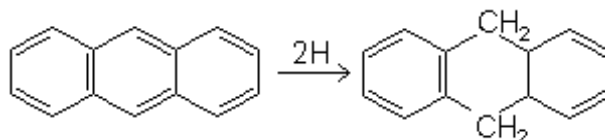


Утворення антрацену в цьому випадку йде з розривом С-С зв'язку вихідної сполуки.

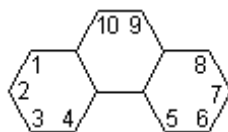
**Фізичні та хімічні властивості.** Антрацен - кристалічна речовина з температурою плавлення 486 К. Всі три кільця лежать в одній площині.

В хімічному відношенні для антрацену характерна ще більша ненасиченість, ніж для нафталіну. Найбільш активні в його молекулі мезо-положення.

Антрацен легко приєднує в 9.10 положення водень, бром, малеїновий ангідрид:



## Фенантрен



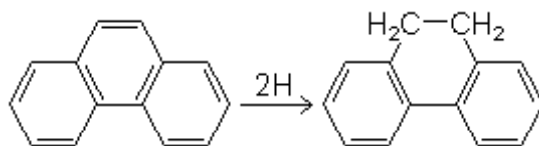
Фенантрен входить до складу кам'яновугільної смоли. Подібно антрацену, він утворюється піролізом багатьох органічних сполук, таких як ацетилен, пропан, бензол, толуол та ін.

Фенантрен краще розчиняється в спирті, бензолі, завдяки чому може бути відділений від антрацену.

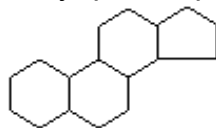
Фенантрен - кристалічна речовина з температурою плавлення 372 К. Здатний до реакцій приєднання в положення 9.10.

При гідруванні фенантрени каталітично збудженим воднем утворюється 9.10-дигідрофенантрен.



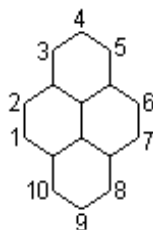


Гідроване фенантренове кільце входить до складу багатьох природних продуктів - стеринів, гормонів, алкалоїдів, смоляних кислот. Вуглецевий скелет стеринів являє собою конденсовану систему фенантренового та п'ятичленного циклів:

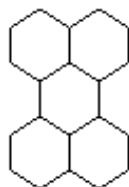


### Вуглеводні з конденсованими ядрами (за рахунок трьох і більше вуглецевих атомів)

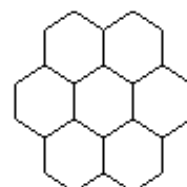
Найголовнішими представниками цієї групи вуглеводнів є пірен, перилен та коронен. Багатоядерні вуглеводні привертають до себе все більше уваги, бо вони можуть стати новою сировиною для анілінофарбової та інших галузей промисловості. З іншого боку, деякі з них проявляють канцерогенні властивості і посилено вивчаються в зв'язку з проблемами виникнення та профілактики раку.



пірен

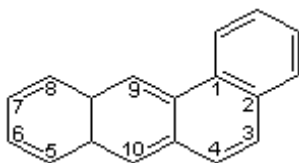


перилен

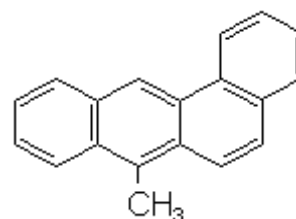


коронен

Головним представником цієї групи речовин є бензантрацен. Активний не сам бензантрацен, а його похідні, особливо заміщені в мезо-положенні. Найбільш простою із активних сполук є 10-метилбензантрацен:



бензантрацен

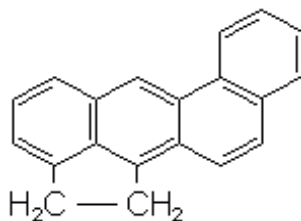


10-метилбензантрацен

Часто застосовуються такі канцерогенні речовини, як дибензантрацен і бензпірен.

Канцерогенні вуглеводні відрізняються сильно вираженим ароматичним характером, особливою схильністю до реакцій заміщення. Вони, наприклад, сполучаються з солями діазонію, тоді як для інших вуглеводнів сполучення йде тільки при наявності груп, які полегшують заміщення.

Механізм канцерогенної дії не виявлений. Великий інтерес являють собою факти, що в організмі людини є речовини, які можуть бути джерелом канцерогенних агентів. Близький до цієї групи природних сполук холантрен, що виявляє високу канцерогенну активність:



## ЦИКЛОАЛКАНИ

Багато важливих вуглеводнів мають кільця, які складаються з вуглецевих атомів, з'єднаних між собою простими зв'язками, вони відомі під назвою циклоалканів. Прості незаміщені циклоалкани загальної формули  $(\text{CH}_2)_n$  являють собою особливо важливий гомологічний ряд, в якому хімічні властивості змінюються значно різкіше, ніж для вуглеводнів з відкритим ланцюгом  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_3$ .

В дослідженні циклічних вуглеводнів відома роль російських та радянських вчених: В.В. Марковникова, Г.Г. Густавсона, М.Д. Зелінського, М.Я. Дем'янова, М.М. Кіжнера, С.С. Наметкіна, Б.О. Казанського та інших.

Важливе значення мають роботи закордонних вчених А. Байера (Німеччина), Л. Ружички (Швейцарія), К. Неніцеску (Румунія) та інших.

Кількість атомів вуглецю в циклах може бути різна - від трьох до декількох десятків (Л. Ружичка отримав кетон, який містить 34 атоми вуглецю в циклі).

Відомі насичені вуглеводні - циклоалкани (емпірична формула  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ) і ненасичені циклічні вуглеводні - циклоалкени (емпірична формула  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ ).

Насичені циклічні вуглеводні ще називаються поліметиленовими вуглеводнями (складаються із зв'язаних в кільце метиленових груп  $\text{CH}_2$ ) або нафтенами. Останню назву було присвоєно циклопарафінам з 5 й 6 вуглецевими атомами в циклі В.В. Марковниковим, який знайшов, що кавказька нафта складається саме з вуглеводнів цього типу.

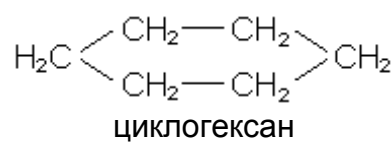
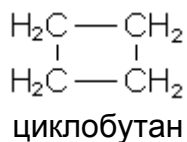
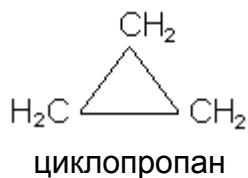
Поряд з циклопарафінами існують також циклоолефіни, циклодіолефіни, циклоацетилені і т.д. Вуглеводні з 6-членними циклами звичайно називаються гідроароматичними.

Аліциклічним вуглеводням відповідають аліциклічні галогенопохідні, спирти, карбонільні сполуки, кислоти, аміни і т.п. Між усіма цими класами існують взаємні переходи, аналогічні переходам між сполуками з відкритим ланцюгом.

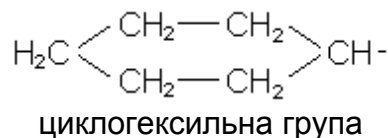
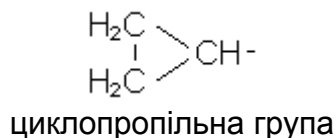
Ми, ж більш або менш детально розглядаємо тільки властивості циклопарафінів з метою виявлення їх особливостей в порівнянні з насиченими вуглеводнями жирного ряду.

## Номенклатура

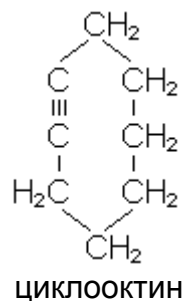
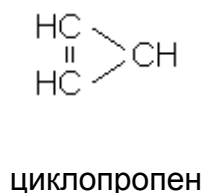
Аліциклічні вуглеводні нагадують відповідні аліфатичні в багатьох відношеннях, в тому числі і в назвах. Вони утворені від систематичних назв аліфатичних вуглеводнів з тією ж кількістю атомів вуглецю з додаванням префікса цикло-. Ось декілька прикладів:



Одновалентні групи, похідні від циклоалканів, одержують назви, в яких закінчення -ан змінені на -іл. Вуглецевий атом з вільною валентністю одержує номер 1. Наприклад:



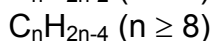
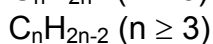
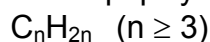
Ненасичені аліциклічні вуглеводні називають, додаючи префікс цикло- до назви відповідного алкену або алкіну. Наприклад:



Циклооктин - найменш стійкий серед циклічних вуглеводнів з потрійним зв'язком.

### Моноциклічні вуглеводні

Загальні формули



Назви

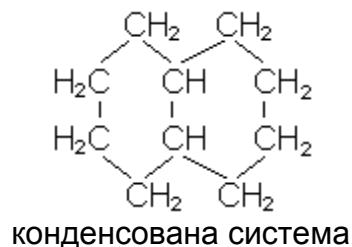
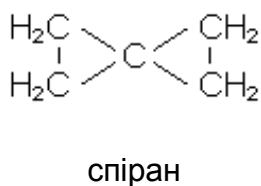
цикло . . . ан

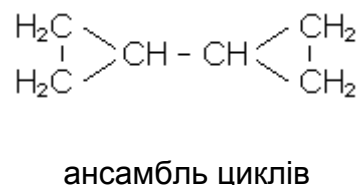
цикло . . . ен

цикло . . . ин

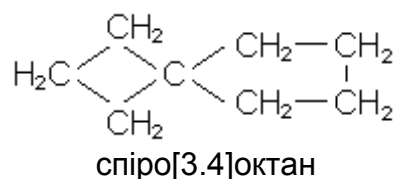
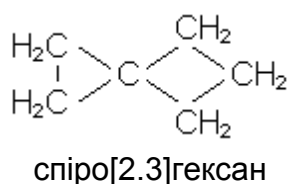
### Спіранові, конденсовані і місткові вуглеводні. Ансамблі циклів.

Коли два цикли мають один загальний атом, виникає спіранова система. Коли два цикли мають два загальних сусідніх атоми, ми маємо справу з конденсованою системою. Якщо загальними для двох кілець є несуміжні атоми, виникає місткова система. Кільця, пов'язані простим зв'язком, називаються ансамблями циклів:



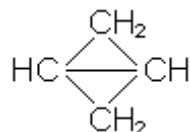


Спірани, які мають тільки два аліциклічні кільця, називають, ставлячи префікс спіро- перед назвою вуглеводню, який має відповідну кількість С-атомів. Число С-атомів, які пов'язані з спірановим атомом в кожному з кілець, вказують цифрами, які розміщують в квадратних дужках між префіксом спіро- і назвою вуглеводню. Цифри розміщують в порядку зростання і розділяють крапкою. Наприклад:



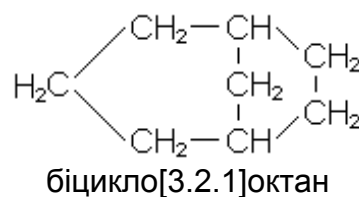
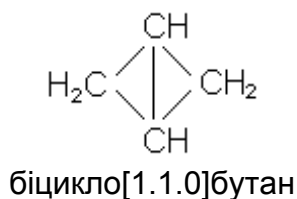
Зверніть увагу на те, що сума цифр в дужках на одиницю менша загального числа С-атомів.

Як вказувалось вище, система, в якій загальними для двох або більшого числа атомів є несуміжні атоми, називають містковими. Найпростішими системами такого типу є структури, в яких два цикли мають два загальних вуглецевих атоми, наприклад:



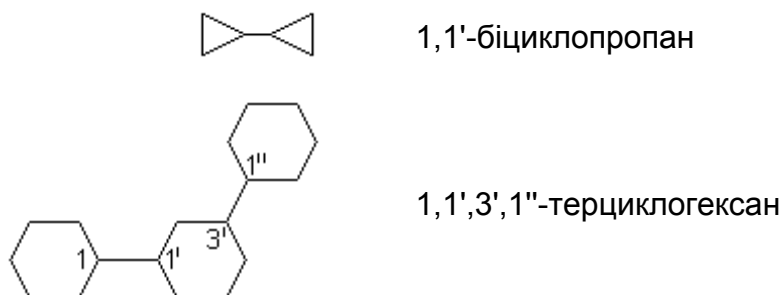
Містковими є ланцюги атомів або валентності, які з'єднують різні частини молекули. Два третинних атоми вуглецю на кінцях містка називають вузловими атомами. В наведеному вище прикладі вузловими є дві СН-групи. Містковими є дві метиленові групи й зв'язок між вузловими атомами. Цей зв'язок безпосередньо зв'язує вузлові атоми, але на шляху через два інших містки ці атоми не є сусідніми.

Насичені місткові карбоциклічні сполуки, що складаються тільки з двох циклів, називають так як і алкани з тією ж загальною кількістю С-атомів, додаючи префікс біцикло-. Кількість С-атомів в кожному з трьох містків вказують в квадратних дужках між префіксом біцикло- і назвою вуглеводню. Цифри розміщують в порядку зменшення і відокремлюють одну від другої крапками. Прикладами можуть бути:



Зверніть увагу на те, що сума цифр в дужках на два менша, ніж загальна кількість атомів вуглецю, вказана в назві біциклічної структури.

Системи (ансамблі) з трьох й більшої кількості циклів називають за допомогою того ж префікса бі-, який поміщають перед назвою даного вуглеводню:



**Спіранові вуглеводні.** Загальна назва: спіро [ ] . . .

**Місткові вуглеводні.** Загальна назва: біцикло [ ] . . .

**Ансамблі циклів.** Загальна назва: бі-, тер-, кватер- й т.д.

За пропозицією Брауна, Ілієла і Прелога в залежності від розміру циклу циклоалкани підрозділяються таким чином:

малі цикли - 3- й 4-членні;

нормальні цикли - від 5 до 7-членних;

середні цикли - від 8 до 11-членних;

великі (макро-) цикли - від 12 й більше циклів.

В основі цієї класифікації, яка спочатку здається довільною, лежить залежність між розміром кільця й існуючими в ньому напруженнями, які впливають на стабільність.

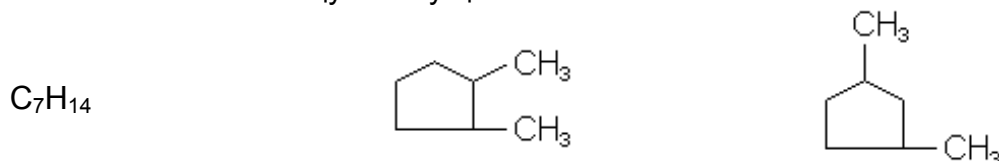
## Ізомерія

В ряду циклоалканів є такі види ізомерії:

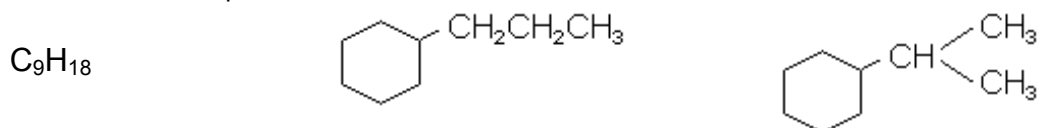
1. Ізомерія за величиною циклу:



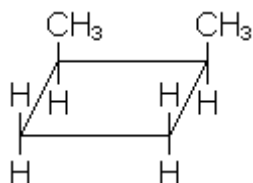
2. Ізомерія за положенням заміщувачів у циклі:



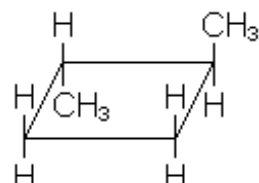
3. Ізомерія в бокових ланцюгах:



4. В зв'язку з тим, що в циклах вільне обертання навколо простих зв'язків С-С неможливе, при наявності різних заміщувачів у різних атомів вуглецю циклу можливе існування цис-транс-ізомерів:



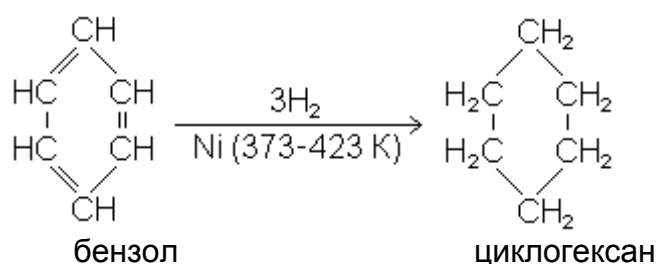
цис-1,2-диметилциклобутан



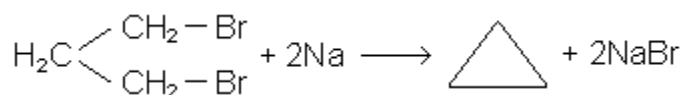
транс-1,2-диметилциклобутан

## Способи утворення

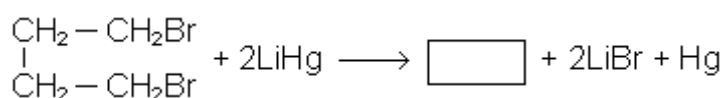
1. Вуглеводні з чотирьох (і більше) членними циклами можуть бути утво-рені гідруванням ненасичених вуглеводнів з тією ж кількістю атомів в циклі. Особливо велике значення має цей метод в синтезі циклогексану і його гомологів: вихідними речовинами в більшості є ароматичні вуглеводні:



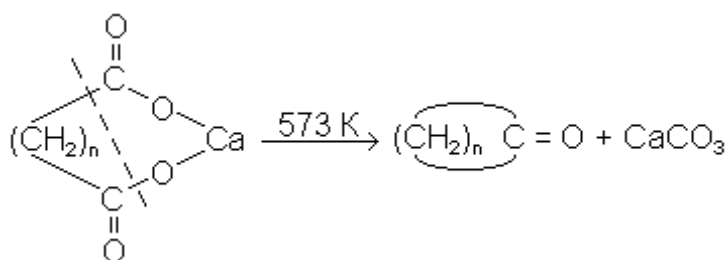
2. Внутрішньомолекулярна реакція Вюрца дозволяє отримувати трьох-, чотирьох- і п'ятичленні цикли:



Для отримання чотирьох- і п'ятичленних циклів реакцію можна проводити з амальгамою літію:



3. Піроліз кальцієвих або торієвих солей двоосновних кислот є загальним методом синтезу циклів, які мають п'ять або більше атомів вуглецю (цикли з кількістю атомів більше семи утворюються з низькими виходами):

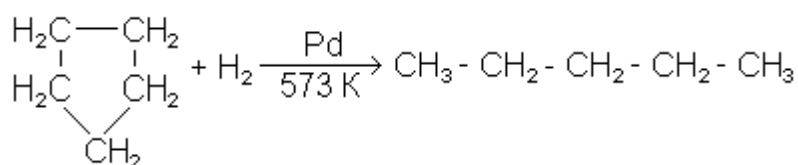
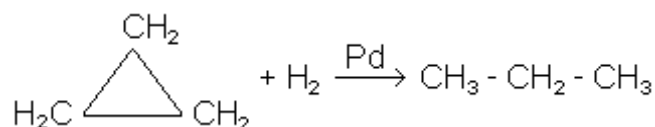


Отриманий за цією реакцією кетон може бути відновлений у відповідний вуглеводень.

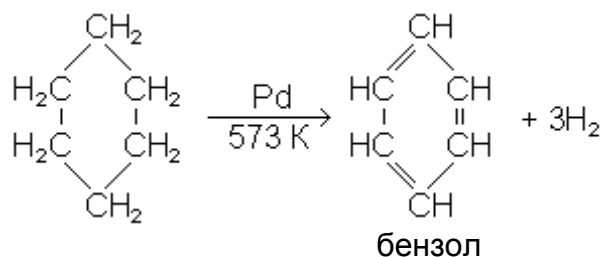
## Хімічні властивості

Різні циклопарафіни дуже відрізняються між собою за стійкістю циклу. Найменш стійкі трьохчленні і найбільш стійкі п'яти- і шестичленні цикли. Останні не розриваються при дії на холоді перманганату калію, озону, бромю, бромистого водню.

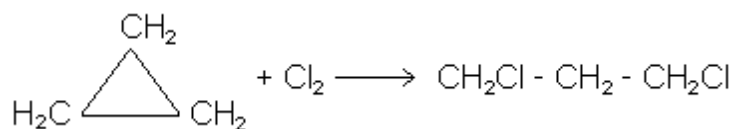
**1. Гідрування.** При каталітичному гідруванні трьох-, чотирьох- й п'ятичленні цикли розриваються з утворенням парафінових вуглеводнів. Особливо легко іде ця реакція у випадку циклопропану і його гомологів. П'ятичленний цикл розривається тільки в процесі гідрування при високих температурах:



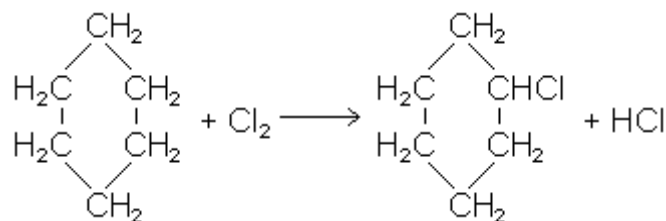
Сполуки з шестичленними циклами при нагріванні з каталізаторами гідрування дегідруються й перетворюються в ароматичні:



**2. Галогенування.** Реакція циклопарафінів з галогенами іде в різних напрямках в залежності від величини циклів. Трьохчленний цикл при дії галогенів розривається:

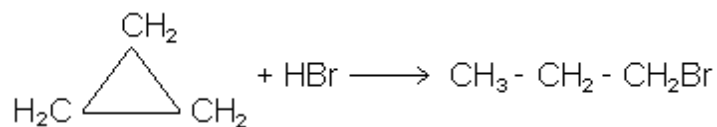


Циклопарафіни з п'яти- і шестичленними циклами вступають в характерні для парафінів реакції заміщення:



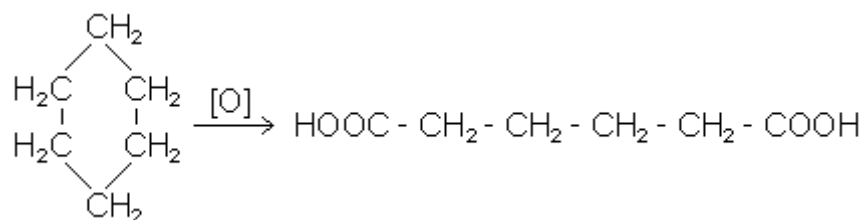
Циклобутани реагують в обох напрямках.

**3. Дія галогеноводнів.** Циклопропан і його гомологи реагують з галогеноводнями з розривом циклу:

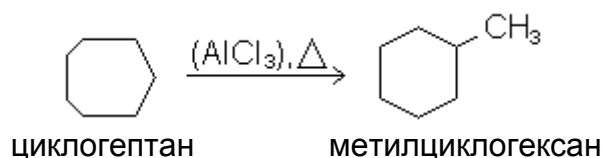
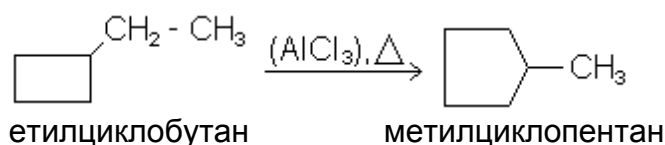


Циклопарафіни з великою кількістю вуглеводневих атомів в циклі з галогеноводнями не реагують.

**4. Окислення.** При дії сильних окислювачів циклопарафіни з розривом циклу утворюють двоосновні кислоти з тією ж кількістю вуглецевих атомів. Цим вони відрізняються від ізомерних олефінів, які окислюються з утворенням кислот або карбонільних сполук, з меншою кількістю вуглецевих атомів:



**5. Перегрупування зі зменшенням або збільшенням розміру циклу** є характерними для циклоалканів і перш за все для їх різноманітних похідних. Так, при нагріванні етилциклобутану з хлоридом алюмінію утворюються метилциклопентан, а циклогептан в подібних умовах перетворюється в метилциклогексан:



В ряді циклоалканів з середніми циклами через наявність у них незв'язаних трансанулярних взаємодій часто спостерігаються трансанулярні реакції.

## ДІЕНОВІ ВУГЛЕВОДНІ (АЛКАДІЄНИ)

Існують ненасичені вуглеводні і багато інших органічних сполук, які містять в молекулі два і більше подвійних зв'язків.

Сполуки такого типу підрозділяються за кількістю подвійних зв'язків і за їх взаємним розташуванням у молекулі. За кількістю подвійних зв'язків розрізняють ненасичені вуглеводні з двома подвійними зв'язками (алкадієни) і більшою кількістю подвійних зв'язків (алкаполієни або полієни).

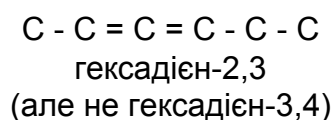
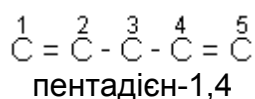
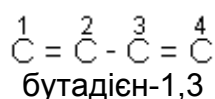
За взаємним розташуванням зв'язків в молекулі розрізняють:



- а) сполуки, у яких два подвійних зв'язки знаходяться біля одного атома вуглецю - кумульовані зв'язки  $C = C = C$ ;
- б) сполуки, з подвійними зв'язками, які відділені в молекулі двома або більшою кількістю простих зв'язків - ізольовані зв'язки  $-C - C = C - C - C - C = C -$ ;
- в) сполуки з подвійними зв'язками, які чергуються з простими зв'язками, - супряжені або кон'юговані зв'язки  $-C = C - C = C - C = C - C -$ .

## Номенклатура й ізомерія

Вуглеводні, які містять декілька подвійних зв'язків, мають назви: алкадієни, алкатрієни, алкатетраєни і т.д. Частки ди-, три-, тетра- і т.д. вказують число подвійних зв'язків. Положення кожного із них вказують меншим номером з двох С-атомів, зв'язаних подвійним зв'язком. Ланцюг нумерують так, щоб подвійні зв'язки були позначені найменшими цифрами, наприклад:

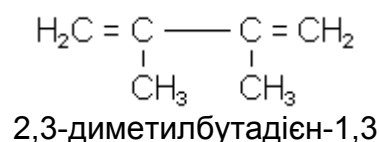
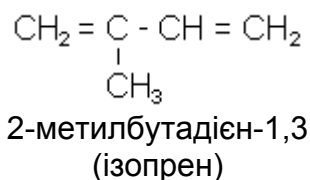
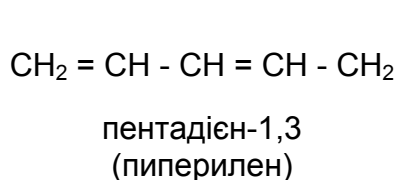


Ізомерія алкадієнів і полієнів залежить від будови вуглеводневого ланцюга і від розташування подвійних зв'язків.

У алкадієнів виявляється особливий вид ізомерії, який називається цис-, транс-ізомерією.

Сполуки з супряженими (або кон'югованими) зв'язками дуже поширені в природі і мають важливе значення в процесах життєдіяльності рослин і тварин.

Найпростішим вуглеводнем з супряженими подвійними зв'язками є бутан, який можна назвати дивінілом, бутадієн-1,3  $CH_2 = CH - CH = CH_2$ . Його гомологи:



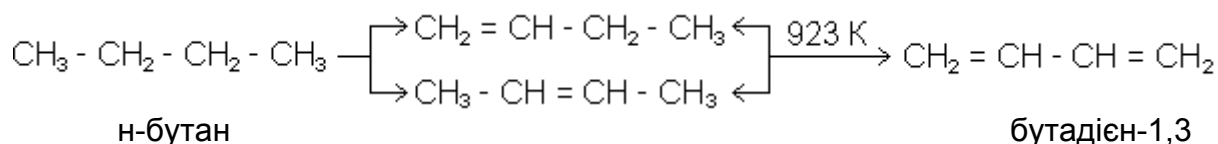
У рослинах і тваринах розповсюджені досить складні вуглеводні полієнової будови, які мають склад  $C_{40}H_{56}$ . Прикладом може бути лікопін, який складається з 8 залишків ізопрену, має 13 подвійних в основному супряжених зв'язків. Лікопін-вуглеводень жовто-червоного кольору, який входить до складу пігментів, що визначають забарвлення помідорів, шипшини і плодів інших рослин.

## Отримання дієнових вуглеводнів

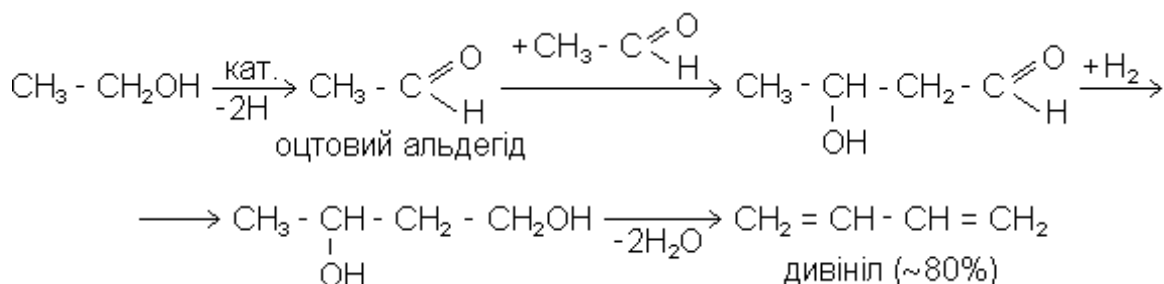
Розглянемо деякі способи отримання найбільш важливих представників дієнових вуглеводнів - похідних алкадієнів-1,3.

**1. Дивініл і ізопрен можуть бути вилучені із продуктів піролізу нафти.**

**2. Основний промисловий спосіб синтезу бутадієну-1,3 (дивінілу)** полягає в дегідруванні н-бутану або н-бутилену над хромоалюмінієвим (оксид хрому на оксиді алюмінію) каталізатором:



**3. Вперше в СРСР дивініл був отриманий методом каталітичного перетворення етилового спирту за С.В. Лебедєвим (1931).** Цей метод потім було покладено в основу промислового синтезу дивінілу. Процес протікає із застосуванням дегідратуюче-дегідруючих каталізаторів (MnO - ZnO) при 723 K:



### Фізичні властивості

Бутадиєн в звичайних умовах являє собою газ, а його гомологи є рідинами. Характер зміни фізичних властивостей в гомологічному ряді і загальні закономірності, відмічені для алкенів, зберігають своє значення і для дієнових і полієнових вуглеводнів.

Таблиця 7.

Фізичні властивості дієнових вуглеводнів

Назва	Формула	Температура, K		Густина $d_4^{20}$
		плавлення	кипіння	
Дивініл (бутадиєн-1,3)	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	164.1	268.5	0.627
Піперилєн (пентадиєн - 1,3)	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	185.5	315	0.673
Ізопрєн (2-метилбутадиєн-1,3)	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$	127.1	307.1	0.681
Діізопрєніл (2,3- диметилбутадиєн-1,3)	$\text{H}_2\text{C} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$	196.9	342.6	0.745 (при 273 K)
Дивінілметан (пен- тадиєн-1,4)	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$	124.7	299.9	0.661

### Будова вуглеводнів з супряженими подвійними зв'язками

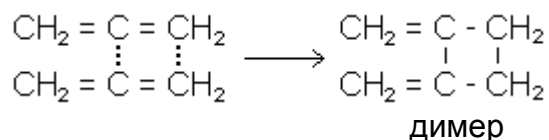
Супряжені дієнові вуглеводні привертали увагу дослідників незвичайними хімічними властивостями, які різко відрізняються від вуглеводнів з ізольованими подвійними зв'язками.



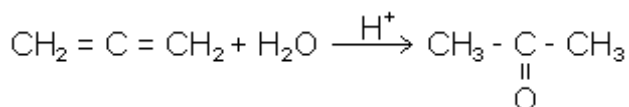
перерозподіл електричної густини і поляризацію молекули, а взаємодія вільних радикалів приводить до радикалізації супряжених дієнових вуглеводнів.

### Хімічні властивості

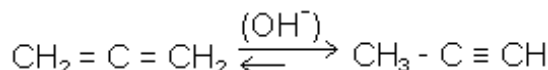
Алени не відрізняються скільки-небудь помітно за реакціями від олефінів за винятком полімерізації при нагріванні до 423 К. При цьому алєн утворює димери, тримери і тетрамери з чотирьохчленим циклом (С.В. Лебедєв):



При гідратації в кислому середовищі алєн дає ацетон:

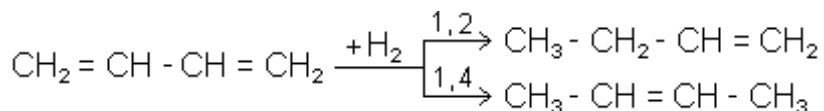


В присутності основних каталізаторів багато алєнів в результаті перегрупування перетворюються в алкіни

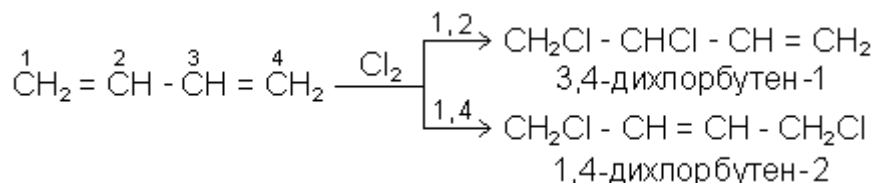


Дієни-1,3 значно реакційноздатніші вуглеводнів з ізольованими зв'язками в реакціях полярного і радикального приєднання, вони також особливо легко полімеризуються. Характерно, що при цьому поряд із 1,2-приєднанням спостерігається також і 1,4-приєднання.

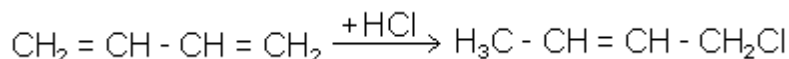
**1. Каталітично збуджений водень приєднується в 1,2 і 1,4-положення:**



**2. Галогени також здатні приєднуватися до супряжених систем в 1,2 і 1,4-положення**, причому кількість 1,4-продукту залежить від будови дієнового вуглеводню, природи галогену і умов реакції. Вихід 1,4-продукту зростає при підвищенні температури (до визначеної межі) і при переході від хлору і йоду:



**3. Хлористий водень на 4/5 приєднується в 1,4-положення і лише на 1/5 в положення 1,2:**





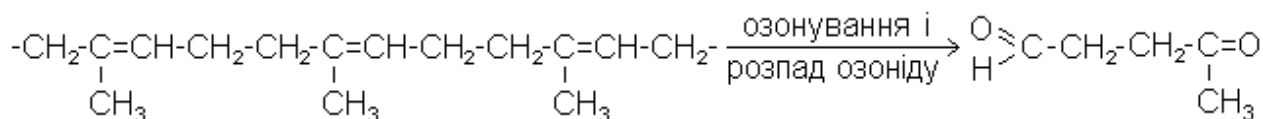
Промисловість особливо цікавить ланцюгова полімеризація дієнових вуглеводнів під впливом каталізаторів або ініціаторів. В ролі каталізаторів використовуються лужні метали, металоорганічні сполуки, а в ролі ініціаторів - органічні та неорганічні пероксиди.

## Поняття про будову природного каучуку

Натуральний каучук добувається із соку деяких рослин. Каучуконосні рослини - гевея, гваюла, кок-сагиз, тау-сагиз, звичайна кульбаба. При коагуляції молочного соку перерахованих рослин виділяється каучук. Промислове значення має в теперішній час отримання натурального каучуку тільки на основі культивованих плантацій тропічного дерева гевеї.

За хімічним складом натуральний каучук являє собою стереорегулярний цис-полімер ізопрену. Транс-полімер ізопрену також зустрічається в природі у вигляді гутаперчі.

Будову каучуку було доведено методом озонування (Гаррієс), причому був отриманий левуліновий альдегід:



Натуральний каучук мають небагато країн. Інші країни або купують натуральний каучук, або замінюють його синтетичним. Піонером в організації великого промислового виробництва синтетичного каучуку був Радянський Союз.

У наш час в практиці використовують синтетичний каучук, отриманий із дивінілу, хлоропрену і інших мономерів.

**Дивінілові каучуки (бутадієнові каучуки) -  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$**  - отримують полімеризацією бутадієну на каталізаторі Ціглера-Натта в розчині. Не пластикується. Вулканізується сіркою. Гуми зносо- і морозостійкі. Використовується (звичайно в суміші з іншими синтетичними або натуральним каучуками) в промисловості шин, гумо-технічних виробів (ГТВ), для ізоляції кабелів.

**Хлоропренові каучуки (наїрит, неопрен) -  $\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})=\text{CHCH}_2$**  - одержують емульсійною полімеризацією хлоропрену. Вулканізується оксидами металів (ZnO, MgO і інші). Гуми, масло-, бензо-, озono-, тепло-, зносостійкі, негорючі, стійкі до дії лугів, розбавлених кислот. Використовуються в виробництві ГТВ, клеїв, для ізоляції проводів і кабелів, футеровки хімічної апаратури і валів. Використовується також в вигляді латексу.

Каучук - пластичний матеріал. Для того щоб додати йому міцності, зносостійкості, еластичності, стійкості до зміни температури, дії розчинників і хімічних реагентів, його піддають вулканізації.

**Вулканізація**, перетворення каучуку в гуму. При вулканізації лінійні макромолекули каучука взаємодіють з вулканізуючим агентом, головним чином - сіркою, утворює трьохмірну ("зшити") вулканізовану сітку. В результаті вулканізації різко підвищуються міцність, еластичність, тепло- і морозостійкість каучуку, знижується його розчинність в органічних розчинниках. Суміш, що вулканізується, містить прискорювачі, активатори вулканізації, а також інші необхідні інгредієнти, наприклад, наповнювачі, пластифікатори. Вулканізацію здійснюють звичайно при 413-453 K в спеціальних апаратах - вулканізаторах.

## ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ

Галогенопохідними вуглеводнів називаються продукти заміщення одного або декількох атомів водню в молекулі вуглеводню на галогени.

Органічні сполуки можуть містити в собі атоми будь-якого галогену (фтору, хлору, бром, йоду) в різних кількості і сполуках. Загальна формула галогенопохідних може бути зображена так:



де G - атом галогену. Галогенопохідні входять до складу будь-якого класу органічних сполук.

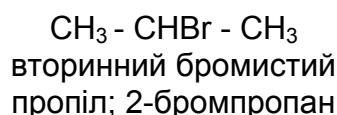
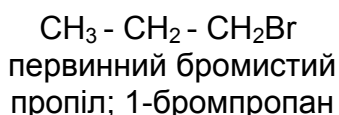
### Класифікація

В зв'язку з великою кількістю органічних сполук, що містять галогени, їх класифікують таким чином:

1. За характером органічного радикала R: галогенопохідні вуглеводнів; галогенопохідні, які містять в молекулі інші функціональні групи, тобто сполуки зі змішаними функціями;
2. За галогенами: фтор-, хлор-, бром- та йодпохідні;
3. За кількістю атомів галогену в молекулі: моногалогенопохідні; дигалогенопохідні; полігалогенопохідні.

### Ізомерія

Вона залежить від двох факторів: від будови вуглецевого ланцюга та від положення в ньому галогену. Тому число ізомерів в них набагато більше, ніж у відповідних їм вуглеводнів. Наприклад, ізомерія галогенопохідних починається з третього члена гомологічного ряду - пропану (у парафінів, як відомо, з бутану). При заміщенні в ньому атома водню на галоген, отримуємо два ізомерних галогенопохідних:



### Номенклатура

Назви моногалогенопохідних часто отримують від назв відповідних одновалентних радикалів (алкілів)  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , додаючи до назви радикала слова: хлористий, бромистий і т.д. Так,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  називається хлористим метилом,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  - йодистим етилом.

Назви простих двовалентних радикалів, які утворюються відщепленням двох атомів водню від двох сусідніх атомів вуглецю, звичайно отримують від назв відповідних алканів, додаючи до них закінчення -ен:



Назви радикалів, які утворюються відщепленням двох атомів водню від крайнього атома вуглецю, мають закінчення -іден:

$\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$   
хлористий етиліден

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHI}_2$   
йодистий пропіліден

Вуглеводневий радикал дигалогенопохідних, в яких атоми галогену знаходяться біля двох крайніх атомів вуглецю, складається з ряду залишків  $-\text{CH}_2-$  або метиленів, відповідно утворюються і їх назви:

$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$   
хлористий триметилен

$\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$   
бромистий пентаметилен

Галогенопохідні, в яких всі атоми водню, що входять до складу молекули, заміщені на галогени, називаються пергалогенопохідними:

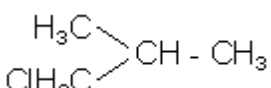
$\text{CF}_3\text{CF}_3$   
перфторетан

$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$   
перфторетилен

Номенклатура ЮПАК утворює назви галогенопохідних сполук від назв вуглеводнів, причому попереду ставиться назва галогену і цифра, що позначає, при якому атомі вуглецю від початку ланцюга знаходиться галоген:

$\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_3$   
2-хлорпропан

$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$   
4-бромбутен-1

  
1-хлор-2-метилпропан

Ди- та полігалогенопохідні називаються за тими ж правилами, що і моногалогенопохідні:

$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$   
1,2-дихлоретан

$\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$   
1,1-дихлоретан

Фторованим вуглеводням при найменуванні дають шифри для того, щоб уникнути помилок, які могли б виникнути при використанні нефахівцями систематичних назв. Шифр складається з трьох цифр: якщо перша з них - нуль, тоді вона опускається. Цифри мають такі значення:

перша - на одиницю менше числа атомів вуглецю (нуль опускається);

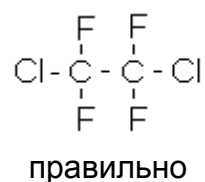
друга - на одиницю більше числа водневих атомів;

третья - число атомів фтору.

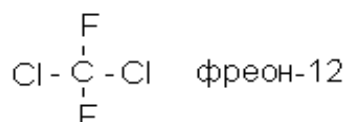
Решта атомів - це атоми хлору, необхідні для створення насиченої молекули.

Розглянемо, як за допомогою цих правил розшифрувати назву фреону-114. Перша цифра показує, що існує два атоми вуглецю. Друга показує, що атомів водню немає, а третя показує наявність чотирьох атомів фтору. Останні два атоми - хлор. На закінчення треба знати, що атоми фтору розподіляються в фреонах по можливості симетрично, тому фреон-114 може мати із двох формул тільки одну:



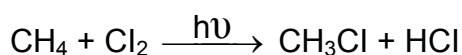


Розглянемо також фреон-12. Відсутній нуль показує на те, що в сполуці один атом вуглецю, цифра 1 показує на відсутність водню, цифра 2 - на наявність двох атомів фтору. Доповнюючи формулу атомами хлору, отримуємо:



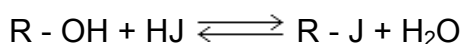
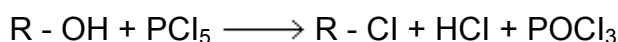
## Способи утворення

### 1. Реакція металепсії (дія на насичені вуглеводні галогеном та світлом):

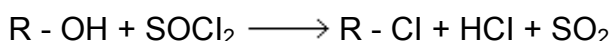


Заміщення може йти і далі з утворенням полігалогідних сполук. Із галогенів енергійніше за інших діє фтор, однак, ця реакція проходить досить бурхливо і часто супроводжується вибухами і обвуглюванням речовини, тому цей спосіб застосовується для препаративних цілей тільки в особливих, ретельно розроблених умовах. Вельми енергійно діє хлор, менш енергійно - бром і йод.

### 2. Синтез із спиртів. Заміщення гідроксилу в спиртах на галоген:

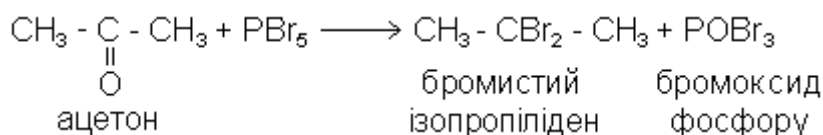
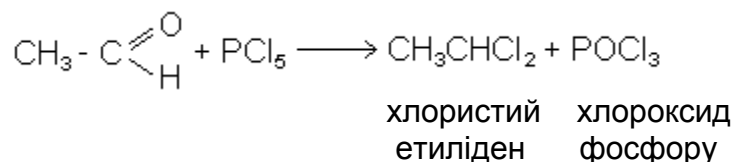


Остання реакція - оборотна. Щоб змістити рівновагу праворуч, використовують концентровані кислоти і насичують спирт газоподібними галогеноводнями. Добрі результати отримують, діючи на спирти хлористим тіонілом  $\text{SOCl}_2$ :

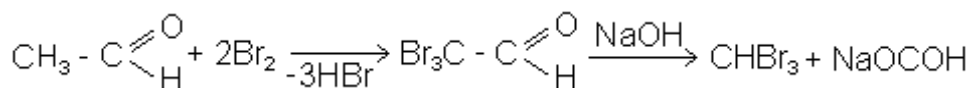


В цьому випадку всі побічні речовини являють собою газоподібні сполуки, добре розчинні у воді і тому легко відділяються від утвореного галогеналкілу.

### 3. Синтез із альдегідів і кетонів. Це загальний метод синтезу дигалогенопохідних з двома атомами галогену біля одного атома вуглецю:

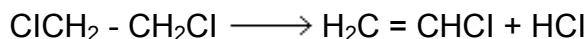


Дією відповідного галогену в лужному розчині на ацетальдегід отримують галогенформи ( $\text{CHCl}_3$  - хлороформ,  $\text{CHBr}_3$  - бромформ,  $\text{CHI}_3$  - йодоформ):



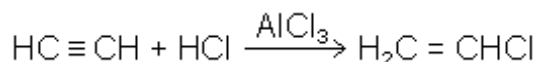
#### 4. Утворення ненасичених галогенопохідних вуглеводнів:

а) Крекінгом дихлоретану (каталізатор  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):

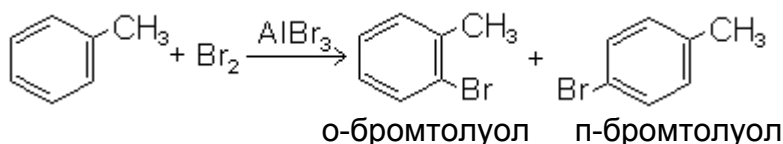


б) приєднанням хлористого водню до ацетилену.

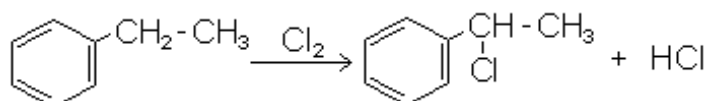
Спосіб використовується в країнах, бідних нафтою, для яких етилен, відповідно, менш доступний:



**5. Синтез ароматичних галогенопохідних.** В алкілбензолах в залежності від умов реакцій заміщення водню галогеном може відбуватись як в ядрі, так і в боковому ланцюгу. Розглянемо галогенування толуолу. При дії на нього бром у присутності каталізаторів (Fe, Al та ін.) при низьких температурах бромовання йде переважно в ядро:



Якщо процес проводити при відсутності каталізаторів при температурах вище 373 К, при опромінуванні УФ-світлом або в присутності пероксидів, то галоген направляється завжди в  $\alpha$ -положення бокового ланцюга:



### Фізичні властивості

Нижчі алкілгалогеніди - газоподібні речовини, середні - рідини, вищі - тверді тіла. Розглядаючи температури кипіння деяких галогеналкілів (табл. 8), що відносяться до нормальних первинних сполук, легко помітити, що у йодзаміщених сполук температура кипіння вища, ніж у відповідних бромзаміщених і хлорзаміщених.

Таблиця 8.

**Фізичні властивості галогенопохідних**

Галогенопохідне X - галоген	Т кип., К			
	F	Cl	Br	J
$\text{CH}_3\text{X}$	194	249	277	315
$\text{CH}_2\text{X}_2$	221	315	371	453
$\text{CHX}_3$	191	334	423	483
$\text{CX}_4$	145	350	463	473

Цікаво відзначити, що найбільш важка рідина з відомих органічних сполук - представник галогенопохідних - йодистий метил.

## Природа зв'язку вуглець-галоген

В насичених вуглеводнях, наприклад, в етані електронна пара, що зв'язує два атоми вуглецю і утворює ковалентний зв'язок, розташована симетрично між ними. В насичених галогенопохідних атоми вуглецю і галогену також поєднані ковалентним зв'язком. Однак внаслідок більшої спорідненості до електрона галогену, ніж вуглецю, електронна пара, що утворює зв'язок, зміщується частково до галогену. В результаті такого зміщення біля атома вуглецю електронна густина зменшується, а біля атома галогену - підвищується, тобто відбувається поляризація ковалентного зв'язку. Треба відзначити, що електронна пара зміщується тільки в межах даного зв'язку, що позначається стрілкою в напрямку атома, до якого проходить зміщення.

Поляризований ковалентний зв'язок займає проміжне положення між ковалентним та іонним зв'язком. Поляризація зв'язку вуглець-галоген викликає поляризацію сусідніх зв'язків вуглець-вуглець та вуглець-водень. Ця поляризація передається по ланцюгу атомів і згасає в міру віддалення від атома, що викликає поляризацію. Розглянутий вид взаємного впливу атомів називається індукційним ефектом і позначається буквою I. Зміщення електронної хмари від вуглецю до заміщувача прийнято вважати негативним індукційним ефектом (-I), а зворотне зміщення (яке також може мати місце) - позитивним індукційним ефектом (+I).

## Хімічні властивості

Галоїдні алкіли є одними з найбільш реакційноздатних органічних сполук, тому ними користуються в лабораторіях і в техніці для великої кількості синтезів. Більша частина реакцій галоїдних алкілів полягає в обміні атомів галогену на різноманітні радикали, причому частіше всього атом галогену з'єднується з атомом металу або з атомом водню, а алкіл - з другою частиною молекули реагенту.

**1. Відновлення.** Галогенопохідні відновлюються в парафінові вуглеводні:

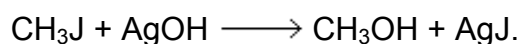
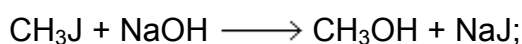


**2. Гідроліз.** Дією води на галогеналкіли утворюються спирти:



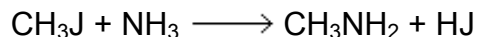
Як було сказано раніше, ця реакція оборотна, тобто може проходити лише до досягнення рівноваги. Для того, щоб реакція йшла в сторону утворення спирту, необхідно брати велику кількість води і виводити утворену галогеноводневу кислоту, додаючи луг, соду або вологий оксид срібла.

Реакції з їдким лугом або вологим оксидом срібла можна зобразити як реакції обміну:

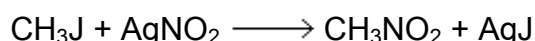


Монофтористі алкіли легко гідролізуються не тільки лугами, але й кислотами, причому нарівні з гідролізом йде частково і відщеплення фтористого водню. Від вторинних та третинних фтористих алкілів фтороводень відщеплюється легше, ніж від первинних.

**3. Дія аміаку (аміноліз).** Дією аміаку можна утворити аміни:



**4. Дія азотистокиислового срібла.** При нагріванні з азотистокислим сріблом утворюються нітросполуки:



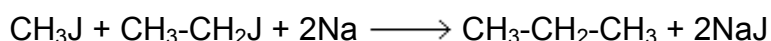
**5. Дія ціанідів.** З ціанідами металів утворюються органічні ціаністі сполуки - нітрили та ізонітрили:



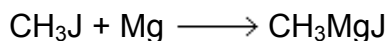
**6. Утворення складних ефірів.** З срібними або іншими солями кислот утворюються складні ефіри:



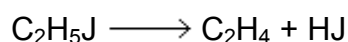
**7. Дія натрію.** Дією натрію утворюються парафінові вуглеводні з більшим числом атомів вуглецю (**реакція Вюрца**):



**8. Дія магнію.** При дії магнію в присутності безводного діетилового ефіру утворюються розчини, що містять змішані магнійорганічні сполуки (**реактиви Гриньяра**):



**9. Відщеплення галогеноводнів.** При дії концентрованих розчинів їдких лугів від молекули галогеналкілу (за винятком галогенметилів) може відщеплюватись молекула галогеноводню, причому утворюються етиленові вуглеводні:



## КИСЕНЬВМІСНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

### СПИРТИ

Досі ми вивчали органічні речовини, утворені двома елементами - вуглецем і воднем. Відомо багато речовин, у складі яких поряд із цими елементами входить кисень. З них ми розглянемо перш за все клас спиртів.

Термін "спирти" виник у часи алхімії. Він вживався щодо всіх летких речовин, які нібито перетворювалися на "дух" (лат. "спірітус" - дух). Так розчин аміаку називали нашатирним спиртом; легкий продукт, що виділяється з вина, - винним спиртом і т.п. Пізніше спиртами стали вважати органічні оксипохідні. Слід врахувати, що в органічних сполуках кисень здебільшого двохвалентний, однак, приєднуючи електрон, він може стати одновалентним негативним, а, віддаючи його, - трьохвалентним позитивним (рис.9).

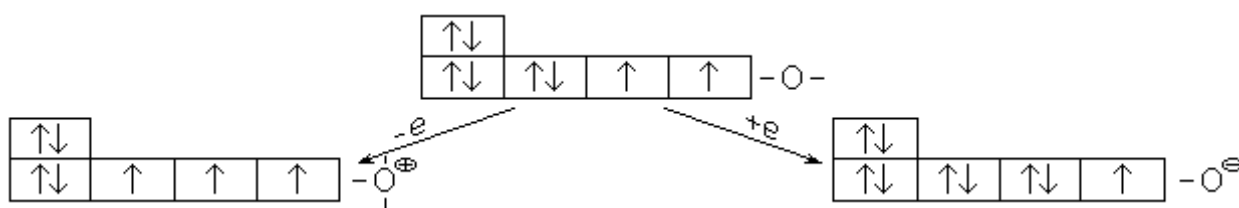
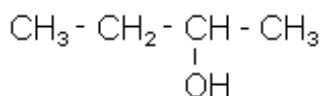


Рис. 9. Валентні стани кисню.

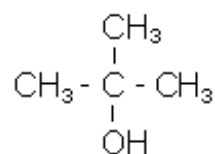
Спиртами називаються похідні вуглеводнів, що містять групу або декілька груп -ОН, яка називається гідроксильною групою, або гідроксилем. В залежності від кількості гідроксильних груп у молекулі відрізняють одно-, дво-, три- і багато-атомні спирти. Число ізомерів і характер ізомерії у спиртів такі ж, як і в моногалогеналкілів. Спирти можна також класифікувати за органічним радикалом, пов'язаним з гідроксилем, тобто таким же чином, як і вуглеводні: насичені спирти; насичені (ациклічні і циклічні); ароматичні спирти і т.п. Крім того, спирти класифікують за характером атома вуглецю, з яким пов'язаний гідроксил, тобто первинні, вторинні і третинні спирти:



первинний



вторинний



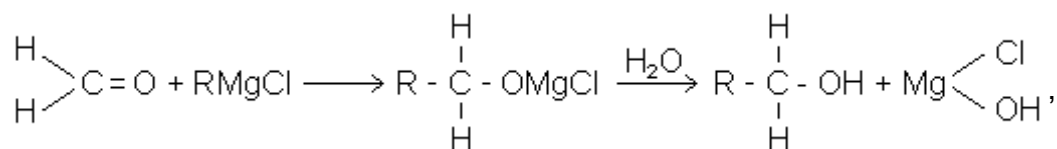
третинний

### Номенклатура спиртів

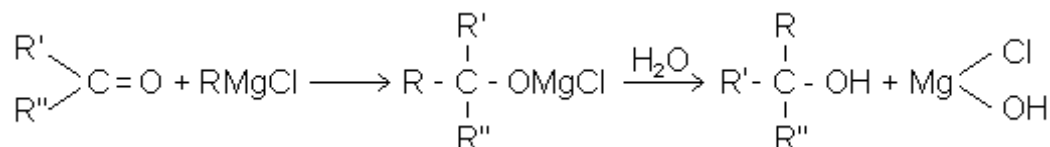
За історичною тривіальною номенклатурою назви спиртів походять від назв радикалів. Власне тому  $\text{CH}_3\text{-OH}$  називається метиловим спиртом,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$  - етиловим,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-OH}$  - аміловим,  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  - третбутиловим спиртами.

За номенклатурою ЮПАК назви спиртів будуються за назвою вуглеводню з відповідним числом вуглецевих атомів, до яких додається закінчення -ол. При наявності у сполуці більш старших груп гідроксильна група позначається префіксом гідрокси- (окси-). За основний ланцюг обирається найдовший нерозгалужений ланцюг вуглецевих атомів, до складу якого входить атом вуглецю, пов'язаний із гідроксильною групою; якщо сполука є ненасиченою, то до цього ланцюга включа

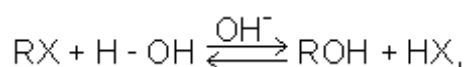




для синтезу вторинних спиртів одним із альдегідів (але не формальдегідом), зрештою, для синтезу третинних спиртів застосовують кетони:



**4. Гідроліз моногалогенопохідних водними розчинами лугів** - один із загальних способів введення гідроксильної групи в молекули органічних сполук:



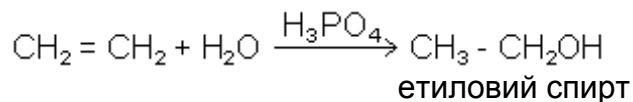
де X - галоген (Cl, Br, J).

Луги прискорюють процес і, нейтралізуючи утворювану кислоту, роблять його необоротним. При цьому вуглецевий скелет молекули залишається незмінним. Оскільки зв'язок C-X не іонний і галогенопохідні малорозчинні у воді, ця реакція відбувається при нагріванні. Здатність до гідролізу залежить від природи галогену, за легкістю відщеплення галогени розташовуються в наступний ряд, що відповідає легкості поляризації зв'язку C-X:

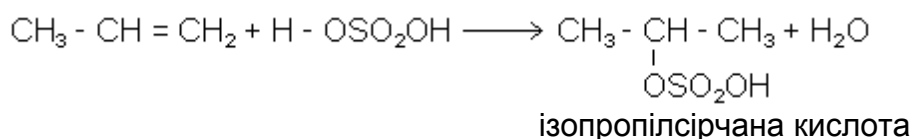
фториди << хлориди < броміди < йодиди,

тобто, йодиди гідролізуються легше, ніж броміди і хлориди. Атоми галогену, пов'язані з третинним атомом вуглецю, гідролізуються значно легше, ніж вторинні і первинні галогенопохідні, хоча при цьому йде процес утворення етиленових вуглеводнів.

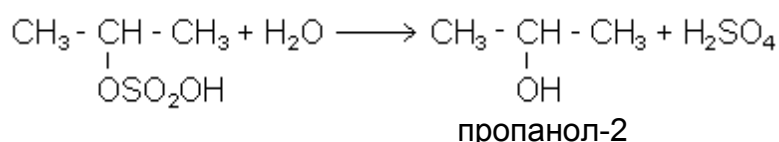
**5. Каталітична гідратація алкенів** є основним методом одержання найпростіших спиртів (етилового, ізопропілового); каталізаторами можуть слугувати мінеральні кислоти (фосфорна, сірчана):



Реакція відбувається шляхом приєднання до алкена елементів кислоти; у відповідності з правилом Марковникова, складний ефір мінеральної кислоти, що утворюється:



при гідролізі, дає спирт і сірчану кислоту:



## Фізичні властивості

Порівняння фізичних властивостей одноатомних спиртів і вуглеводнів близької молекулярної маси виявляє ряд різких відмінностей, особливо для нижчих членів ряду. Спирти значно менш леткі, мають більш високі температури плавлення і краще розчинні у воді, ніж відповідні вуглеводні; однак відмінності зменшуються зі зростанням молекулярної маси. Нижчі спирти від  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_3$  змішуються з водою в усіх співвідношеннях; спирти від  $\text{C}_4$  до  $\text{C}_{10}$  погано розчиняються, вищі спирти практично нерозчинні. Запах нижчих спиртів алкогольний. Нижчі гомологи спиртів до  $\text{C}_{10}$  - рідини, вищі - тверді речовини.

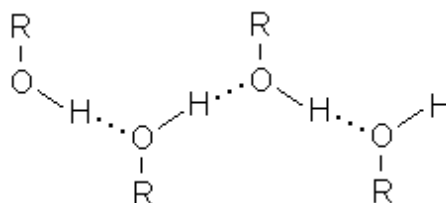
Внаслідок більшої спорідненості до електронів кисню (3,5), ніж вуглецю (2,5), зв'язок вуглець-кисень поляризований і гідроксильна група є заміщувачем, що має негативний індуктивний ефект (-I-ефект). Відмінність у фізичних властивостях спиртів пов'язана з високою полярністю гідроксильної групи, яка призводить до асоціації спирту за рахунок водневого зв'язку.

## Водневий зв'язок

Водневий зв'язок являє собою особливий вид внутрімолекулярної або міжмолекулярної взаємодії, що здійснюється за участю водню гідроксильної чи аміногрупи органічної молекули і атома, який характеризується великою електронегативністю (F, O, N) і має неподілені електронні пари. Як приклад сполуки, що містить внутрімолекулярний зв'язок (крапові лінії), можна навести ортонітрофенол і енольну форму ацетилацетону:



В утворенні міжмолекулярного водневого зв'язку беруть участь декілька молекул органічної речовини, з'єднаних одна з одною водневими місточками. Наприклад, у рідких спиртах (як і в воді), відбувається зв'язування декількох молекул одна з одною через водневі зв'язки:



Енергія утворення водневого зв'язку дуже мала (5-7 ккал/моль), вона значно менша, ніж енергія утворення звичайного ковалентного зв'язку (80-110 ккал/моль). Природа водневого зв'язку остаточно не встановлена. Наявність водневого зв'яз-



ку іноді вельми значно впливає на хімічні і фізичні властивості речовини. Якщо сполука може утворювати водневий зв'язок, то розчинність її більша в розчинниках, здатних у свою чергу утворювати водневий зв'язок. Велике значення має міжмолекулярний водневий зв'язок у хімії біологічно важливих речовин, таких як целюлоза, білки, і в синтетичних поліамідах.

## Знаходження у природі

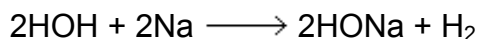
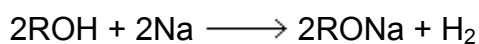
Спирти широко розповсюджені в різних сполуках, головним чином, у вигляді складних ефірів (сполуки з кислотами), а також простих ефірів і в різних інших похідних. До похідних спиртів можна також віднести такі фізіологічні речовини, як жири, вуглеводи, ліпіди, фосфатиди тощо, які в подальшому будуть розглянуті докладніше.

## Хімічні властивості

Спирти не мають яскраво виражених кислотних або основних властивостей, так як алкільна група є донором електронів, то електронна густина на атомі кисню підвищена і дисоціація зв'язку -ОН проходить у ще меншій мірі, ніж у молекулі води (для спиртів  $pK_a=18$ ). Реакції, у які вступають спирти, можна розбити на такі групи:

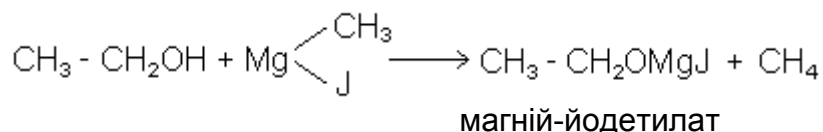
**1. Реакції, які йдуть з участю тільки одного атома водню гідроксильної групи.** Атом водню гідроксилу має певну рухливість і здатен до легкого заміщення.

**1.1. Утворення алкоголятів металів.** При дії на спирти лужних металів відбувається, хоч і менш бурхливо, взаємодія, подібна до взаємодії натрію з водою:



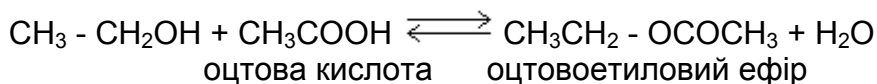
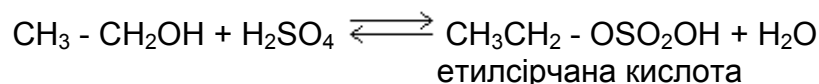
Такого типу металічні похідні спиртів мають загальну назву - алкоголяти, або алкоксиди (метоксид натрію). Алкоголяти лужних металів - речовини з дуже полярним зв'язком O-Me.

При дії магнійорганічних сполук спирти утворюють алкоголяти і насичені вуглеводні:



Цю реакцію застосовують для кількісного визначення гідроксильних груп (**реакція Церевітинова-Чугаєва**).

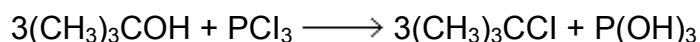
**1.2. Утворення складних ефірів (реакція етерифікації).** При нагріванні спиртів з мінеральними чи органічними кислотами утворюються складні ефіри:



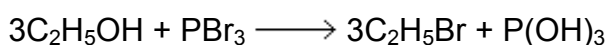
Реакція етерифікації оборотна: вода в присутності кислот або лугів розкладає складні ефіри з утворенням вихідних речовин - кислоти і спирту. Такий гідролітичний розклад ефірів називається реакцією гідролізу. Для одержання складних ефірів часто використовують не карбонові кислоти, а їхні хлорангідриди або ангідриди.

**2. Реакції, що відбуваються з участю гідроксильної групи.** Гідроксильна група спирту в деяких реакціях має відому рухливість і може заміщуватися або відщеплюватися.

**2.1. При дії неорганічних хлорангідридів на третинні і вторинні спирти** відбувається в основному обмін гідроксилу на галоген:



Обмін гідроксилу на галоген відбувається і при дії  $\text{PBr}_3$  і  $\text{PJ}_3$  на первинні спирти:

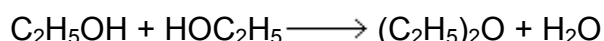


**2.2. Дегідратація спиртів в олефіни.** Всі спирти (крім метилового) при пропусканні їх парів над нагрітим до 648 К оксидом алюмінію відщеплюють воду й утворюють олефін:

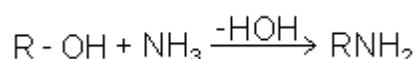


Особливо легко відщеплюється (елімінується) вода від третинних спиртів. Перетворення в олефін відбувається і при нагріванні спиртів з кислотами (щавлевою, фталевою, сірчаною). При цьому попередньо утворюється складний ефір, який при нагріванні до високої температури розпадається на кислоту й олефін.

**2.3. Міжмолекулярна дегідратація.** При нагріванні надлишку спирту з сірчаною кислотою або при пропусканні парів спирту крізь порошкоподібний безводний сульфат алюмінію при 473 К поряд із етиленовими вуглеводнями утворюється і простий ефір:



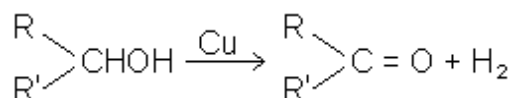
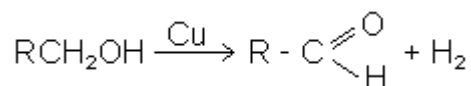
**2.4. Заміна гідроксилу на аміногрупу.** В жорстких умовах (573 К, оксид алюмінію) гідроксильна група спиртів може бути замінена на аміногрупу з утворенням первинних амінів:



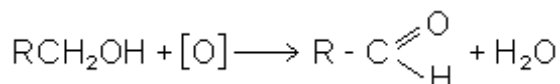
Реакція ускладнюється утворенням вторинних ( $\text{R}_2\text{NH}$ ) і третинних ( $\text{R}_3\text{N}$ ) амінів в результаті взаємодії спирту з уже утвореними амінами.

### 3. Реакції окислення.

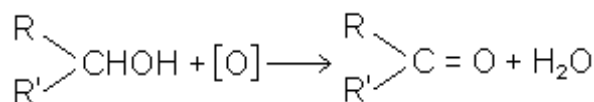
**3.1. Дегідрогенізація (дегідрування) спиртів.** При пропусканні парів первинного чи вторинного, але не третинного спирту над металічною міддю при температурі 473-573 К первинні спирти перетворюються в альдегіди (звідси і назва альдегіду: alcohol dehydrogenatus - зневоднений спирт), вторинні в кетони:



**3.2. Окислення.** Реакція окислення у рідкій фазі цікава як метод синтезу альдегідів, кетонів і карбонових кислот. Застосовується для встановлення будови спиртів. Первинні спирти при окисленні перетворюються на альдегіди і далі на кислоти:



Вторинні - в кетони з тим же числом атомів вуглецю, що і в вихідному спирті:



Окислення третинних спиртів супроводжується руйнуванням вуглецевого ланцюга й утворенням карбонових кислот. Окислювачами є хромова суміш, розчини перманганату калію або кисень повітря з участю мідного каталізатора.

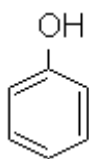
## АРОМАТИЧНІ ОКСИСПОЛУКИ. ФЕНОЛИ

Велика група синтетичних і природних сполук, в яких одна або декілька гідроксильних груп безпосередньо з'єднані з ароматичним ядром, називаються ароматичними оксисполуками.

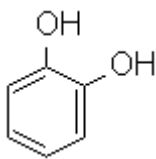
Вони знаходять різноманітне використання при отриманні макромолекулярних сполук, барвників, фармацевтичних речовин, отрутохімікатів (інсектицидів, гербіцидів). Найпростішим представником є оксибензол, виділений вперше в 1832 році Ф. Рунге із кам'яновугільної смоли; і синтезований в 1861 році А. Вюрцем, його називають фенолом (феніл, пов'язаний з гідроксильною групою). Тому за оксисполуками бензольного ряду укорінилась назва "феноли".

### Класифікація і номенклатура

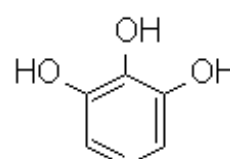
Феноли класифікують, як і спирти, за числом гідроксилів в молекулі на одноатомні, двоатомні, триатомні і багатоатомні.



фенол

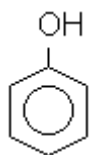


пірокатехін (пірокатехол)

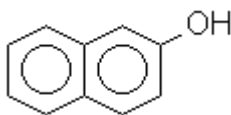


пірогалол

Крім того, вони різняться по числу конденсованих ядер в арильному радикалі на феноли, нафтоли, оксіантрацени і т.д.



фенол



Нафтол-2 (або 2-нафтол; β-нафтол)



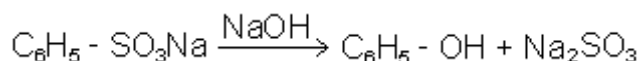
2-антрол

Називають феноли як правило за тривіальним принципом, але іноді і за числом і місцем гідроксильних груп у вуглеводневому радикалі, наприклад, фенол або оксибензол, паракрезол або параокситолуол, гідрохінон або параоксибензол.

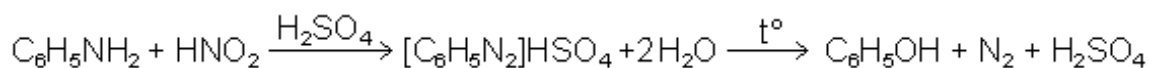
За номенклатурою ЮПАК до назви основи відповідної сполуки додається префікс окси- (гідрокси-). Прості ефіри фенолів називають, додаючи до назви вуглеводню префікс арилокси - (ArO).

## Способи утворення

### 1. Сплавлення солей сульфокислот з лугами:



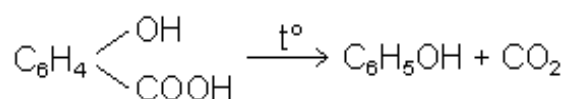
**2. Дія азотистої кислоти на первинні ароматичні аміни.** Ця реакція аналогічна синтезу спиртів із амінів жирного ряду, але тут проміжними продуктами є діазосполуки, при кип'ятінні яких з водою і утворюються феноли.



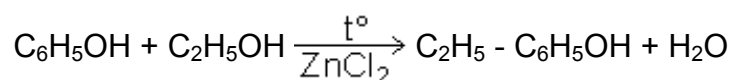
**3. Синтез із ароматичних галоїдних сполук.** Феноли можна отримати дією лугів на ароматичні галогенопохідні, а також дією водяної пари в присутності каталізаторів (наприклад, силікагель з домішками солей металів):



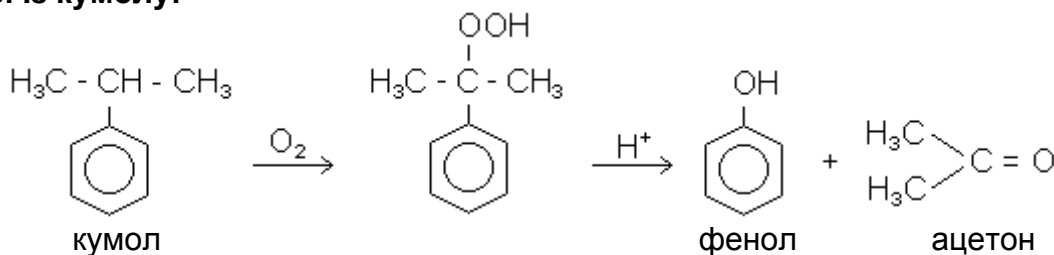
### 4. Нагрівання ароматичних оксикислот. Наприклад:



**5. Утворення вищих фенолів із нижчих.** Вищі феноли можна отримати нагріванням фенолів з спиртами в присутності хлористого цинку:



### 6. Із кумолу:

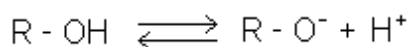


## Фізичні властивості

Найпростіші феноли являють собою рідини або низькоплавкі тверді кристалічні речовини. Феноли безбарвні, мають інтенсивний запах і проявляють сильну антисептичну дію. В воді розчиняються лише нижчі феноли. Сам фенол помітно розчиняється у воді (9 г на 100 г води), певно, через утворення водневих зв'язків з водою; більшість інших фенолів практично не розчиняється у воді. Усі феноли добре розчиняються у спирті, ефірі і бензолі. Феноли, подібно ароматичним амінам, легко окислюються і більшість із них, якщо тільки спеціально не очищати, забарвлена за рахунок домішок продуктів окислення.

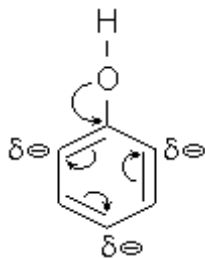
## Хімічні властивості

Органічні сполуки, які мають гідроксильні групи, здатні до дисоціації на іони:



Ступінь дисоціації залежить від структури аніона. Як правило, ці сполуки є дуже слабкими кислотами. Феноли в значно більшій мірі, ніж спирти, здатні до електролітичної дисоціації. Це є наслідком І-ефекту фенільної групи і наявності супряження між киснем гідроксилу і бензольним ядром. Константа дисоціації фенолу  $1,3 \cdot 10^{-10}$ ,  $pK=9,9$ . Кислотність фенолу залежить від присутності електронно-акцепторних або електронно-донорних груп, а також від того, чи знаходяться ці групи в супряженні з бензольним ядром чи ні. Якщо водень фенольного гідроксилу бере участь в утворенні внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, то кислотні властивості його, як правило, сильно знижуються.

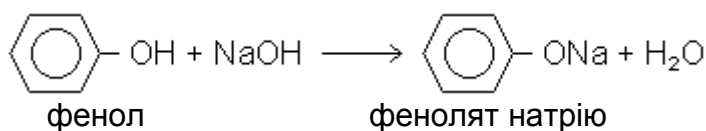
Супряження неподіленої пари електронів гідроксильної групи з  $\pi$ -електронами бензольного ядра приводить до підвищення електронної густини ядра переважно в орто- і пара-положеннях:



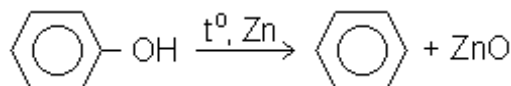
Електрофільні заміщувачі сприяють супряженню гідроксильної групи з ядром, послаблюють зв'язок O-H, підвищують рухомість водню і, отже, кислотність фенолів. Завдяки цьому властивості фенолів відрізняються від властивостей ароматичних та інших спиртів. Хімічні властивості фенолів визначаються вельми реакційно-здатною гідроксильною групою і активізованим бензольним кільцем.

## Реакції фенольного гідроксилу

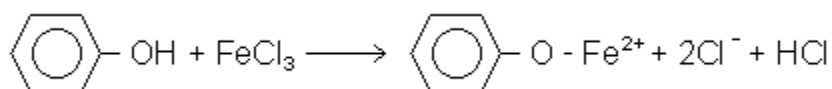
**1. Взаємодія з лугами.** На відміну від спиртів, які утворюють алкоголяти тільки при взаємодії з лужними металами, феноли внаслідок особливого стану їх гідроксила, взаємодіють з розчинами лугів і утворюють феноляти, подібно тому, як кислоти з лугами утворюють солі:



**2. При нагріванні фенолів з цинковим пилом** вони відновлюються до відповідного ароматичного вуглеводню:

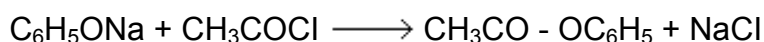
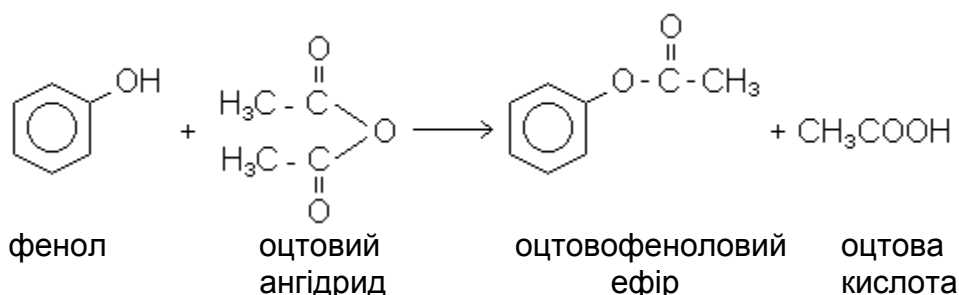


**3. Цікава реакція фенолів з хлорним залізом**, бо утворюються забарвлені сполуки. Кольорова реакція здійснюється з свіжоприготовленою сіллю (негідролізованою) у зв'язку з утворенням забарвленого іона:

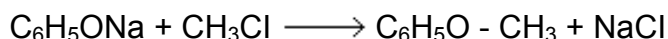


Фенол дає червоно-фіолетове забарвлення, крезолі - голубе, а інші - зелене. Ароматичні спирти з хлорним залізом забарвлених сполук не утворюють.

**4. Утворення складних ефірів.** При дії кислот складні ефіри фенолів утворюються з незадовільними виходами. Тому їх синтезують дією на феноли або феноляти хлорангідридів або ангідридів кислот:



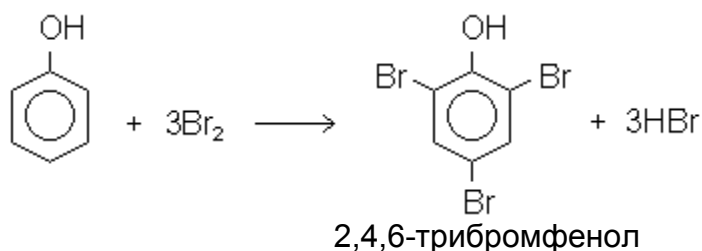
**5. Утворення простих ефірів.** При дії алкілюючих агентів на феноляти утворюються жирноароматичні прості ефіри фенолів:



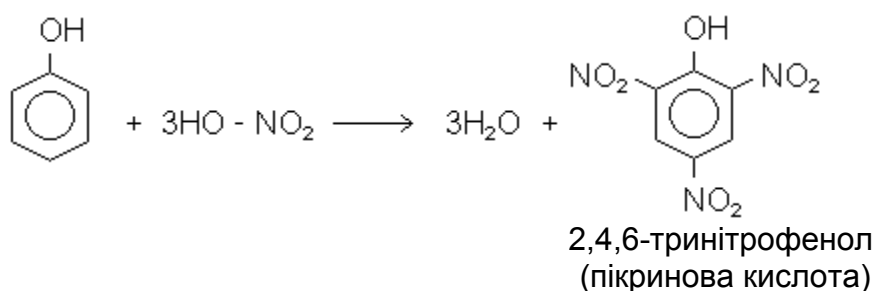
### Реакції бензольного ядра

Завдяки ефекту супряження гідроксильна група надає водневим атомам бензольного ядра здатність надзвичайно легко заміщуватись на галоген, нітрогрупу бо сульфогрупу; з цієї ж причини феноли легко вступають в реакцію конденсації. Крім того, бензольне ядро в фенолах вкрай легко підлягає окисленню. Гідроксил є одним із заміщувачів, найбільш сильно орієнтуючих електрофільні реагенти в орто- і пара-положення:

**1. Дія галогенів.** При дії галогенів (навіть бромної води) в молекулі фенолу надзвичайно легко заміщуються на галоген послідовно три атоми водню. Кінцевим продуктом галогенування є трибромфенол:



**2. Нітрування.** При дії на фенол дуже розбавленої азотної кислоти утворюється суміш орто- і паранітрофенолів. Менш розбавлена кислота дає динітрофеноли і тринітрофенол (пікринову кислоту):



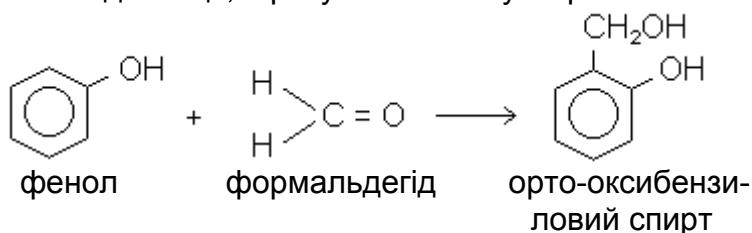
**3. Сульфування.** В результаті сульфування концентрованою сірчаною кислотою утворюється суміш орто- і парафенолсульфокилот:

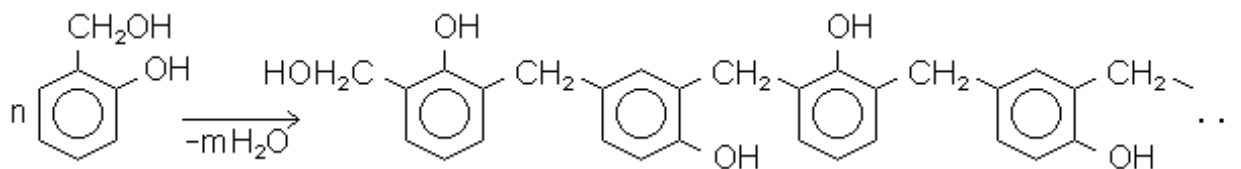


**4. Гідрування.** Водень при підвищеній температурі і тиску в присутності тонко подрібненого нікелю приєднується до фенолу. При цьому утворюється циклогексанол з домішками циклогексанону.

**5. Реакція конденсації фенолів з альдегідами.** Феноли легко вступають до реакції конденсації зі спиртами, альдегідами, кислотами, хлорангідами і т.д. При цьому завжди вступають до реакції атоми водню в орто- і пара-положеннях.

Фенол - білий кристалічний порошок, а формальдегід - прозора рідина. Суміш їх - теж прозора рідина. А ось коли цю суміш прокип'ятити, на дні котла утвориться світло-жовта смола, покрита шаром води. Звідкіля взялася тут вода? Дуже просто: пройшла реакція поліконденсації, в результаті якої утворюються полімер і вода:





Суміш орто-оксибензилового спирту і низькомолекулярних продуктів його конденсації називається **резолом або смолою А**. Воду відкачують насосом, а смолу сушать.

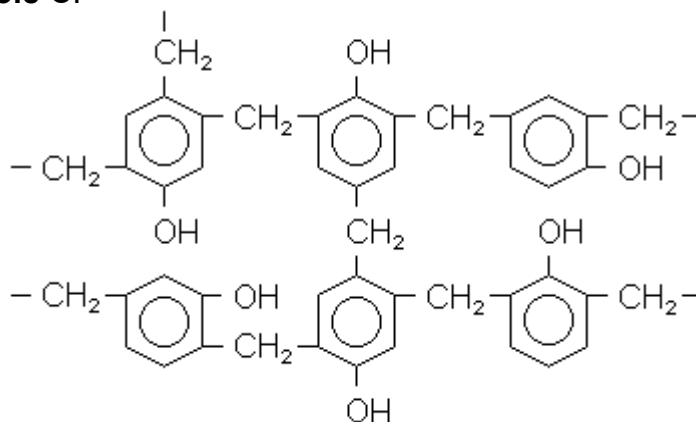
Резол твердий, але крихкий, легко плавиться і розчиняється в спирті та ацетоні. Він прозорий і забарвлений в янтарно-жовтий колір. Із резолу виготовляють намисто, броші і різні інші речі, які імітують янтар.

Ну, а зараз спробуємо розігріти резол. Твердий і крихкий резол стає гнучким і еластичним, як гума.

Реакція полімеризації пішла глибше: під дією тепла молекули резолу утворили довгі гнучкі ланцюги. А речовина з такими молекулами здатна розтягуватися. Такі речовини називаються еластомерами.

Охолодимо нову смолу. Вона застигне і стане твердою. Це вже інша пластмаса - **резитол, або смола В**. Новий полімер - це і нові властивості. Він вже не розчиняється ні в спирті, ні в ацетоні, а тільки набухає.

Спробуємо тепер нагріти резитол, який застиг. Це робиться в спеціальних ваннах, наповнених мастилом або водою. Нагрівають обережно, без скачків температури і довго - близько 60 годин. Третє перетворення! Перед нами вже речовина тверда, як чавун, яка не боїться ні кислот, ні лугів, ні тим більш води: не проводить електричний струм і не розчиняється ні в яких розчинниках. Її називають **резитом, або смолою С**:



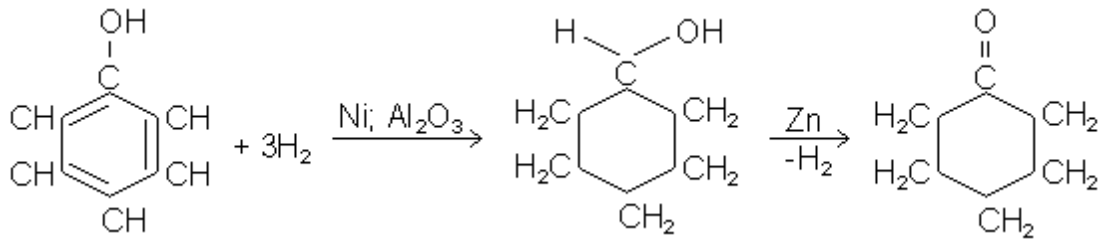
А якщо нагріти і резит? Нічого не вийде! Резит не плавиться і навіть не розм'якшується. Його лінійні молекули зв'язались місточками і перетворились в міцну гратчасту молекулу, яку розірвати дуже важко. Це вже не еластомер, а пластик. Всі ці речовини фенолформальдегідного походження називають фенопластами.

Якщо прийняти за 100 відсотків кількість всіх синтетичних волокон, які випускаються в країнах СНД, то на капрон припаде більше половини. Це волокно є найпопулярнішим в багатьох країнах і називається всюди по-різному: в Німеччині - перлон, в Чехії - силон, в Польщі - стилон, в Швеції - грилон, в Голландії - енкалон, в США - найлон-6.

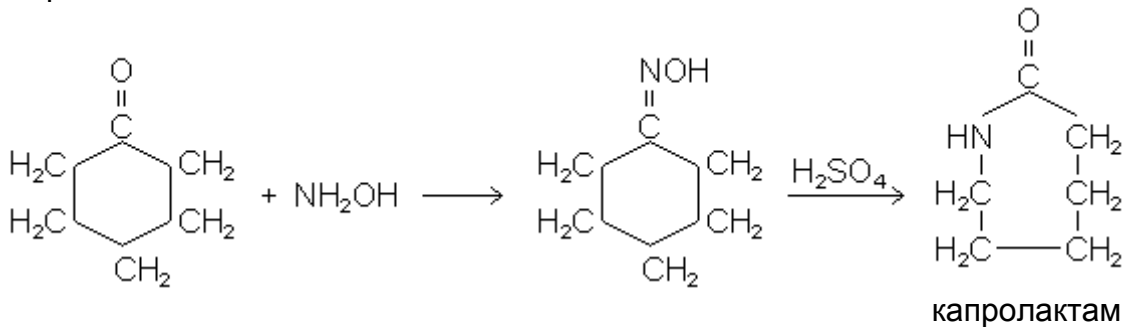
Вихідна сировина для капрону - фенол. Перш, ніж фенол перетвориться в капрон, він проходить довгий ряд перетворень. Спочатку пари його обробляють воднем при високому тиску. За допомогою каталізатора - суміші нікелю і оксиду алюмінію - фенол приєднує водень (гідрується) і перетворюється в циклічний



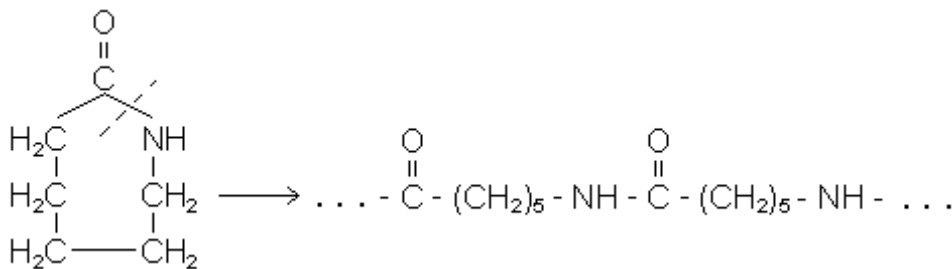
спирт - циклогексанол. Потім його перетворюють (за допомогою цинкового каталізатора) в кетон. Кетон також має замкнутий ланцюжок із шести вуглецевих атомів і тому називається циклогексанон:



Наступний крок - утворення капролактаму. Для цього кетон з'єднують з гідроксиламіном - речовина з запахом лежалою оселедця, а потім нагрівають в дуже міцній сірчаній кислоті:



Капролактаму - останній ступінь на шляху перетворення фенолу в капрон на хімічному заводі синтетичного волокна. Тут в автоклавах під дією високої температури, тиску і каталізатора капролактаму полімеризується. В молекулі капролактаму рветься найбільш слабкий зв'язок, і замкнута (циклічна молекула) стає лінійною. Зв'язками, які звільнилися за місцем розриву кільця, молекули з'єднуються одна з одною в довгий ланцюг:



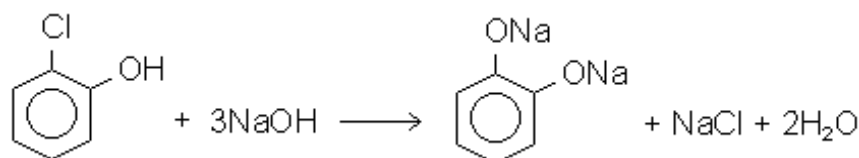
Капролактаму перетворюється в смолисту в'язку речовину. В'язка маса продається через найдрібніші отвори фільтри, і от уже течуть найтонші струмки. Вони осідають окремими волоконцями. Потім їх витягують, скручують і утворюється тонка, але міцна капронова нитка.

Звичайне капронове волокно складається із 20-60 тонких елементарних волоконець, скручених разом. Але його можна виготовити і з одинарних волокон. Панчохи-павутинка без шва і без п'ятки, майже непомітні на носі, виготовлені саме з такого моноволокна, одиночного волоконця. Якщо здвоєну капронову нитку спочатку скрутити в одному напрямку, а потім після теплової обробки в зворотному, то у неї з'явиться чудова властивість розтягуватися, як гума. Пряжа із таких ниток називається еластик, вона витягується і стискується, не втрачаючи своїх якостей. Із неї і виробляють "безрозмірні" купальні костюми, панчохи, шкарпетки, светри.

Взуттєвоики скріплюють капроновими нитками підошву з рантом. Без капрону не може обійтись машинобудування. Кручені нитки, запресовані в гуму автомобільних покришок, називаються кордом. Вони якраз і несуть головне навантаження, що припадає на колеса. Шини автомобіля в процесі руху нагріваються до 373-393 К. Таку температуру бавовняні нитки не витримують, стають крижкими і ламаються. Капронові ж зовсім не втомлюються. Вони прекрасно переносять високу температуру, продовжують життя автомобільних і авіаційних шин, скорочуючи витрати каучуку на 20 відсотків.

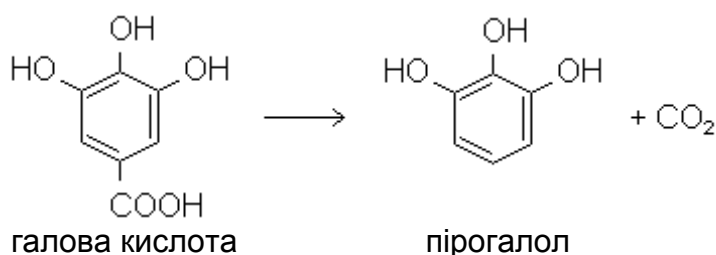
## Двоатомні феноли

**1. Способи утворення.** Найбільш важливим з них є утворення багатоатомних фенолів сплавленням з лугами (лужний сплав) багатоатомних сульфокислот, а також галогенопохідних і сульфокислот найпростіших фенолів. Так, наприклад, із м-бензолдисульфокислоти утворюється резорцин (м-діоксибензол). Пірокатехін (о-діоксибензол) і гідрохінон (п-діоксибензол) можуть бути одержані із о- і п-хлорфенолів (з застосуванням як каталізаторів солей міді і йодистого калію), наприклад:

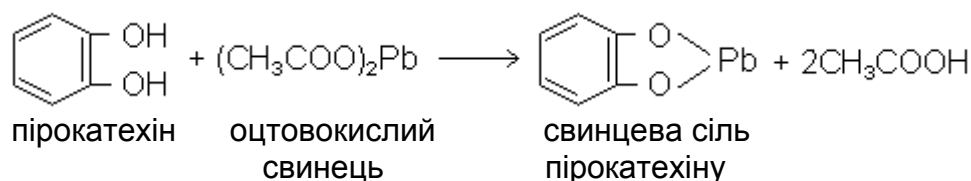


Якщо сплавлення з лугами вести при дуже високій температурі, то проходить ізомеризація, і замість о- і п-ізомерів утворюються м-ізомери.

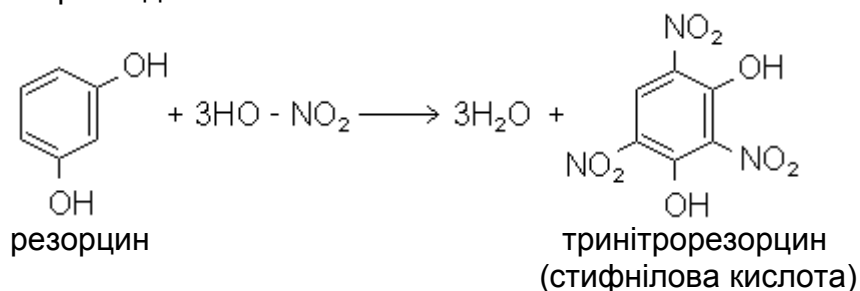
Пірокатехін і гідрохінон можна отримати також відновленням відповідних хінонів. Деякі багатоатомні феноли можна одержати сухою перегонкою або нагріванням ароматичних оксикислот, які виділяються із природних продуктів. Так, триатомний фенол пірогалол (1,2,3-триоксибензол) звичайно одержують відщепленням  $\text{CO}_2$  від гальнової кислоти при перегонці:



**2. Хімічні властивості.** Наявність двох гідроксилів, зв'язаних з бензольним ядром, вносить специфічні особливості у властивості сполук. Двоатомні феноли мають більш сильні кислотні властивості, ніж фенол, і утворюють феноляти з різними металами. Наприклад, при взаємодії пірокатехіну з оцтовокислим свинцем випадає нерозчинний осад:

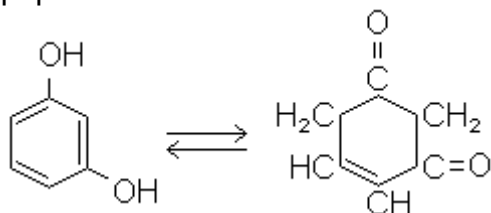


Також легше, ніж у фенолу, проходить реакція заміщення і конденсації за рахунок атомів водню бензольного кільця і при цьому утворюються моно-, ди- і тризаміщені похідні, наприклад:



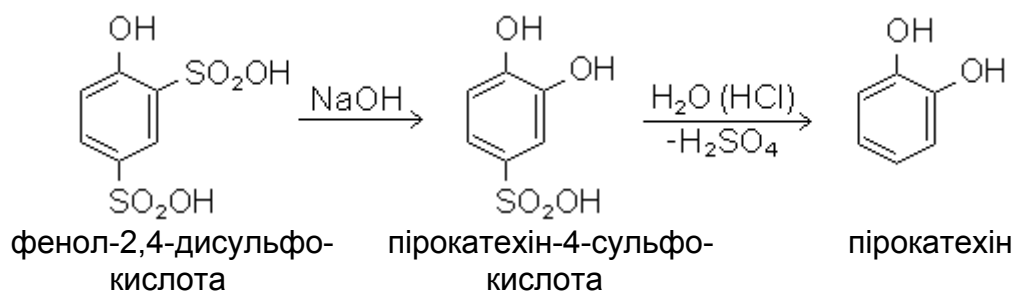
Завдяки здатності легко окислюватись двоатомні феноли є хорошими відновлювачами. При окисленні вони утворюють ароматичні двоатомні кетони - хінони. Це особливо характерно для пірокатехіну і гідрохінону.

Під впливом двох гідроксилів зменшується міцність  $\pi$ -електронної хмари ароматичного ядра і сполука має менш явно виражений ароматичний характер, що проявляється в здатності до таутомерної перебудови молекули. Так, для резорцину відомі дві таутомерні форми:

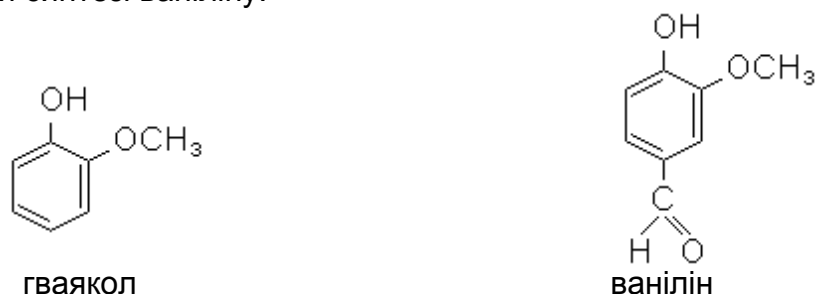


### Окремі представники

**Пірокатехін (ортодіоксибензол)** входить до складу лігніну; вперше одержаний при перегонці смоли катехового дерева, звідси і виникла його назва. Пірокатехін може бути синтезований із фенолдисульфокислоти:

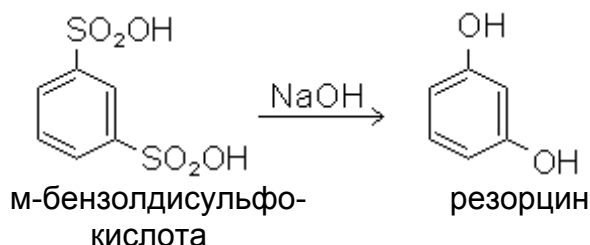


Широке застосування має монометильовий ефір пірокатехіну - гваякол, вихідний продукт при синтезі ваніліну:

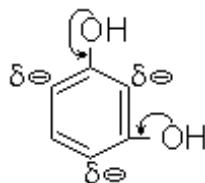


Ванілін безбарвна кристалічна речовина, яка має специфічний запах;  $t_{пл}$  81-83°C. Міститься в плодах ванілі (рід рослин, сімейство орхідних). Синтезують із гваяколу і лігніну. Ванілін - запашна речовина, що використовується в харчовій і парфумерній промисловості. Суміш ваніліну з цукровою пудрою (1 : 100) називається ванільним цукром.

**Резорцин (м-діоксибензол)** одержують лужним плавленням м-бензолдисульфокислоти:



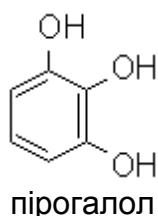
Внаслідок погодженої дії гідроксильних груп в молекулі резорцину до реакції електрофільного заміщення особливо активні рівноцінні положення 4 і 6, а також положення 2, які мають підвищену електронну густину:



### Триатомні феноли

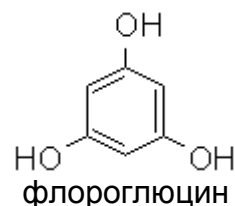
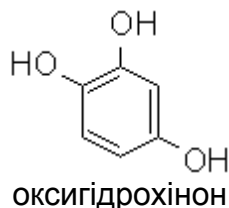
Триоксибензоли також поширені в рослинах. Відомі три ізомери: 1,2,3-триоксибензол (має рядове розташування гідроксилів) - пірогалол; 1,2,4-триоксибензол (несиметричне розташування гідроксилів) - оксигідрохінон; 1,3,5-триоксибензол (симетричне розташування гідроксилів) - флороглюцин. Всі три речовини кристалічні. Вони можуть бути одержані також, як двоатомні феноли, звичайними методами синтезу спиртів і фенолів. Наявність в молекулі трьох гідроксилів обумовлює ще більшу здатність окислюватись, ніж у двоатомних фенолів.

**Пірогалол** і його похідні знайшли важливе застосування. В різних рослинах містяться похідні пірогалолу: в чорнильних горішках (наростах) на дубовому листі є значна кількість **галової кислоти**.



Застосування пірогалолу: при синтезі багатьох барвників, як відновник (бо він дуже легко окислюється), проявник у фотографії, лікарський препарат при захворюваннях шкіри, поглинач кисню.

**Оксигідрохінон** одержують сплавленням гідрохінону з їдкими лугами або із *p*-бензолсульфокислотами. Застосовується як сильний відновник, а також для поглинання кисню.



**Флороглюцин (сим-триоксибензол)** - досить широко розповсюджений в рослинах. Міститься в вигляді різних складних похідних глікозидів, ефірів та інших сполук, які відіграють важливу фізіологічну роль в рослинах, і знаходять різноманітне застосування. Похідні флороглюцину знаходяться в корі дуба (в кверцитрині), в корі і корінні яблунь, груш, слив (в флоридзині), в неспілих апельсинах (в гесперидині); обумовлюють забарвлення квітів і ягід (в флавонових і антоціанових пігментах), в насінні гарбуза, в дубильних речовинах та інших.

## АЛЬДЕГІДИ ТА КЕТОНИ

Гідроксосополуки (спирти та феноли) являють собою сполуки, які мають атоми вуглецю в першому ступені окиснення та мають зв'язок  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{O}- \\ | \end{array}$ . Другим ступенем окиснення атома вуглецю є карбонільна група, в якій між вуглецем і киснем утворюється  $\begin{array}{c} > \\ > \text{C} = \text{O} \\ > \end{array}$  зв'язок. Сполуки, які мають в карбонільний радикал, називаються карбонільними або оксосополуками.

До карбонільних оксосополук відносяться альдегіди та кетони. При розгляді властивостей спиртів було помічено, що сполуки гемінального типу, тобто з двома гідроксильними групами при одному атомі вуглецю (від лат. "gemeni"- близнята), нестійкі й легко відщеплюють від гідроксилів молекули води, утворюючи карбоніл. Якщо обидва гідроксиди знаходяться при первинному атомі вуглецю, то утворюється карбоніл альдегіду, а якщо при вторинному - карбоніл кетону.

Звідси й виникла назва класу сполук "альдегіди", що означає alcohol de hydrogenatus - спирт без водню.

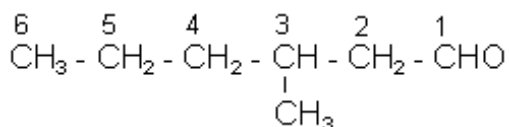
Альдегідами називають органічні сполуки, молекула яких має будову  $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ , а кетонами відповідно  $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{R} \end{array}$ . Спільним для сполук обох класів

є вміст карбонілу; різним: у альдегідів карбоніл зв'язаний з одним органічним радикалом, а у кетонів - обидві валентності карбонілу витрачені на зв'язок з двома органічними радикалами.

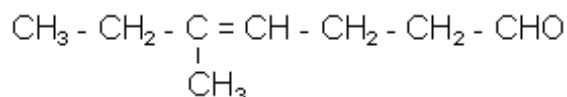
Альдегіди та кетони дуже поширені в живій природі і їх похідні відіграють важливу роль в процесах життєдіяльності. Реакції альдегідів і кетонів дуже подібні, що дозволяє розглядати їх в загальному класі сполук. Загальна формула гомологічного ряду насичених аліфатичних альдегідів і кетонів однакова  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ .

## Номеклатура

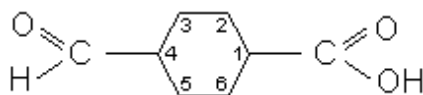
Аліфатичні альдегіди називають за найдовшим вуглецевим ланцюгом, додаючи до назви аліфатичного вуглеводню закінчення -аль. Наявність в з'єднанні двох альдегідних груп позначається закінченням -діаль. Нумерацію ланцюга починають з вуглецевого атома, який належить альдегідній групі. В назві номер при альдегідній групі, як правило, не ставлять:



3-метилгексаналь

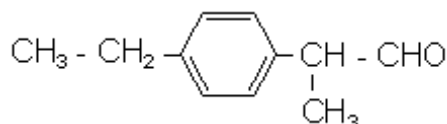
5-метилгептен-4-аль  
(або 5-метил-4-гептеналь)

Якщо в сполучі є інша група, яка має перевагу в переліку як головна група \*, то альдегідну групу в ациклічних сполуках називають "форміл":



4-формілциклогексанкарбонова кислота

Циклічні сполуки з альдегідною групою в боковому ланцюгу розглядають як заміщені аліфатичні альдегіди. Назву утворюють від назви аліфатичного альдегіду і радикала в якості префікса:



2-(4-етилфеніл)пропаналь

Для альдегідів допускаються тривіальні назви, якщо відповідна кислота має тривіальну назву:

формальдегід	$\text{CH}_2\text{O}$
ацетальдегід	$\text{CH}_3 - \text{CHO}$
пропіональдегід	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$
акролеїн (акриальдегід)	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$
кротональдегід	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$
бензальдегід	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHO}$

Є винятки, наприклад, гліоксаль  $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ . Назви аліфатичних і аліциклічних кетонів утворюють, додаючи закінчення -он або -діон до назви родоначального вуглеводню:

\* Карбонові кислоти  $-\text{COOH}$ ; сульфонові кислоти  $-\text{SO}_3\text{H}$ ; нітрили  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ; альдегіди  $-\text{CHO}$ ; кетони  $=\text{CO}$ ; спирти, феноли  $-\text{OH}$ ; аміни  $-\text{NH}_2$ ; прості ефіри  $-\text{OR}$ ; галогеналкіли  $-\text{Hal}$ ; нітросполуки  $-\text{NO}_2$ .

$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$   
бутанон-2 (або 2-бутанон)

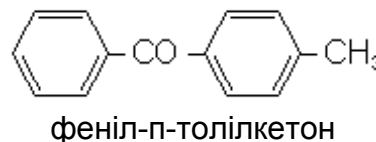
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$   
пентен-4-он-2

$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$   
2,4-пентадіон  
(або пентадіон-2,4)

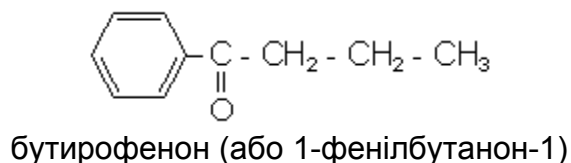
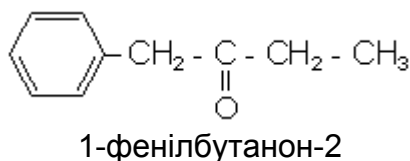
Допускаються назви кетонів за радикальним принципом, при тому називають радикали біля кетогрупи в порядку зростання складності і в кінці назви ставлять слово "кетон":

$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$   
метилетилкетон

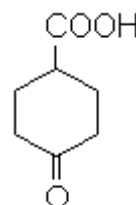
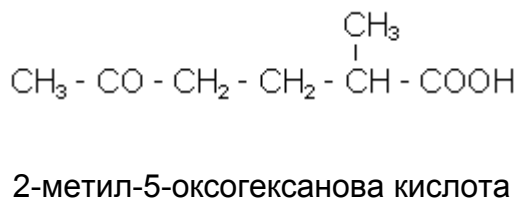
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$   
диетилкетон



Карбоциклічні кетони з кетонною групою в боковому ланцюгу називають за радикалами. Крім того, допускаються назви за аліфатичним кетоном або за циклічною структурою. В останньому випадку боковий ланцюг називається як залишок кислоти. Назва має закінчення -офенон, -онафтон (тільки для бензолу й нафталіну):



Кетони  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$  і  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_3$  називаються бензофенон і ацетофенон. Якщо в сполуці є друга група, яка має перевагу при переліку як головна, то для позначення групи  $>\text{C} = \text{O}$  використовують префікс -оксо:



Для деяких кетонів допускаються тривіальні назви.

ацетон  
діацетил  
добензоїл

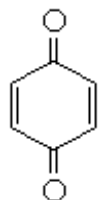
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}_3$   
 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$

Зберігаються тривіальні назви радикалів:

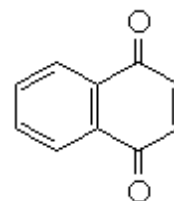
ацетоніл  
фенацил

$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 -$   
 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_2 -$

Дикетони ароматичного ряду з кетонними групами в ядрі називають скороченою назвою ароматичного вуглеводню, додаючи закінчення -хінон. Положення кетонних груп вказують числами або термінами (о-, м-, п-):



п-бензохінон



1,4-нафтохінон

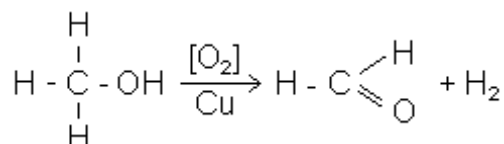
За історичною номенклатурою назви альдегідів і кетонів являють собою похідні від назв кислот. За раціональною номенклатурою альдегіди називаються як похідні оцтового альдегіду. Наприклад, пропіоновий альдегід - метилоцтовий; масляний - етилоцтовий альдегід і так далі. Кетони називаються: ацетон - диметилкетон; бутанон - метилетилкетон.

## Класифікація

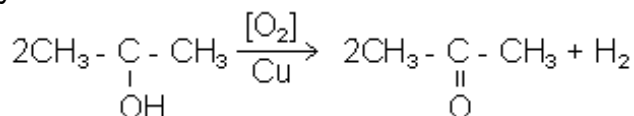
Аналогічно спиртам альдегіди і кетони можуть класифікуватись за характером органічних радикалів, пов'язаних з карбоною групою, на насичені й ненасичені, ациклічні й циклічні, ароматичні, гетероциклічні та ін. Кетони можуть мати два однакових або різних радикали, тому вони діляться на прості й змішані. В молекулі може знаходитись не одна карбонільна група, а дві й більше, тому діляться ці речовини на моно-, ди-, і полікарбонільні сполуки (наприклад, діальдегіди, дикетони і т.д.).

## Способи утворення

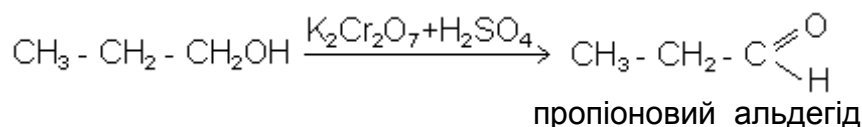
**1. Каталітичне дегідрування спиртів.** В газовій фазі відбувається шляхом відокремлення водню від молекули спирту в присутності каталізатора (мідна сітка). Частина водню спалюють киснем, спеціально пропускаючи повітря для підтримки необхідної температури 523 К. За цим методом в промисловості добувають мурашиний альдегід із метанолу:



і ацетон із пропанолу-2:

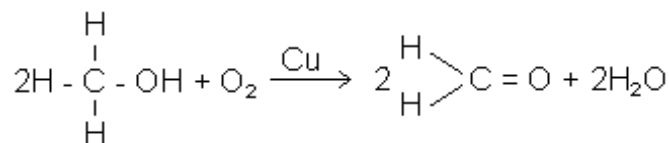


**2. Окислення спиртів.** Альдегіди і кетони можуть бути отримані окисленням спиртів, причому при окисленні первинних спиртів утворюються альдегіди, а при окисленні вторинних - кетони. Окислення може відбуватись в рідкій та газовій фазах. Під час окислення в рідкій фазі широко використовують хромові кислоти, хромову суміш, а також водні та лужні розчини перманганату калію.

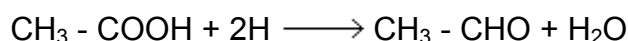




Альдегіди легко окислюються в карбонові кислоти, тому при їх добуванні потрібно чітко дотримуватись умов реакції. Окислення спиртів можливо проводити каталітично - киснем повітря над мідним каталізатором. Цим шляхом в промисловому масштабі отримують головну масу формальдегіду із метанолу:

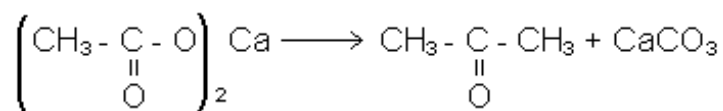


**3. Утворення із одноосновних карбонових кислот.** Альдегіди можна отримати відновленням кислот:



Частіше відновлюють не самі кислоти, а їх похідні, наприклад, хлорангідриди. Для цього застосовують частково отруєну сірчистими сполуками платинову чернь (відновлення хлорангідридів за Розенмундом).

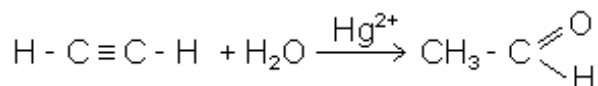
**4. Піроліз карбонових кислот.** Цей метод розвивався із стародавнього методу Пірія - сухої перегонки кальцієвої солі кислоти (або суміші кислот). В свій час метод сухої перегонки ацетату кальцію був єдиним промисловим способом добування ацетону, звідси й назва "ацетон":



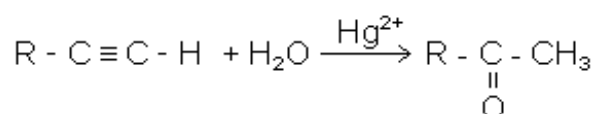
В залежності від будови солі можна отримати симетричні кетони (якщо  $R=R'$ ), або несиметричні ( $R \neq R'$ ). Якщо одна з кислот - мурашина ( $R=H$ ), то утворюються альдегіди. При добуванні несиметричних кетонів із суміші  $\text{RCOOH}$  і  $\text{R'COOH}$  утворюються три кетони:  $\text{RCOR}$ ,  $\text{RCOR}'$ ,  $\text{R'COR}'$ .

На сьогодні цей спосіб вдосконалено: суміш кислот пропускають над каталізатором, який містить, наприклад,  $\text{ThO}$ ; при високій температурі утворюється сіль, потім іде піроліз, а карбонат торію знову розкладається до  $\text{ThO}$  і  $\text{CO}_2$ .

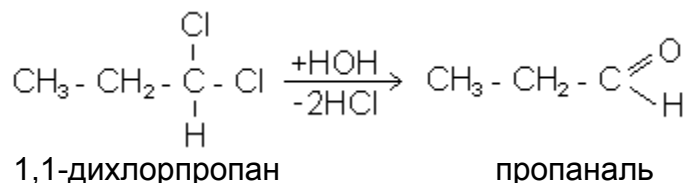
**5. Гідратація ацетиленів.** Ацетилен і його гомологи при дії води в присутності каталізатора (солей двовалентної ртуті) перетворюються в оксосполуки. При цьому тільки ацетилен утворює альдегід, а саме ацетальдегід (реакція Кучерова). Цей спосіб є одним із головних промислових способів добування ацетальдегіду:



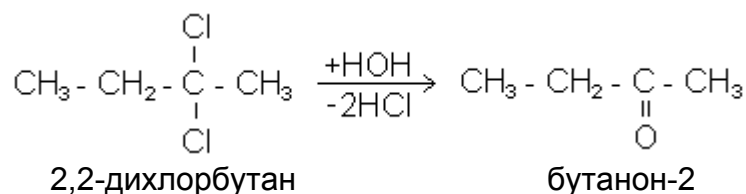
Всі гомологи ацетилену утворюють кетони в відповідності з правилом Марковникова:



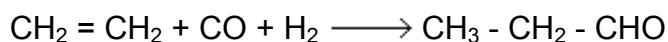
**6. Гідроліз гемінальних дигалогеналканів.** Гідроліз дигалогеналканів (в присутності лугів), у яких обидва атоми галогену стоять біля первинного вуглецю, дає альдегід:



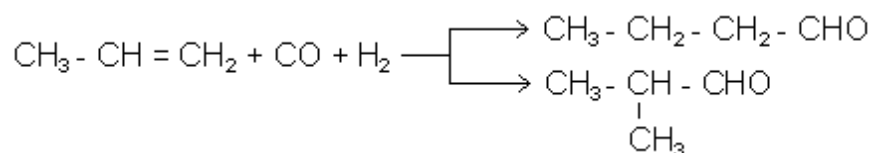
Якщо атоми галогену стоять біля вторинного вуглецю, тоді при гідролізі утворюється кетон:



**7. Взаємодія олефінів з оксидом вуглецю і воднем (оксосинтез).** В присутності кобальтового каталізатора олефіни реагують в рідинній фазі при 150- 250 ат і 373-473 К з оксидом вуглецю і воднем. При цьому утворюються альдегіди, наприклад:



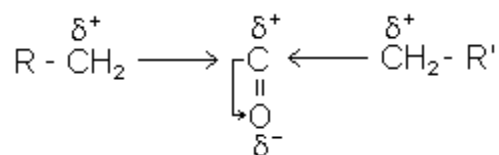
або



Фактично каталізатором цієї реакції є карбоніли кобальту, які утворюються при взаємодії кобальту з оксидом вуглецю і діють як гомогенний каталізатор. Одночасно проходить часткова гідратація альдегідів з утворенням первинних спиртів. Цей процес називається оксосинтезом і дозволяє в промисловому масштабі одержувати різні первинні спирти із ненасичених вуглеводнів.

### Фізичні властивості

В молекулі будь-якого альдегіду чи кетону в зв'язку з великою електронегативністю атома кисню в порівнянні з вуглецевим атомом рухливі електрони  $\pi$ -з'язку в групі  $=\text{C}=\text{O}$  зміщені в сторону атома кисню. Це викликає появу надлишкової електронної густини на атомі кисню ( $\delta^-$ ) і відповідне зменшення електронної густини на карбонільному атомі вуглецю ( $\delta^+$ ), що викликає в свою чергу, зміщення  $\sigma$ -електронів в сусідніх вуглець-вуглецевих зв'язках.



Таким чином, альдегіди і кетони - полярні речовини (дипольні моменти їх близько 2,7 D) з надлишковою електронною густиною на атомі кисню. Практично всі хімічні реакції оксосполук визначаються цим розподілом електронної густини в молекулі, так як в молекулах альдегідів і кетонів на відміну від спиртів немає рухливих атомів водню, їх молекули не асоційовані і температури кипіння значно нижчі, ніж у відповідних спиртів. В цілому температура кипіння кетонів трохи вища, ніж ізомерних їм альдегідів. Розгалуження ланцюга викликає закономірне зниження температури кипіння. Нижчі члени ряду: ацетон, формальдегід, ацетальдегід -

Таблиця 9.

### Фізичні властивості альдегідів та кетонів

Назва	Формула	Температура плавлення, К	Температура кипіння, К
Формальдегід	$H_2C = O$	181	251
Ацетальдегід	$CH_3CHO$	151	252
Пропіоновий альдегід	$CH_3CH_2CHO$	192	322
Масляний альдегід	$CH_3(CH_2)_2CHO$	174	349
Валер'яновий альдегід	$CH_3(CH_2)_3CHO$	181	376
Акролеїн (пропеналь)	$CH_2 = CHCHO$	186	325
Бензальдегід	$C_6H_5CHO$	247	453
Ацетон (диметилкетон)	$CH_3COCH_3$	178	329
Бензофенон (дифенілкетон)	$C_6H_5COC_6H_5$	322	579

розчинні у воді, вищі альдегіди і кетони добре розчиняються в більшості органічних розчинників (спиртах, ефірах і т.п.). Найпростіший із альдегідів - мурашиний альдегід - газ, добре розчинний у воді; нижчі альдегіди - рідини; вищі - тверді речовини. Нижчі альдегіди мають різкий неприємний запах, а вищі - квітковий і навіть застосовуються в парфумерії.

### Хімічні властивості

Сполуки, що містять карбонільну групу, відносяться до найбільш реакційноздатних органічних речовин, причому альдегіди більш реакційноспроможні, ніж кетони. Деякі реакції речовин, які містять карбонільну групу, особливо альдегідів, проходять в надзвичайно м'яких умовах. В цьому відношенні вони наближаються до тих численних реакцій, які відбуваються в живих клітинах організмів (тваринних і рослинних), не потребуючи високої температури, ні таких енергетичних агентів, як сильні мінеральні кислоти, луги, металічний натрій, хлор та інші.

Карбонільна група альдегідів та кетонів робить всю молекулу хімічно-активною, підвищено реакційноздатною. Карбонільний вуглець має електрофільні властивості і реагує з нуклеофільними реагентами, а кисень з надлишковим негативним зарядом має нуклеофільні властивості і реагує з електрофільними реагентами. Карбоніл впливає на іншу частину молекули, що викликає зміщення еле-

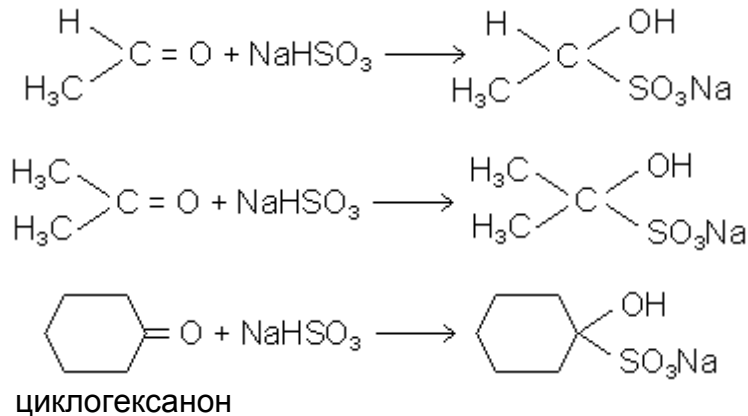


При дії розведених кислот альдегідамиаки дають первинні альдегіди і амонієві солі. Кетони з аміаком в більш жорстких умовах дають продукти складних перетворень.

**1.4. Альдегіди і кетони аліциклічного ряду - циклогексанон, циклопентанон і ті з кетонів, які мають метильну групу, зв'язану з карбонілом, тобто**

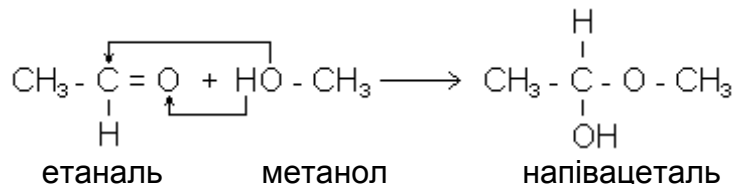
**групу  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$ , здатні приєднувати гідросульфїт (бісульфїт) натрію.**

В результаті утворюються так звані бісульфїтні похідні. В цих сполуках вуглець пов'язаний з сіркою. Реакцію проводять, збовтуючи альдегід або кетон з більш концентрованим розчином  $\text{NaHSO}_3$ :



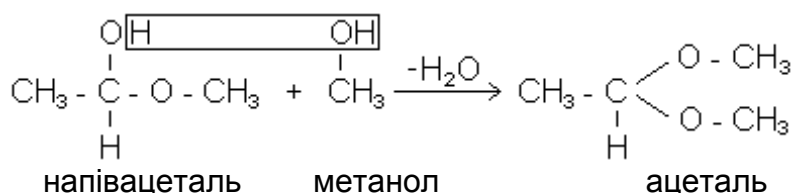
Бісульфїтні сполуки - кристалічні речовини, які розщеплюються при нагріванні з розчином соди або розведеними кислотами з утворенням первинних альдегідів і кетонів. Вони служать для виділення альдегідів і кетонів із їх сумішей з іншими речовинами і одержання їх в чистому вигляді.

**1.5. Утворення ацеталів і напівацеталів.** Реакція йде легко при обробці альдегідів безводними спиртами або фенолами, при нагріванні в присутності каталізаторів (слідів мінеральних кислот). Подібного типу сполуки із кетонів (напівкеталі та кеталі) утворюються в результаті більш складних реакцій, наприклад, дією на кетони етилових ефірів ортокремнієвої кислоти  $\text{Si}(-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . Ацеталі мають приємний ефірний запах. Реакція має дуже важливе значення в процесах біосинтезу складних сахарів та інших фізіологічно важливих речовин, а також в органічних синтетичних виробництвах. Реакція йде за схемою:



В напівацеталях, які є одночасно спиртом і простим ефіром, атом вуглецю з'єднаний з двома атомами кисню, і тому напівацетальний гідроксил, на відміну від звичайних спиртових чи фенольних гідроксилів, має підвищену активність. Причиною особливої реакційної здатності напівацетального гідроксилу є перерозподіл електронної густини при наявності двох  $\text{C}-\text{O}$ -зв'язків біля одного атома вуглецю.

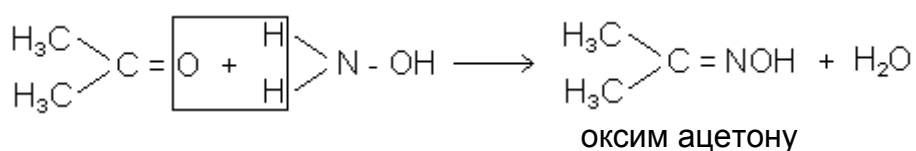
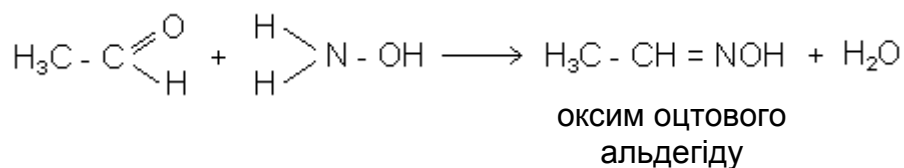
В подальшому напівацеталі взаємодіють з другою молекулою спирту за типом утворення простого ефіру, перетворюючись в ацеталь:



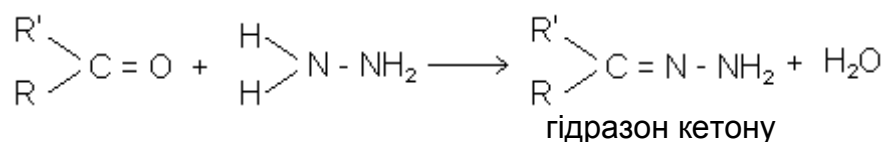
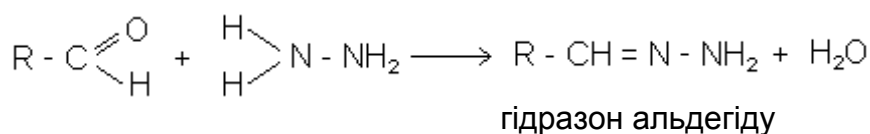
В ацеталях є два ефірних зв'язки біля одного атома вуглецю, тому вони можуть розглядатись як похідні нестійкого двохатомного гемінального спирту. Процеси утворення ацеталей розповсюджені в природі і мають велике значення.

## 2. Повне заміщення карбонільного кисню.

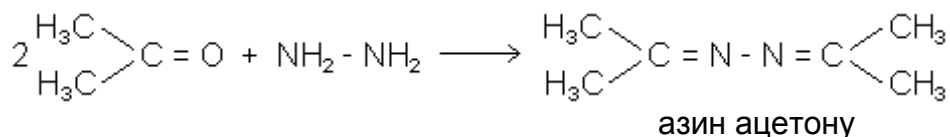
### 2.1. З гідроксиламіном ( $\text{NH}_2 - \text{OH}$ ) альдегіди та кетони дають оксими:



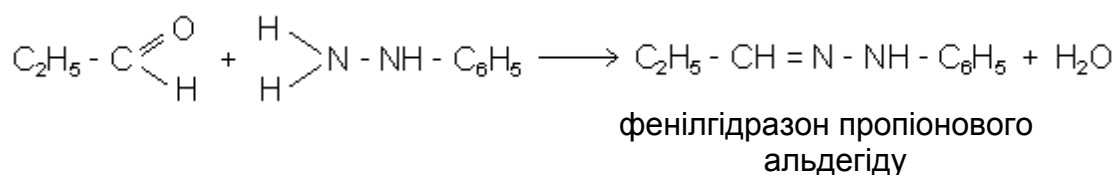
2.2. При дії на альдегід і кетони гідразину ( $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ ) утворюють гідразони:

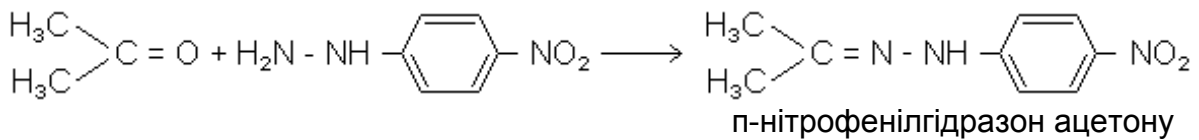


або азини (при інших мольних співвідношеннях):

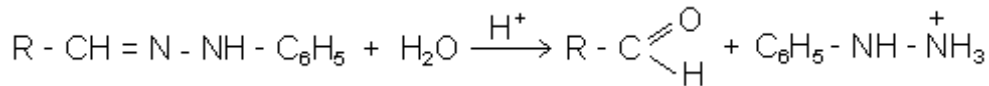


2.3. Альдегіди і кетони при взаємодії з фенілгідрaziном або його похідними, утворюють фенілгідразони:

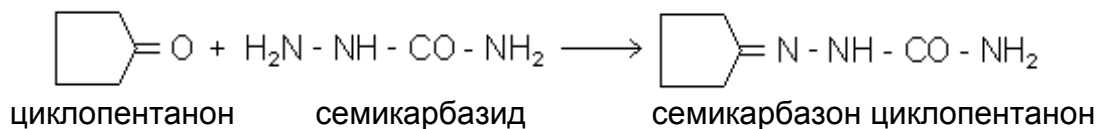




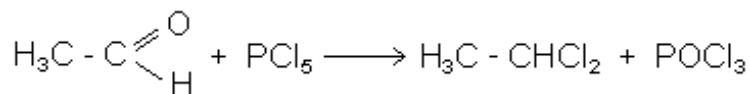
Оксими, гідрозони або фенілгідрозони гідролізуються водними розчинами кислот з утворенням вихідних сполук, наприклад:



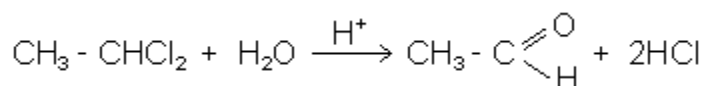
Оксими і фенілгідрозони здебільшого кристалічні речовини з характерними температурами плавлення. Реакцією їх утворення користуються для ідентифікації того чи іншого альдегіду або кетону чи для того, щоб виділити альдегіди і кетони із суміші з речовинами іншого класу. Часто для цих цілей використовують і семикарбазид:



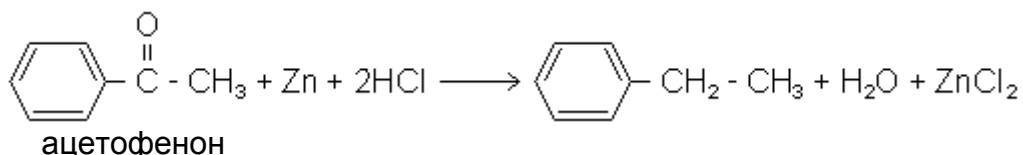
**2.4. При дії п'ятихлористого чи п'ятибромистого фосфору атом кисню в молекулі альдегіду чи кетону заміщується двома атомами галогену:**



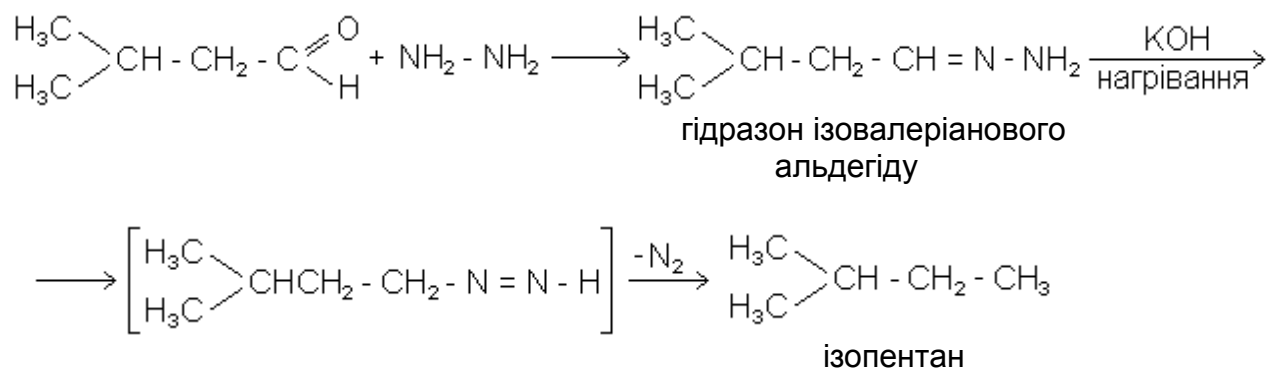
Таким чином, утворюються галогенопохідні вуглеводнів з двома атомами галогену біля одного атома вуглецю, такі дигалогенопохідні, реагуючи з водою в присутності кислот, здатні дати вихідні альдегіди чи кетони:



**2.5. До реакцій заміщення кисню відноситься і відновлення карбонільних сполук до вуглеводнів.** Воно здійснюється або за Клеменсеном (головним чином для ароматичних кетонів) воднем в момент виділення:

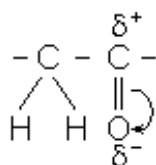


або за реакцією Кіжнера-Вольфа з використанням реакції незаміщених гідрозонів з їдкими лугами:



### 3. Реакції за участю водневого атома в $\alpha$ -положенні до карбонільної групи: галогенування.

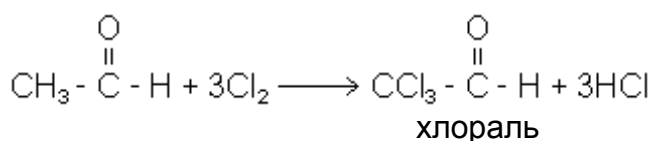
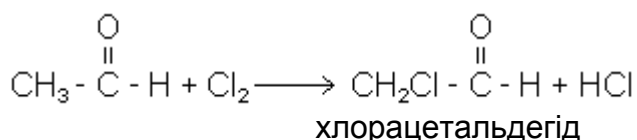
Поляризованість  $\pi$ -зв'язку карбонільної групи і наявність на вуглецевому атомі карбонілу частково позитивного заряду позначається на поведінці атомів водню сусідньої з карбонілом вуглецевої ланки ( $\alpha$ -ланка) альдегідів і кетонів. Звичайно, що в системі



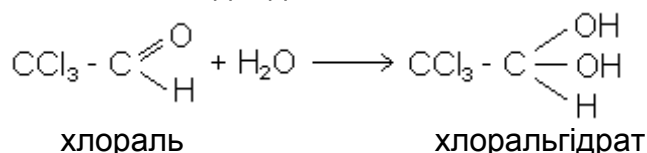
( $\delta^+$  і  $\delta^-$  - означають часткові заряди, тобто частку повного електронного заряду)

водневі атоми під впливом сусіднього  $\delta^+$  заряду утримуються менш міцно, ніж в вуглеводнях, і легше вилучаються із молекули в вигляді протонів.

Рухливість  $\alpha$ -водню позначається і при галогенуванні. При дії вільного галогену альдегіди і кетони легко хлоруються, бромуються і навіть йодуються в  $\alpha$ -положення (реакція іде через енольну форму). У випадку надлишку галогену всі  $\alpha$ -водневі атоми можуть бути заміщені на галоїд:



Рідкий хлораль приєднує воду, утворюючи кристалічний хлоральгідрат. Такі гідрати в реакціях поведуть себе як альдегіди.



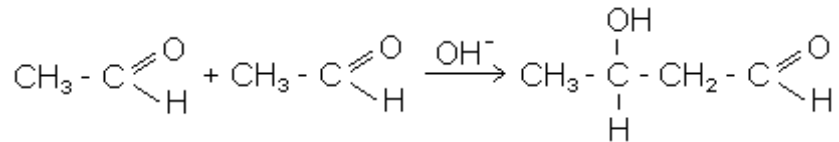
Хлоральгідрат (гідрат трихлорацетальдегіду)  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH}_2)$ ,  $T_{\text{пл.}}$  324,4 К,  $T_{\text{кип.}}$  370,5 К;  $d_4^{66}$  1,575; розчинність у воді 70,6%, розчиняється в органічних розчинниках. Утворюється взаємодією хлоралю з водою. Проміжний продукт у виробництві хлоралю.



Заспокійлива, снодійна і анестезуюча речовина, в великих дозах проявляє наркотичну дію, ГДК у водоймищах 0,2 мг/л.

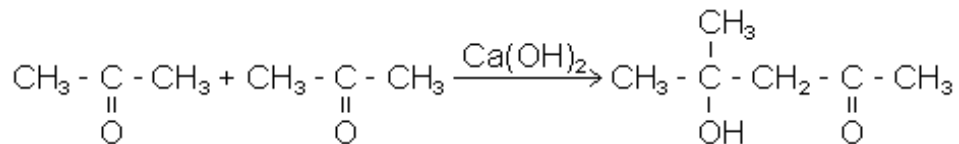
**Реакція конденсації.** При конденсації оксозв'язків одночасно залучаються до реакції  $\alpha$ -метилова група однієї молекули і оксогрупа другої молекули. Альдегіди вступають в ці реакції значно легше, ніж кетони - вже під впливом слабкого лугу або розбавленої кислоти.

Першою фазою реакції є альдольна конденсація, яка проходить шляхом приєднання  $\alpha$ -ланцюга однієї молекули до карбонільної групи другої молекули. При цьому із двох молекул ацетальдегіду одержують альдоль (альдегідалкоголь)

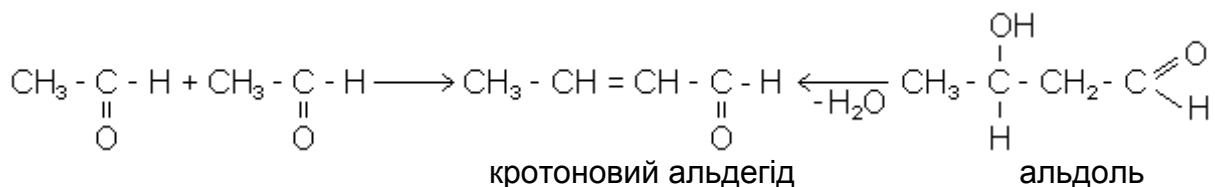


звідкіля і з'явився термін альдольна конденсація.

Із ацетону при альдольній конденсації утворюється "ацетоновий" (діацетоновий) спирт:

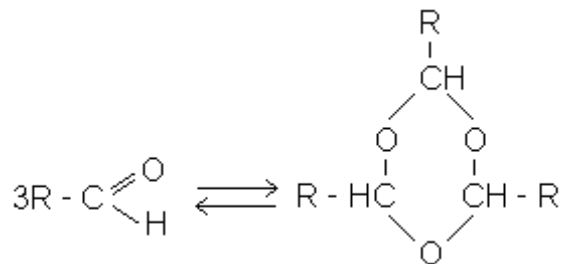


В більш жорстких умовах від продуктів цієї реакції відщепляються вода і утворюється ненасичена оксисполука (із ацетальдегіду - кротоновий альдегід), причому проміжний оксоальдегід або оксикетон звичайно може бути ізольований:

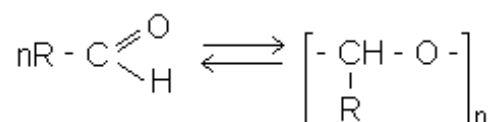


Ця реакція отримала назву кротонової конденсації.

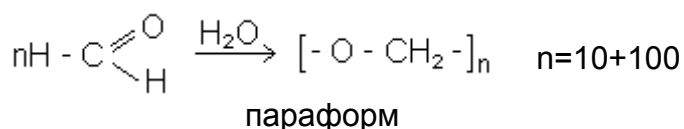
**4. Реакція полімеризації.** Ці реакції характерні тільки для альдегідів. Під впливом мінеральних кислот альдегіди здатні полімеризуватися з утворенням циклічних продуктів:



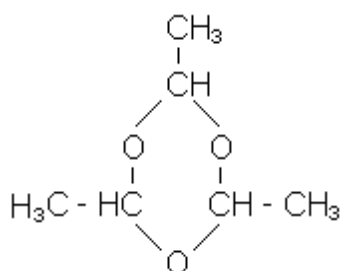
або лінійних полімерних сполук:



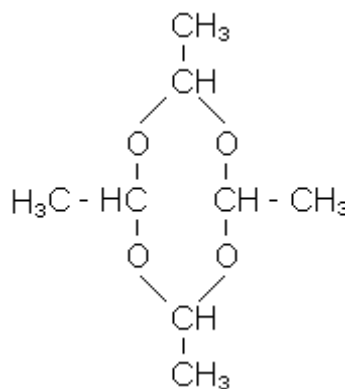
Мурашиний і оцтовий альдегіди здатні утворювати лінійні і циклічні речовини. При цьому мурашиний альдегід полімеризується переважно з утворенням лінійного полімерного продукту - параформу:



Мурашиний альдегід може давати і високомолекулярні сполуки - поліформальдегід (поліметиленоксид). Цей полімер з  $n=1000$  одержують полімеризацією абсолютно сухого формальдегіду в безводному середовищі в присутності каталізатора (третинні аміни). Поліформальдегід використовується для виробництва синтетичного волокна і різноманітних виробів. Полімеризація альдегідів проходить по іонному механізму (катіонному або аніонному). Оцтовий альдегід під впливом слідів мінеральних кислот утворює циклічний тример (паральдегід) і тетрамер (метальдегід):



паральдегід

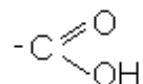


метальдегід

## КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

У спиртах атом вуглецю знаходиться у 1 ступені окислення, в альдегідах та кетонах - в 2 (коли дві валентності атома вуглецю пов'язані з атомами кисню), подальше окислення вуглецю, коли три його валентності пов'язані з киснем, спостерігається у карбонових кислот.

Карбоновими кислотами називаються органічні кислоти, кислотні властивості яких пов'язані з присутністю в молекулі одновалентного радикала карбоксилу



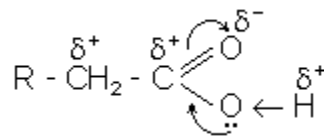
Карбонові кислоти - один з декількох класів органічних кислот. Оскільки багато з них були відкриті при гідролізі жирів, їх часто називають жирними кислотами (ця назва стосується тільки карбонових кислот аліфатичного ряду). Загальна

формула карбонових кислот  $R - C \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{<OH} \end{array}$ , в скороченому запису - RCOOH.

## Класифікація кислот

Карбонові кислоти розрізняють за кількістю карбоксильних груп в молекулі, тобто, як і мінеральні кислоти, за основністю: на одноосновні, або монокарбонові, із однією карбоксильною групою, двоосновні (дикарбонові), трьохосновні (трикарбонові) та багатоосновні (полікарбонові). Крім того, карбонові кислоти класифікують за характером радикала, пов'язаного з карбоксилем: насичені кислоти містять радикал алкану, ненасичені - радикал алкену або алкіну, циклічні - залишок циклоалканів або циклоалкенів, ароматичні кислоти - арильний радикал і т.п.

**Електронна будова карбоксильної групи.** Звичайно для карбонілу поляризація подвійного зв'язку C=O сильно зростає за рахунок додаткового стягування вільної електронної пари від сусіднього атома кисню гідроксильної групи:



Наслідком цього є значне послаблення зв'язку O-H в гідроксилі і легкість відщеплення атома водню від нього в вигляді протона (H<sup>+</sup>). Поява пониженої електронної густини ( $\delta^+$ ) на центральному вуглецевому атомі карбоксилу приводить також до стягування  $\sigma$ -електронів сусіднього зв'язку C-C до карбоксильної групи і появи (як і у альдегідів, так і у кетонів) пониженої електронної густини ( $\delta^+$ ) на  $\alpha$ -вуглецевому атомі кислоти.

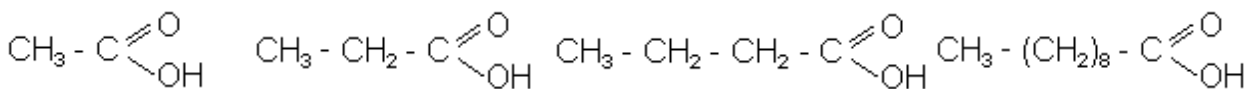
### ОДНООСНОВНІ НАСИЧЕНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

**Гомологічний ряд** одноосновних насичених кислот має загальну формулу C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>2</sub> і починається мурашиною кислотою HCOOH.

**Ізомерія.** Число ізомерів жирних кислот (як і альдегідів) буде співпадати з числом ізомерів, наприклад, галоїдних сполук і спиртів, які містять в молекулі на один атом вуглецю менше ніж кислота. Кислоти з числом вуглецевих атомів меншим чотирьох не мають ізомерів, для кислот загальної формули C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> відомо чотири ізомери. Число ізомерів, як і слід очікувати, збільшується в міру зростання довжини вуглецевого ланцюга.

### Номенклатура кислот

В науковій і популярній літературі широко використовуються тривіальні назви кислот, дані їм частіше всього за природним джерелом, з якого вони вперше були виділені. Наприклад, мурашина, оцтова і т.п. За одним з принципів раціональної номенклатури за основу береться мурашина кислота HCOOH, яка називається "карбоною кислотою", а всі інші називаються за вуглеводнем, радикал якого пов'язаний з карбоксилем. Наприклад:



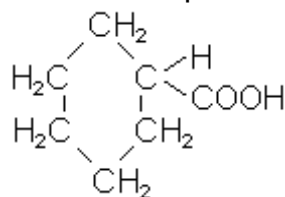
метанкарбонова  
кислота  
(оцтова)

етанкарбонова  
кислота  
(пропіонова)

пропанкарбонова  
кислота  
(масляна)

нонанкарбонова  
кислота  
(капринова)

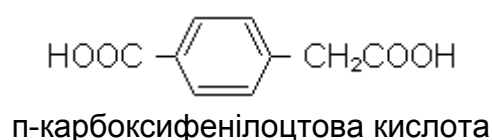
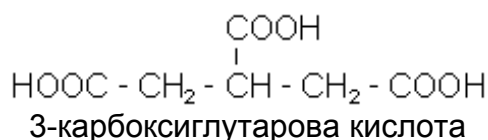
На сьогодні закінчення "карбонова кислота" використовується тільки в назвах циклічних кислот, наприклад: циклогексанкарбонова кислота:



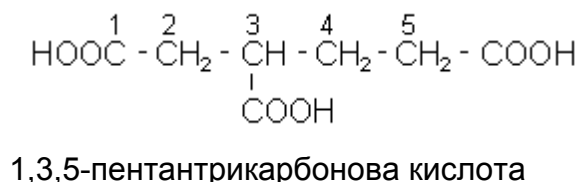
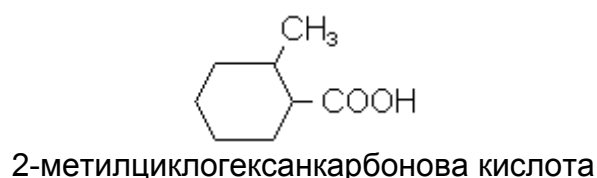
За номенклатурою ЮПАК аліфатичні кислоти називають, додаючи до назви родоначального вуглеводню закінчення -ова (або -діова кислота). Нумерацію аліфатичних кислот завжди проводять таким чином, щоб найменший номер надавався карбоксильній групі:



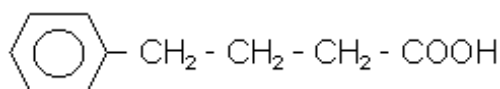
Для простих структур рекомендується застосовувати тривіальні назви. Карбоксильна група може бути позначена префіксом карбокси-, якщо вона приєднана до групи, названої як заміщувач, або, якщо в сполуці присутня інша група, яка має перевагу при переліку як головна група:



Групу -COOH можна назвати "карбонова кислота":

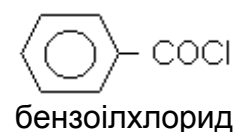
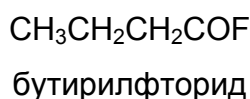
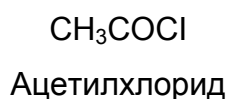


Циклічні кислоти з карбоксильною групою в боковому ланцюгу називають як заміщені аліфатичні кислоти:

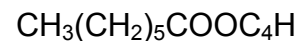
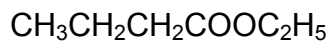


4-фенілбутанова кислота  
(або 4-фенілмасляна кислота)

Галогенангідриди кислот називають, додаючи у вигляді префікса до назви радикала назву галогена:



Складні ефіри називають, додаючи у вигляді префіксу назву спиртового радикала до назви кислоти, в якій закінчення -ова замінюється на -ат або -оат. Для найпростіших кислот використовують тривіальні назви:



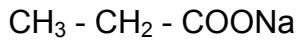
Метилформіат

етилбутират

бензилбензоат

бутилгептаноат

Солі кислот називають, додаючи до видозміненої назви радикала кислоти (в назві закінчення -іл замінюють на -ат) назву катіона:



пропіонат натрію



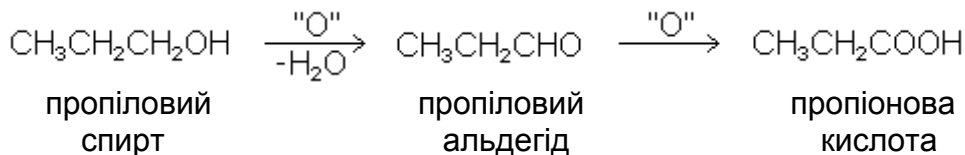
бензоат амонію

## Способи утворення

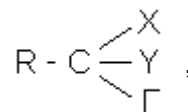
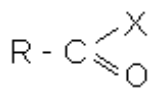
**Окислення вуглеводнів, первинних спиртів, альдегідів та кетонів із руйнуванням вуглеводневого скелета.**

Первинні спирти легко окислюються через стадію альдегіду (або безпосередньо) в кислоти з тією ж кількістю вуглецевих атомів.

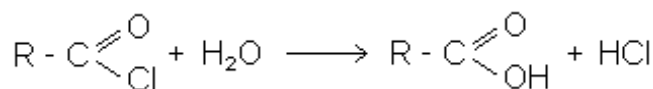
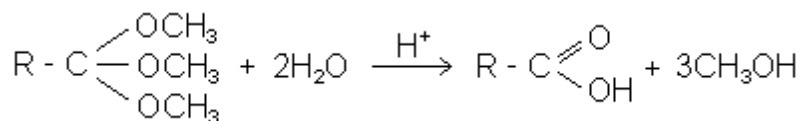
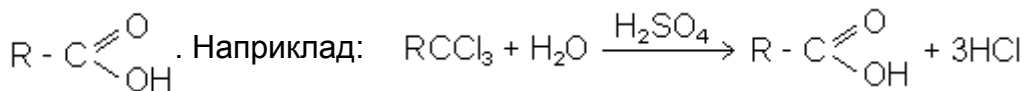
Окислення проводиться сильним окислювачем, таким, як хромова суміш:



**2. Способи, засновані на гідролізі:** Будь-які сполуки типу:



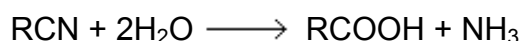
де X, Y, Г - атоми галогену, кисню та азоту (в останніх двох випадках пов'язані з воднем або якими-небудь групами атомів), при гідролізі утворюють кислоту:



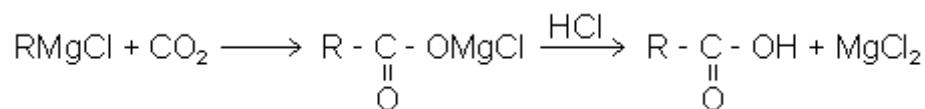
Гідроліз нітрילів кислот має велике значення, як метод синтезу карбонових кислот, так як нітрили легко добувають алкілуванням солей синільної кислоти:



В результаті гідролізу утворюються кислоти, які містять на один атом вуглецю більше, ніж початковий галогеновий алкіл:

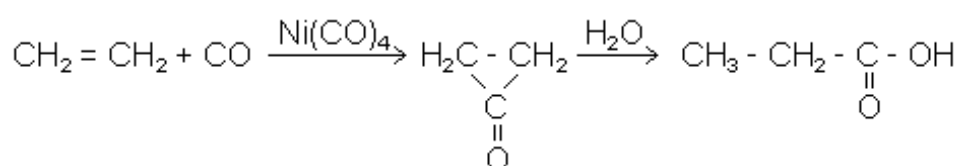


**3. Металоорганічний синтез.** При дії діоксиду вуглецю на металоорганічні сполуки лужних металів, магнію та алюмінію утворюються солі кислот, що містять на один атом вуглецю більше, ніж алкільні групи взятих металоорганічних сполук, які далі розкладаються дією розведеної кислоти:

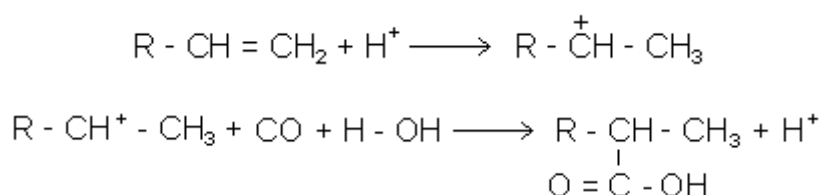


Це один з найважливіших лабораторних способів синтезу карбонових кислот.

**4. Важливе промислове значення має синтез кислот (починаючи з пропіонової) дією на олефіни оксиду вуглецю та води в присутності карбонілу нікелю як каталізатора (синтез Реппе):**



У 1953 році Хааф та Кох відкрили спосіб утворення кислот дією оксиду вуглецю на олефіни в концентрованому розчині сірчаної кислоти. Смісл реакції в алкілюванні оксиду вуглецю утвореним з олефіну та іона водню алкілкатіоном:



В цих реакціях замість оксиду вуглецю можна вводити мурашину кислоту, яка з сірчаною кислотою утворює оксид вуглецю, а сірчану кислоту можна замінити фторсульфоною або гідратом трифтористого бору  $\text{H}^+(\text{HOBf}_3)^-$ .

### Фізичні властивості кислот

Нижчі члени ряду жирних кислот являють собою при звичайній температурі рухомі рідини з гострим кислотним запахом, здатні кристалізуватись при охолодженні. З водою вони змішуються в усіх відношеннях. Починаючи з масляної (також і ізомасляної) кислоти, це - обмежено розчинні у воді маслянисті рідини з неприємним запахом. Вищі кислоти - речовини, розчинні у спирті та ефірі. Густина нижчих членів ряду більше одиниці; з підвищенням молекулярної ваги густина зменшується.

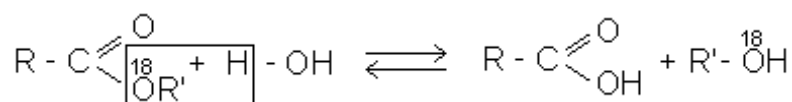
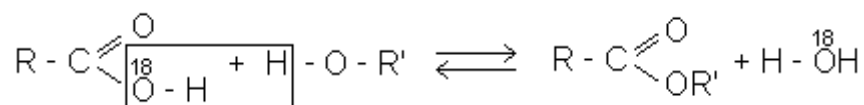
Нижчі кислоти легко переганяються як самі, так і разом з водяною парою і тому мають назву летких жирних кислот.

На фізичних властивостях карбонових кислот відбивається значний ступінь асоціації внаслідок утворення водневих зв'язків.

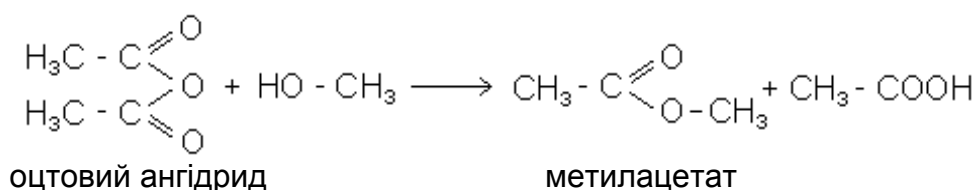
Кислоти утворюють більш міцні водневі зв'язки, ніж спирти, так як зв'язки О-Н в них в більш значній мірі поляризовані. Крім того, карбонові кислоти здатні утво-



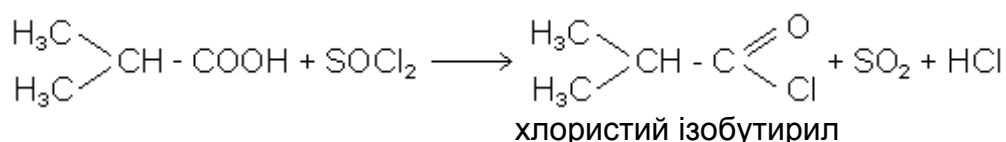
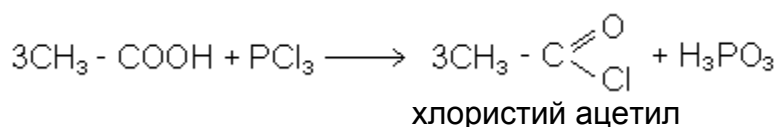
Складним ефіром карбонової кислоти називають продукт заміщення гідроксильної групи кислоти на залишок спирту -OR. Спеціальними дослідями з ізотопами кисню встановлено такий механізм реакції етерифікації:



Більш легко, ніж з кислотами, спирти реагують з галогенангідрідами або ангідридами кислот:

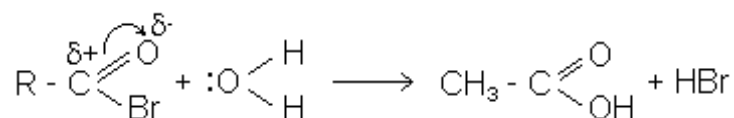


**3. Дія галогенуючих агентів.** Дією на кислоти галогенідів фосфору чи  $\text{SOCl}_2$  утворюють галогенангідріди кислот.

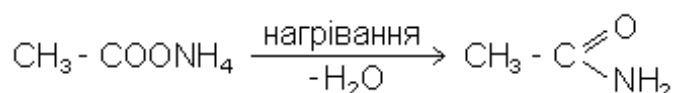


Галогенангідрідами кислот називають продукт заміщення гідроксильної групи на атом галогену. Галогенангідріди кислот - активні ацилюючі реагенти, тобто сполуки, за допомогою яких ацил (залишок кислоти)  $R - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$  вводиться в інші молекули.

Через сильну поляризацію зв'язку C-Hal галогенангідріди енергійно реагують з багатьма нуклеофільними реагентами:

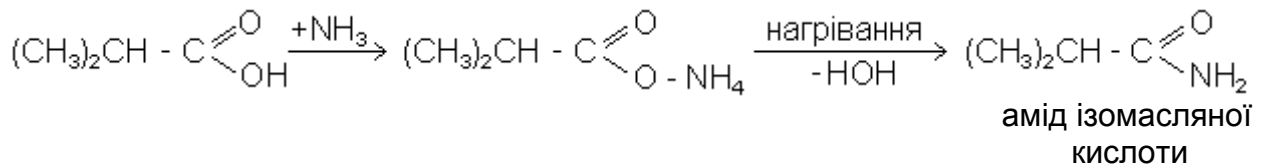


**4. При нагріванні амонієвих солей кислот утворюються аміді:**

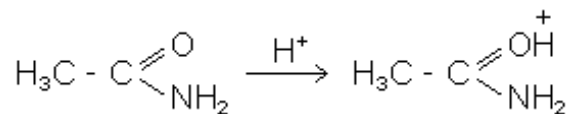




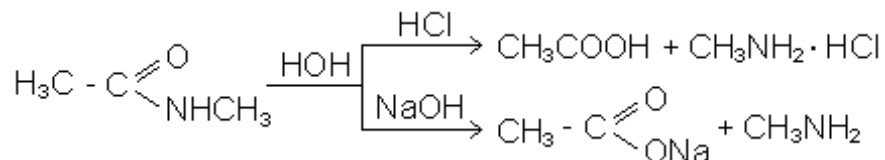
Зв'язок N-C фрагмента  $-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{N} \end{matrix}$  називають амідним зв'язком. В жорстких умовах аміди утворюються і при дегідратації амонієвих солей карбонових кислот:



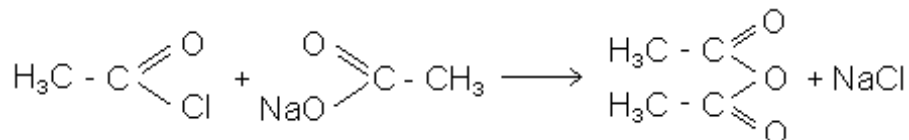
Так як вільна електронна пара атома азоту бере участь у супряженні (мезомерний ефект), аміди майже позбавлені основних властивостей (рKa їх супряжених кислот близько -1). Тільки в дуже кислих середовищах аміди приєднують протон, причому протонізація іде в більшій мірі по атому кисню:



При дії в кислих та лужних середовищах аміди гідролізуються з утворенням кислот та амінів:



**5. При нагріванні суміші галогенангідриду кислоти та її безводної солі утворюються ангідриди кислот:**



В ангідридах зв'язок C - O також сильно поляризований як і галогенангідриди, вони активно реагують з нуклеофільними реагентами:



**6. Гідроліз солей лужних металів.** При сплавленні солей лужних металів карбонових кислот з лугами проходить розщеплення вуглецевого ланцюга і декарбоксілювання, в результаті чого із вуглецевого радикала кислоти утворюється відповідний вуглеводень, наприклад:

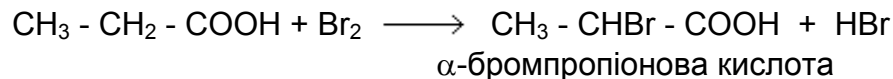


**7. Суха перегонка кальцієвих та барієвих солей карбонових кислот (крім мурашиної кислоти) призводить до утворення кетонів.** Так, при перегонці оцтовокислого кальцію, утвореного із  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , утворюється диметилкетон, при перегонці пропіонового кальцію - диетилкетон:

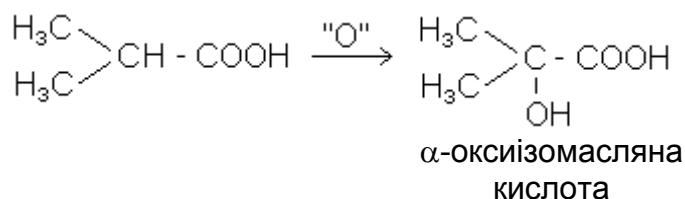


Якщо в реакції з  $\text{CaCO}_3$  реагує суміш двох різних кислот, тоді утворюється суміш солей, причому аніони можуть бути як однаковими  $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$ , так і різними:  $\text{RCOO} - \text{Ca} - \text{OOCR}'$ .

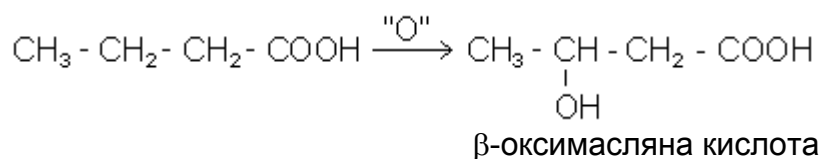
**8. Галогенування кислот. Водневі атоми вуглецевих радикалів в кислотах по реакційній здатності подібні атомам водню в алканах.** Виняток складають атоми водню, розміщені біля  $\alpha$ -вуглецевого атома (котрий пов'язаний з карбоксилем). Так, при дії хлору чи бром, в присутності переносників галогенів ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{I}_2$  та інші), на карбонові кислоти або на їх хлорангідриди проходить заміщення саме  $\alpha$ -водневих атомів:



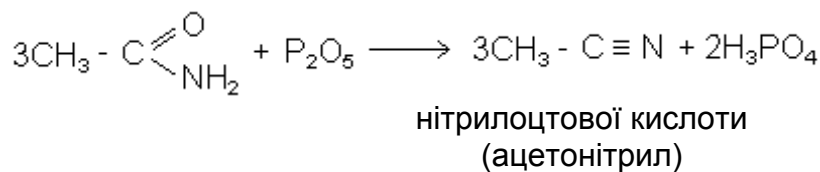
**9. Дія окислювачів.** Одноосновні карбонові кислоти, як правило, стійкі до дії окислювачів. Легко окислюються тільки мурашина кислота (до  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ ) і кислоти з третинним атомом вуглецю в  $\alpha$ -положенні. При окисленні останніх утворюються  $\alpha$ -оксикислоти:



В тваринних організмах одноосновні карбонові кислоти також здатні окислюватись, причому атом кисню направляється завжди в  $\beta$ -положення. Так, наприклад, в організмі хворих діабетом масляна кислота переходить в  $\beta$ -оксималяну кислоту.

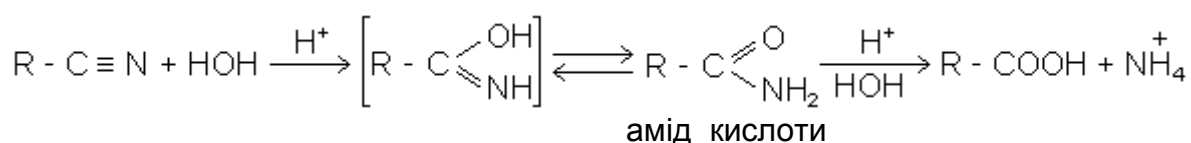


10. При дії на незаміщені амідні речовини, які сильно віднімають воду, можуть бути отримані нітрили:



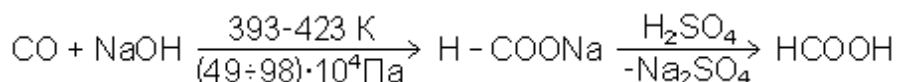
Нітрили ще більш слабкі основи, ніж амідні, рК<sub>a</sub> супряженої кислоти RCNH<sup>+</sup> близько - 10. Це пояснюється тим, що вільна пара електронів атома азоту в нітрилі займає sp-орбіталь, в якій вклад s-орбіталі, що глибоко знаходиться, дуже великий (50%) і вона мало доступна для протона.

Найбільш важливою реакцією нітрилів є їх гідроліз, який може бути здійснений ступінчато:

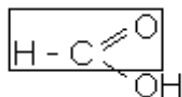


### Окремі представники одноосновних насичених кислот

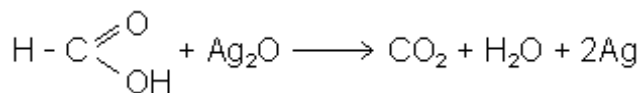
**Мурашина кислота (метанова) HCOOH** - перший представник гомологічного ряду карбонових кислот. Безбарвна рідина з різким запахом. Свою назву ця кислота одержала в зв'язку з виділенням її вперше із червоних лісових мурах. Звідси і її латинська назва - *acidum formicum*. Мурашина кислота зустрічається в вільному стані. Вона міститься в соках кропиви, хвої, фруктах, а також в поті і сечі. В промисловості одержують із її натрієвої солі, яка утворюється при пропусканні оксиду вуглецю через розплавлений гідроксид натрію:



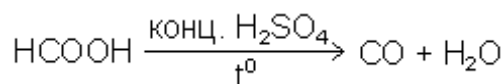
Мурашина кислота - найбільш активна в ряду карбонових кислот. Це пояснюється тим, що її карбоксильна група пов'язана не з радикалом, а з атомом водню, який не зменшує (але й не збільшує) кислотні властивості цієї групи: її рК<sub>a</sub>=3,75. Глянувши на структуру мурашиної кислоти, можна переконатись, що її молекула містить альдегідну групу:



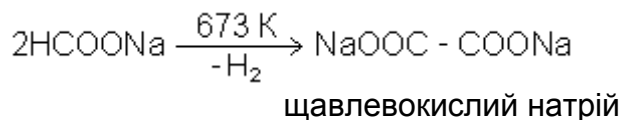
Тому вона, подібно альдегідам, є сильним відновлювачем:



При нагріванні з концентрованою сірчаною кислотою ця кислота розкладається з утворенням оксиду вуглецю і води:



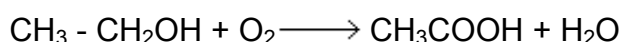
Таким чином можна отримати чистий оксид вуглецю. Форміат натрію (натрієва сіль мурашиної кислоти) при сплавленні утворює сіль щавлевої кислоти:



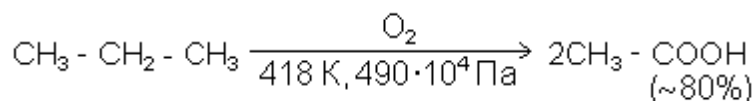
Мурашина кислота застосовується в текстильній (як протрава при фарбуванні) та шкіряній (дублення шкір) промисловості, медицині, виробництві деяких полімерів, а також в органічному синтезі.

**Оцтова кислота (етанова)  $\text{CH}_3\text{COOH}$**  - при звичайній температурі безбарвна рідина з різким запахом. Безводна оцтова кислота замерзає при 289,6 К, називається льодяною. Водний розчин (70-80 %) оцтової кислоти називається оцтовою есенцією, а 3-5 %-ний - столовим оцтом.

Оцтова кислота часто зустрічається в природі. Вона міститься в сечі, поті, жовчі і шкірі тварин, рослинах. Утворюється при оцтовокислому бродінні рідин, що містять спирт (вино, пиво). Це протікає під впливом "оцтового грибка" завжди присутнього в повітрі:



В промисловості оцтову кислоту отримують при рідиннофазному окисненні вуглеводнів нафти або ацетальдегіду в присутності солей марганцю (каталізатор):



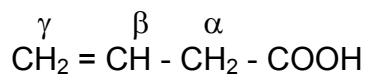
Крім цього, її можна отримати із ацетилену за реакцією Кучерова або окисленням етилового спирту. Оцтова кислота - слабка кислота, її  $\text{pK}_a=4,75$ . Вона досить широко застосовується в хімічній промисловості при виробництві ацетатного шовку, барвників, складних ефірів, хлороцтової кислоти, оцтового ангідриду, солей і т.д. Застосовується в харчовій промисловості, а також в органічному синтезі (наприклад, як ацилюючий агент).

**Пальмітинова  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  і стеаринова  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  кислоти** є важливими представниками вищих жирних кислот. Їх отримують при омиленні жирів, а також каталітичним окисленням парафінів. Солі цих кислот називаються милами. Натрієві і калієві мила розчинні у воді і добре "миляться". Солі магнію, кальцію, барію і деяких інших металів дуже погано розчиняються у воді; тому звичайні мила в жорсткій воді переходять в нерозчинний стан, не миляться, не піняться, стають липкими. Пальмітинова кислота в вигляді ефірів складає головну частину спермацету і бджолиного воску. Суміш твердих жирних кислот, яка складається головним чином із  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  і  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  і утворюється при омиленні жирів, називається стеарином. Стеарин з добавкою невеликої кількості парафіну іде на виробництво свічок.

## НЕНАСИЧЕНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ПОХІДНІ

Існує гомологічний ряд ненасичених кислот загальної формули  $C_nH_{2n-1}COOH$ , який відповідає ряду алкенів. Також можливі кислоти більшої ненасиченості, з декількома подвійними зв'язками або з потрійним зв'язком. Перший гомолог називається акриловою кислотою. Наступний гомолог - бутенова кислота існує у вигляді чотирьох ізомерів. Структурні формули цих, а також інших ненасичених кислот наведені в таблиці 11. Як видно із наведених прикладів, у ненасичених кислот має місце ізомерія ланцюга, ізомерія положення подвійного зв'язку відносно карбоксилу, просторова (цис- транс-ізомерія).

Назви ненасичених кислот будуються таким же чином, як і насичених, але місце подвійного зв'язку вказується або цифрою, що означає номер атома вуглецю, після якого йде подвійний зв'язок, або двома грецькими буквами, які показують, між якими атомами є подвійний зв'язок. Так, вінілоцтова кислота може бути названа як бутен-3-ова або  $\beta, \gamma$ -бутенова:

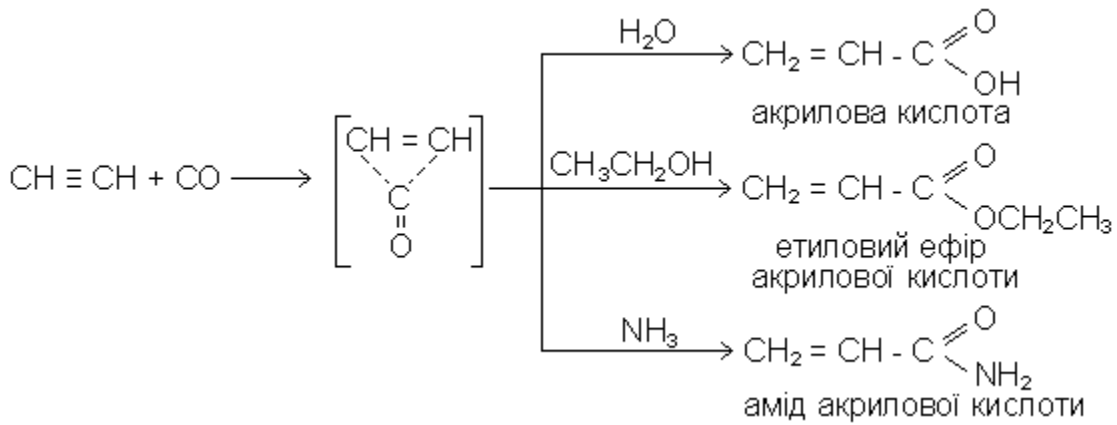


Таблиця 11.

### Ненасичені аліфатичні кислоти

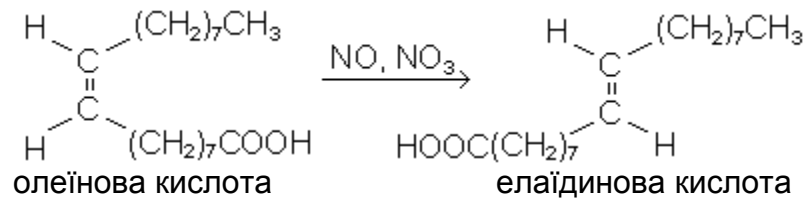
Назва кислоти		Формула кислоти
систематична	тривіальна	
Пропенова	Акрилова	$CH_2 = CH - COOH$
Пропінова	Пропіолова	$CH \equiv C - COOH$
2-метилпропенова	Метакрилова	$CH_2 = \underset{\substack{  \\ CH_3}}{C} - COOH$
транс-бутен-2-ова	Кротонова	$\begin{array}{c} H_3C \quad H \\ \diagdown \quad / \\ C \\ = \\ C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad COOH \end{array}$
цис-бутен-2-ова	Ізокротонова	$\begin{array}{c} H \quad CH_3 \\ \diagdown \quad / \\ C \\ = \\ C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad COOH \end{array}$
цис-октадецен-9-ова	Олеїнова	$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$
цис-бутен-2-діова	Малеїнова	$\begin{array}{c} H \quad COOH \\ \diagdown \quad / \\ C \\ = \\ C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad COOH \end{array}$
транс-бутен-2-діова	Фумарова	$\begin{array}{c} HOOC \quad H \\ \diagdown \quad / \\ C \\ = \\ C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad COOH \end{array}$





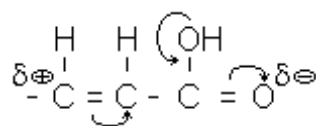
### Фізичні властивості

Нижчі гомологи та деякі вищі - рідини, решта - кристалічні речовини. Нижчі кислоти добре розчиняються у воді і мають сильний та гострий запах, вищі не розчиняються і не мають запаху. Ненасичені кислоти проявляють більш сильні кислотні властивості, ніж відповідні насичені кислоти і можуть існувати у вигляді цис-транс-ізомерів. Всі природні ненасичені високомолекулярні кислоти, як правило, відносяться до цис-ряду. Однак цис-ізомери при певних умовах можуть перетворюватись в транс-ізомери. Так, наприклад, при дії на олеїнову кислоту оксидів азоту вона перетворюється в тверду елаїдинову кислоту, яка є транс-ізомером:



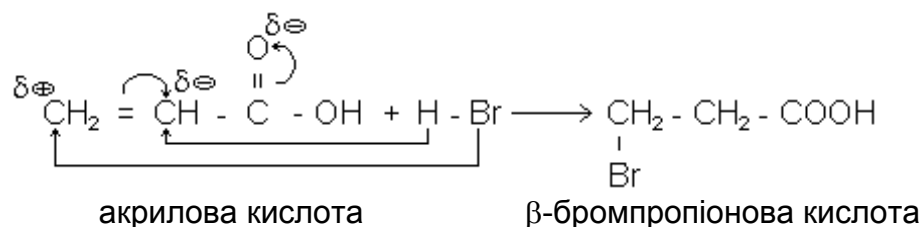
### Хімічні властивості

Властивості ненасичених кислот визначаються взаємним розташуванням карбоксильної групи та подвійного зв'язку. Кислоти цього ряду є значно більш сильними кислотами (особливо ті, у яких подвійний зв'язок знаходиться поряд з карбоксильною групою), ніж насичені жирні кислоти. Ненасичені кислоти мають всі характерні властивості органічних кислот, тобто здатність утворювати солі, хлорангідриди, ангідриди, складні ефіри, аміди та інші похідні карбонових кислот, крім того, вони дають і реакції подвійного зв'язку, характер яких залежить від взаємного розташування подвійного та карбоксильного зв'язків. При  $\alpha$ ,  $\beta$  - розташуванні подвійного і карбоксильного зв'язків в молекулі утворюється супряжена система зв'язків, в якій розподіл електронної густини буде відповідати схемі:



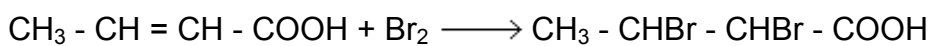
Супряження посилює рухомість гідроксильного водню, а ненасичені кислоти характеризуються більшими константами дисоціації, ніж відповідні насичені, тобто вони є значно сильнішими кислотами.

Реакції приєднання за подвійним зв'язком мають такі особливості: при взаємодії з електрофільними реагентами, наприклад, з галогеноводнями,  $\alpha$ ,  $\beta$  - ненасичених кислот (в зв'язку зі збільшенням електронної густини біля  $\alpha$  - атома вуглецю) водень агента, що приєднується, направляється до нього, хоча він менш гідрогенізований (що не відповідає правилу Марковникова), а галоген приєднується в  $\beta$  - положення.

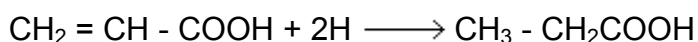


До  $\beta$  -  $\gamma$  - ненасичених кислот приєднання відбувається так само, тому що і в цих кислотах ще достатньо виявляється індукційний електронно-притягувальний ефект карбоксильної групи. В кислотах із більш ізольованими зв'язками, тобто  $\gamma$ ,  $\sigma$  - та ще більш віддаленими від карбоксилу подвійними зв'язками, приєднання відбувається в відповідності з правилом Марковникова (водень направляється до більш гідрогенізованого атома вуглецю).

**2. Приєднання галогену, наприклад:**

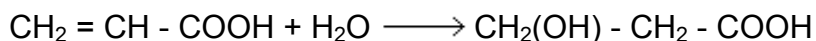


**3. Приєднання водню.** Кислоти типу акрилової кислоти особливо легко приєднують водень при дії амальгами натрію у водному розчині, перетворюючись в насичені кислоти:

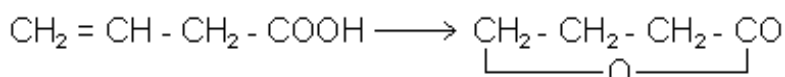


Добре йде приєднання водню при гідруванні в рідинній фазі в присутності каталізаторів (Ni, Pt, Pd).

**4. Приєднання води.** Акрилова кислота та її гомологи ( $\alpha$ ,  $\beta$  - ненасичені кислоти) під дією, наприклад, сірчаної кислоти легко приєднують воду з утворенням  $\beta$  - оксикислот:



$\beta$  -  $\gamma$  - ненасичені кислоти під впливом сірчаної кислоти дають сполуки, які називаються лактонами:

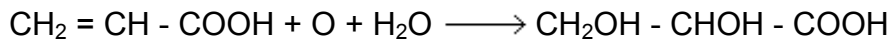


**5. Приєднання аміаку.** Приєднуючи молекулу аміаку,  $\alpha$  -  $\beta$  - ненасичені кислоти дають  $\beta$  - амінокислоти:



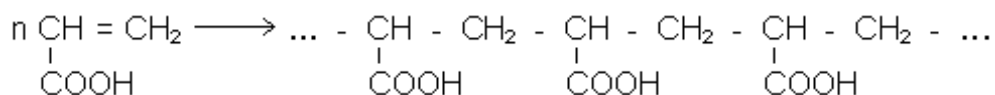


**6. Окислення.** При окисленні перманганатом в лужному середовищі утворюються діоксикислоти:



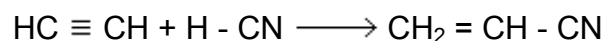
Більш енергійне окислення призводить до розщеплення молекули кислоти за місцем подвійного зв'язку. Завдяки цьому по числу атомів вуглецю в продуктах розщеплення можна встановити положення подвійного зв'язку у вихідній молекулі.

**7. Реакції полімеризації.** Характерною особливістю ненасичених кислот та їх ефірів є здатність до полімеризації, наприклад: акрилова кислота (температура плавлення 286 К, температура кипіння 413 К) легко полімеризується, утворюючи високомолекулярну поліакрилову кислоту:

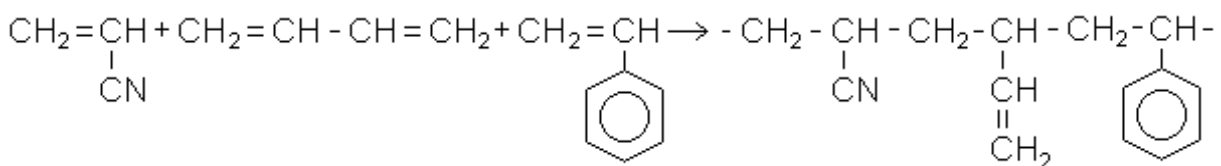


Полімерні ефіри акрилової кислоти застосовуються для отримання речовин, що утворюють плівку в'язучих речовин та пластичних мас.

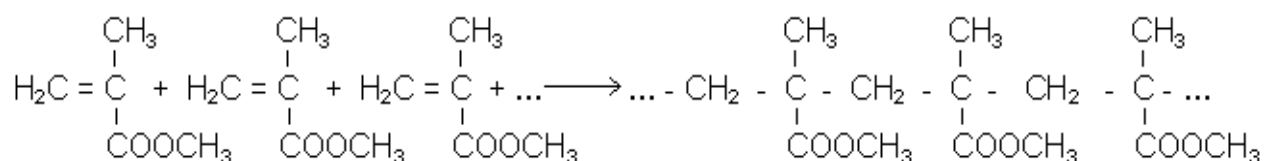
Нітрил акрилової кислоти - рідина (температура плавлення 351 К) утворюється дегідратацією оксинітрилу або приєднанням синильної кислоти до ацетилену в присутності солей міді (1):



Акрилонітрил виробляється хімічною промисловістю у великих кількостях, так як він є одним з вихідних мономерів для отримання важливих високополімерних синтетичних матеріалів. Шляхом полімеризації акрилонітрилу або сополімеризацією його з деякими іонними мономерами отримують цінні синтетичні волокна, які замінюють шерсть (нітрон - СНГ, орлон, акрилат США та ін.). Сополімеризацією акрилонітрилу з бутадієном отримують бензостійкі синтетичні каучуки, а потрібний сополімер на основі акрилонітрилу, бутадієну та стиролу дає особливо міцні пластмаси, які називаються АБС-пластиками.



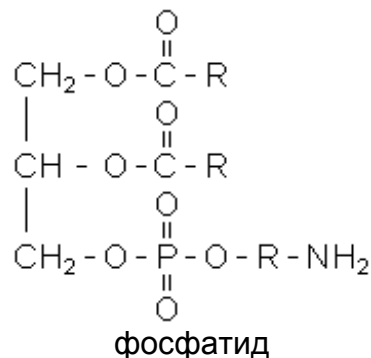
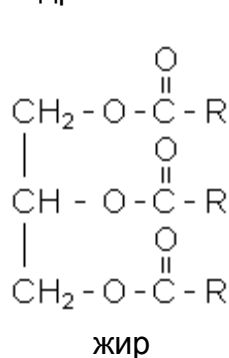
Важливе промислове значення мають полімери на основі складних ефірів метакрилової кислоти, які застосовують для виробництва органічного скла (плексигласу), полімеризацію можна зобразити схемою:



При сухій перегонці полімерів ефірів акрилової та метакрилової кислот відбувається зворотний процес деполімеризації з утворенням вихідних мономерів.

## Ліпіди

Ліпідами називаються нерозчинні у воді та розчинні у вуглеводнях і ефірі речовини, що входять до складу тканин тварин. До них, зокрема, відносяться жири, тобто повні складні ефіри гліцерину та фосфатиди, тобто дигліцериди жирних кислот, в яких гліцерин частково етерифікований фосфорною кислотою, а кислота другим своїм гідроксилом етерифікує аміноспирти:



Окислювальне розщеплення жирів - універсальний біохімічний процес, який проходить у всіх живих організмах та постачає енергію, необхідну для життєдіяльності. Жири нарівні з білками та вуглеводами - один з трьох основних поживних компонентів для ссавців.

Жири вперше були отримані синтетично Бертелло (1854) нагріванням гліцерину з жирними кислотами.

Природні тваринні та рослинні жири (рослинні жири - олія) складаються, головним чином із складних ефірів гліцерину та різних органічних кислот, в основному  $\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$ . Жири містять в собі дві чи три головні кислоти та деякі інші кислоти в меншій кількості. Так як спирт у всіх природних жирах однаковий - гліцерин, то відміни, що спостерігаються між спиртами, обумовлені виключно органічними кислотами:

Таблиця 12.

### Найважливіші кислоти, виділені із природних жирів

Кислота	Кількість ато-мів вуглецю в ланцюгу	Формула
Капронова	$\text{C}_6$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Каприлова	$\text{C}_8$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Капринова	$\text{C}_{10}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Пальмітинова	$\text{C}_{16}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Стеаринова	$\text{C}_{18}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ненасичені кислоти		
Олеїнова	$\text{C}_{18}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\overset{10}{\text{CH}} = \overset{9}{\text{CH}} - (\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Лінолева	$\text{C}_{18}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\overset{13}{\text{CH}} = \overset{12}{\text{CH}}\overset{10}{\text{CH}_2}\overset{9}{\text{CH}} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ліноленова	$\text{C}_{18}$	$\text{CH}_3\overset{16}{\text{CH}_2}\overset{15}{\text{CH}} = \overset{13}{\text{CH}}\overset{12}{\text{CH}_2}\overset{10}{\text{CH}} = \overset{9}{\text{CH}}\overset{8}{\text{CH}_2}\overset{7}{\text{CH}} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

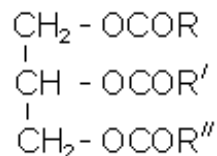
Кислоти, що входять до складу жирів, доцільно поділяти на дві категорії: головні та другорядні. Головними кислотами жиру вважаються ті, вміст яких в жиріві

перебільшує 10% (олеїнова, пальмітинова, стеаринова). Більшість жирів містить дві чи три головні кислоти, а також ряд другорядних. Всі кислоти утворюють за можливістю більшу кількість змішаних гліцеридів (**принцип рівномірного розподілу**) - складних ефірів гліцерину та органічних кислот. Іншими словами, кожна молекула гліцериду прагне до якомога більш гетерогенного складу.

Як правило, жири не витримують перегонки і розкладаються, навіть якщо їх переганяють при низькому тиску. Температура плавлення, а, відповідно, і консистенція жирів, залежать від будови кислот, що входять до їх складу. Тверді жири, що плавляться при відносно високій температурі, складаються головним чином із гліцеридів насичених кислот, а в оліях, що плавляться при більш низьких температурах, які являють собою густі рідини, містяться значні кількості ненасичених кислот. Для характеристики жирів застосовуються, як правило, температура твердіння, яка не збігається з температурою плавлення - вона дещо нижча. Температура твердіння жиру також обумовлена характером кислот, що входять до його складу: вона тим вища, чим більший вміст насичених кислот.

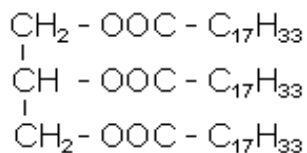
Жири розчиняються в ефірі, полігалогенопохідних, сірковуглеці, бензолі, толуолі, бензині.

Гліцериди мають таку загальну формулу:

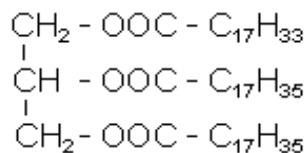


де R, R', R'' - вуглеводневі радикали.

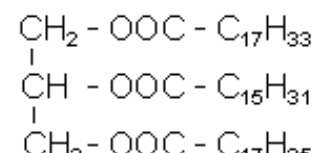
Три гідроксили гліцерину можуть бути етерифіковані або тільки однією, наприклад, пальмітиною чи олеїною, або двома чи трьома різними кислотами:



триолеїн



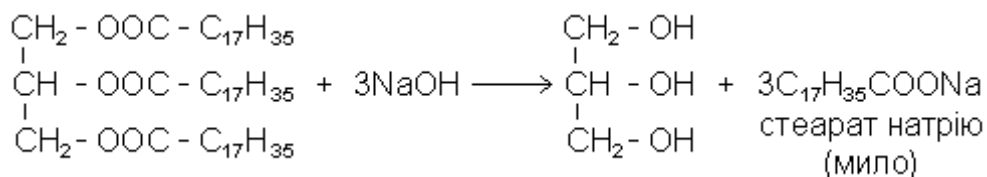
олеодистеарин



олеопальмітостеарин

## Хімічні властивості жирів

**1. Гідроліз (омилення).** Серед реакцій жирів особливе значення має гідроліз, який можна здійснити як кислотами, так і основами (лужний гідроліз). Омилення жирів за допомогою їдкого натру або їдкого калі проводиться, головним чином, при отриманні мила. Мило являє собою лужні солі вищих жирних кислот:

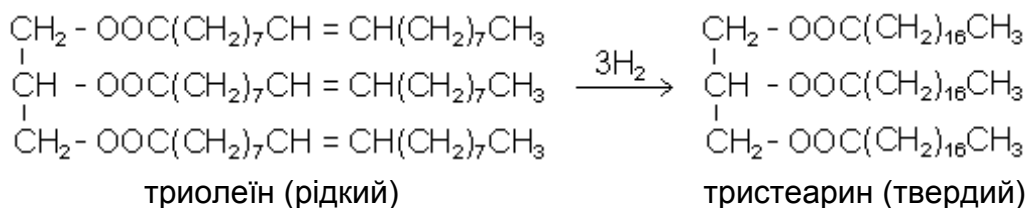


В промисловості як вихідні речовини для їх отримання застосовують тваринні жири (сало нижчих сортів), бавовняну, пальмову, кокосову олію, гідрогенізовані

жири. При нагріванні їх з їдким натром утворюється густий розчин (“мильний клей”), який містить в собі гліцерин та солі жирних кислот. Потім до ще гарячої рідини додають кухонну сіль - “висолюють” натрієве мило.

У продажу під різними назвами є різні миючі засоби (детергенти) - замінники мила, що являють собою молекули поверхнево-активних речовин, які містять 16-18 атомів вуглецю, а в якості полярної групи - сульфатну -  $\text{SO}_4\text{Na}$  та сульфатну -  $\text{SO}_3\text{Na}$ , які не бояться навіть морської води. Саме так побудовані молекули кращих та найбільш розповсюджених синтетичних миючих засобів.

**2. Гідрування.** Перетворення рідких жирів в тверді, які мають велике значення для харчових потреб, у миловарінні, складається у гідруванні подвійних зв'язків в присутності каталізаторів, наприклад, нікелю:

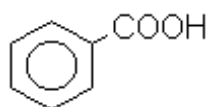


**3. Згіркнення.** Багато жирів при стоянні на повітрі гіркнуть - набувають неприємного смаку та запаху. Розрізняють два типи згіркнення - гідролітичне та окислювальне. Гідролітичне в жирові проходить під дією ферментів або мікроорганізмів і призводить до утворення вільних жирних кислот. Найбільш розповсюджений окислювальний тип згіркнення. Окислення молекули жиру призводить до утворення альдегідів та кетонів з коротким ланцюгом, які мають неприємний смак та запах. Для сповільнення окислення жирів в них вводять антиоксиданти (поліфеноли, хінони, катехіни). Рослинні комбіжири, що надходять до продажу, не гіркнуть завдяки антиоксидантам.

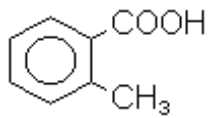
**4. Окислення і полімеризація олій.** Рослинні олії за їх відношенням до кисню поділяються на дві групи: не здатні до висихання, які на повітрі застаються, очевидно, незмінними (бавовняна, соняшникова, мигдальна та ін.) і здатні до висихання (лляна, конопляна, горіхова та ін.), які містять гліцериди ненасичених кислот переважно з двома чи трьома зв'язками і перетворюються на повітрі в прозору, еластичну, стійку до органічних розчинників і погоди плівку. Складний “процес” висихання полягає в окисненні і полімеризації кислот і прискорюється в присутності каталізаторів: оксиду свинцю, солей марганцю (сикативів). Бавовняна олія, зварена з оксидом свинцю і відома під назвою оліфи, застосовується для приготування фарб, лаків, лінолеуму.

## АРОМАТИЧНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

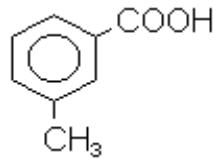
Ароматичними кислотами називають сполуки, що містять в молекулі одночасно ароматичне кільце і карбоксильну групу. Слід розрізняти кислоти в яких карбоксил зв'язаний безпосередньо з вуглецем кільця (ароматичні кислоти):



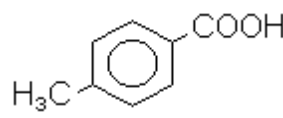
бензойна кислота (бензолкарбонова) - найпростіша карбонова кислота, її найближчий гомолог може існувати в чотирьох ізомерних формах:



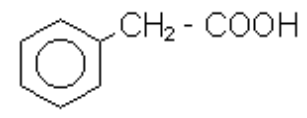
о-толуїлова  
(о-метилбензойна  
кислота)



м-толуїлова  
(м-метилбензойна  
кислота)



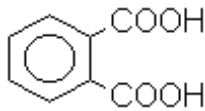
п-толуїлова  
(п-метилбензойна  
кислота)



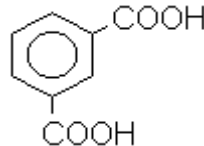
фенілоцтова  
(2-фенілоцтова  
кислота)

Останню речовину слід розглядати як похідну жирної (оцтової) кислоти, у якої атом водню вуглеводневого радикала заміщений на арильний радикал. Тому такі кислоти називаються жирноароматичними.

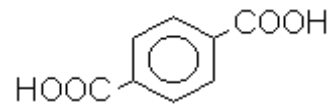
Назви ароматичних кислот будуються за тим же самим принципом, що застосовується і в номенклатурі інших кислот. Так, члени гомологічного ряду бензойної кислоти називаються, як показано вище. Диметилбензойні кислоти називаються ксилоловими. Ароматичні карбонові кислоти з двома чи більше карбоксильними групами називаються дикарбоновими, трикарбоновими і т.д. кислотами. Деякі з них приведені нижче:



бензол-1,2-дикарбонова  
кислота (фталева)



бензол-1,3-дикарбонова  
кислота (ізофталева)



бензол-1,4-дикарбонова  
кислота (терефталева)

Терефталева кислота використовується для утворення синтетичного волокна лавсан (в США аналогічне волокно називають дакроном).

## Фізичні властивості

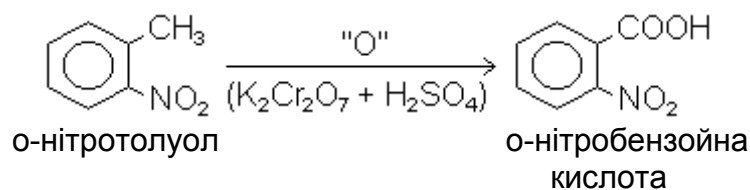
Ароматичні кислоти - безбарвні кристалічні речовини з високою температурою кипіння і, особливо, плавлення (як правило вище 373 К). Найбільш високі температури плавлення у пара-ізомерів. У воді незначно розчиняються лише нижчі гомологи, причому краще в гарячій. Нижчі гомологи переганяються з водяною паром, добре розчиняються у спирті та ефірі. Вони є досить сильними кислотами і переважають жирні кислоти з відповідною кількістю вуглецевих атомів. Так, бензойна кислота має  $K=6.6 \cdot 10^{-5}$ , а у толуїлових кислот величина константи дисоціації така: у орто-ізомера -  $13.5 \cdot 10^{-5}$ , мета-ізомера -  $5.6 \cdot 10^{-5}$ , у пара-ізомера -  $4.3 \cdot 10^{-5}$ .

## Способи утворення

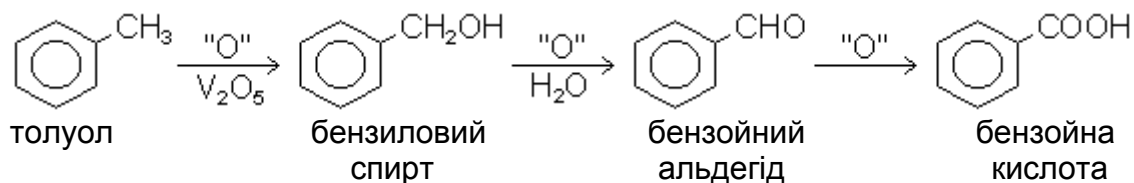
Ароматичні кислоти можуть бути отримані всіма загальними способами синтезу кислот жирного ряду. Із спеціальних способів отримання ароматичних кислот з карбоксильною групою в бензольному ядрі найбільш важливими є такі:

**1. Окислення гомологів бензолу, а також різноманітних ароматичних сполук з заміщувачами у бокових ланцюгах.** Окислення толуолу в найпростішу карбонову кислоту - бензойну, вперше виділену в XVII столітті при перегонці смоли бензою (звідси й виникла її назва), проводять в рідинній або газовій фазах.

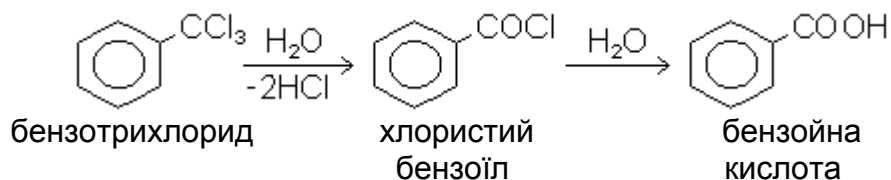
У першому випадку окислювачами виступають хромова суміш, перманганат калію (у водному чи лужному середовищі):



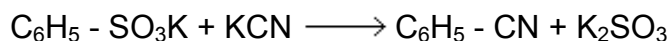
У другому - кисень повітря в присутності каталізатора при нагріванні. Наприклад, оксиду ванадію (V) при 773 К або оксиду хрому при 513 К і тиску в 250-300 ат.:



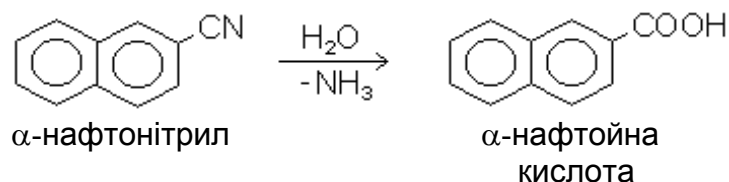
**2. Галогенування гомологів бензолу та гідроліз продуктів галогенування.** Із ароматичних вуглеводнів з метильними групами кислоти можуть утворюватись також шляхом попереднього галогенування вуглеводню і наступною взаємодією галогенопохідного з водою. Наприклад: при хлоруванні толуолу утворюється бензотрихлорид, який при дії води легко перетворюється в бензойну кислоту. Однак процес можна зупинити на стадії утворення хлористого бензоїлу, який утворюється також дією п'ятихлористого фосфору на бензойну кислоту:



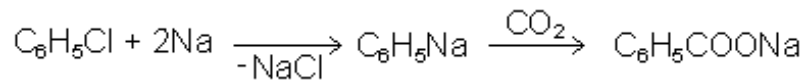
**3. Омилення нітрилів.** Ціано-група може бути введена в бензольне ядро сплавленням солей сульфокислот з ціанистим калієм:



Омилення (гідроліз) нітрилів доцільно застосовувати для утворення карбонових кислот нафталінового чи антраценового рядів:



**4. Дія діоксиду вуглецю і натрію на галогенозаміщені бензоли (карбонізація арилнатрію):**

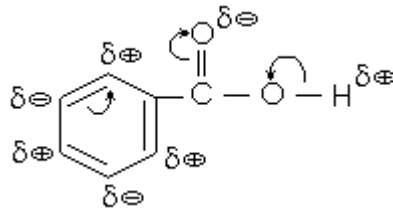


### 5. Дія діоксиду вуглецю на магнійорганичні сполуки :



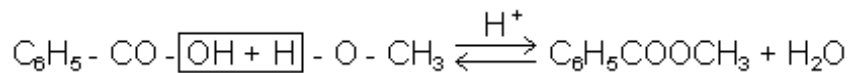
### Хімічні властивості

Хімічні перетворення ароматичних кислот проходять за участю карбоксильної групи та водневих атомів у кільці. Карбоксильна група знижує електронну густину бензольного кільця переважно в орто- та пара-положеннях; однак, її електрофільні властивості виражені слабкіше, ніж у нітро-, нітрильної, альдегідної, кетонної та сульфогруп. Ця обставина пояснюється тим, що в карбоксильній групі має місце внутрішнє супряження електрофільного карбонільного залишку з нуклеофільною гідроксильною групою:

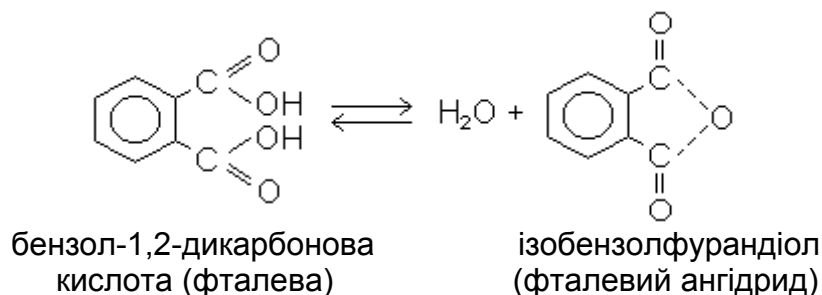


Ароматичні кислоти дають всі характерні реакції карбоксильної групи:

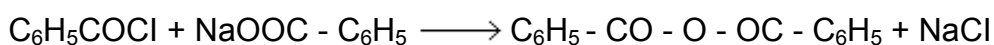
#### 1. Утворення складних ефірів:



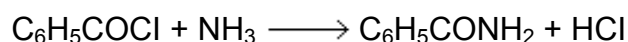
**2. Утворення ангідридів.** Деякі двоосновні кислоти утворюють ангідриди при відщепленні однієї молекули води від молекули кислоти. Наведене нижче рівняння показує утворення фталевого ангідриду:



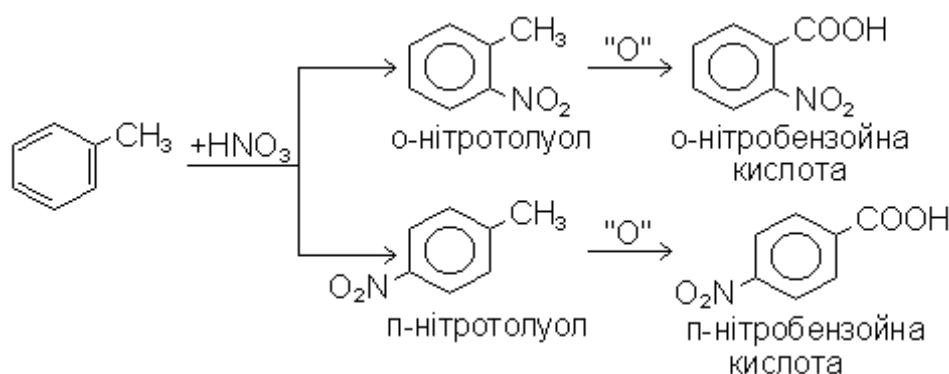
Ангідриди одноосновних ароматичних кислот утворюються дією хлористого бензоїлу на суху порошокподібну натрієву сіль бензойної кислоти:



**3. Утворення амідів.** Отримують дією аміаку чи вуглекислого амонію на хлористий бензоїл:



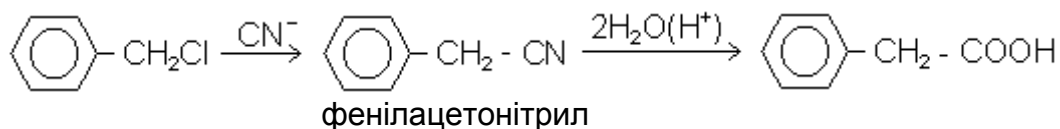
**4. Нітрування.** Реакції заміщення при нагріванні (сульфування, галогенування) в ароматичному кільці кислот відбуваються в мета - положенні. Для отримання заміщених кислот в орто- та пара-положеннях заміщувачі вводяться в молекулу раніше утворення карбоксилу. Наприклад, нітрують толуол, а при окисленні ніротолуолу утворюється о- чи п-нітробензойна кислота:



### Найважливіші представники

**Бензойна кислота.** Вперше отримана у 1608 році. Це безбарвні кристалічні пластинки або голки, що можуть плавитись при 394 К. Розчиняється у спирті, ефірі та хлороформі, погано - у воді. Її випари мають сильний подразнюючий запах. Міститься в деяких природних смолах і в невеликій кількості (для фармацевтичних цілей) одержують перегонкою бензойної смоли. У великих масштабах її отримують із толуолу безпосереднім окисленням чи хлоруванням з наступним омиленням бензотрихлориду, що утворився. Бензойна кислота є важливою сировиною для синтезу. Вона дуже гарний антисептик і в невеликих концентраціях бензоат натрію використовується при консервуванні. В досить значній кількості вона використовується у виробництві барвників, є вихідним матеріалом для отримання перекису бензоїлу - одного із ініціаторів полімеризаційних процесів.

**Фенілоцтова (2 - фенілетанова) кислота** утворюється із бензилхлориду через фенілацетонітрил:

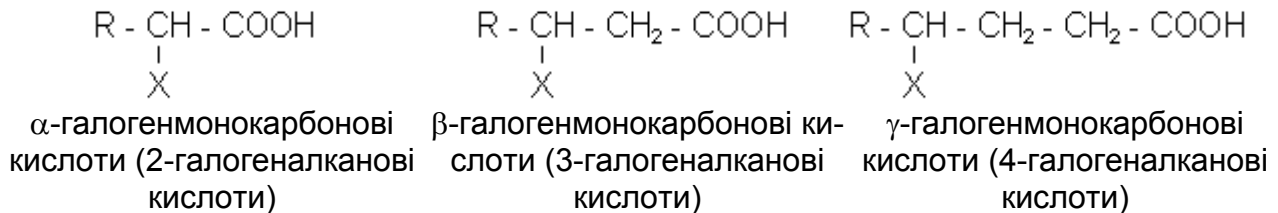


Ця кислота має метиленову групу з дуже рухливими атомами водню, реакційна здатність яких використовується в органічних системах. Кислота та її ефіри застосовуються у хімічній промисловості, в парфюмерії, а також для "віддушки" меду, восків; у медицині - при біосинтезі пеніциліну.



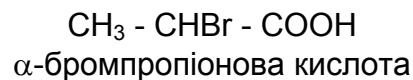
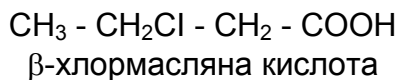
## КАРБОНОВІ КИСЛОТИ, ЩО МІСТЯТЬ ІНШІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ГРУПИ. ГАЛОГЕНОЗАМІЩЕНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

В галогенкарбонових кислотах один чи декілька атомів водню вуглеводневого залишку заміщені на атоми галогену. Найбільше значення мають насичені аліфатичні галогенмонокарбонові кислоти (галогеналканові кислоти) та серед них у першу чергу  $\alpha$ -галогенмонокарбонові (2-галогеналканові) кислоти.

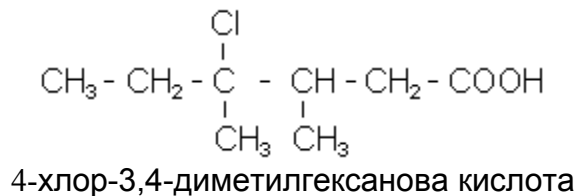


### Номенклатура

Частіше за все для найпростіших галогенозаміщених кислот застосовують раціональні назви відповідно назві кислоти з вказівкою місця знаходження галогену. При цьому ланцюг вуглецевих атомів нумерується буквами грецького алфавіту:

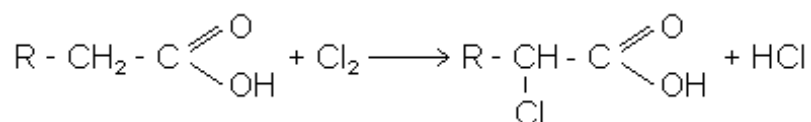


За офіційною номенклатурою атом галогену називається як префікс в назві відповідної карбонової кислоти :

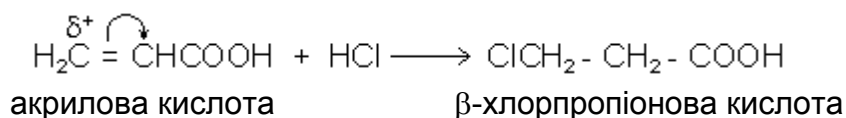


### Способи утворення

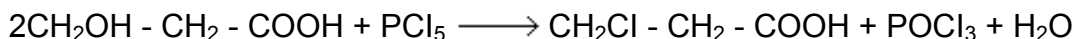
В зв'язку з тим, що карбоксильна група збільшує рухомість  $\alpha$ -водневих атомів молекули карбонової кислоти, з'являється можливість легко отримувати  **$\alpha$ -галогенозаміщені карбонові кислоти** прямим галогенуванням в присутності слідів фосфору:



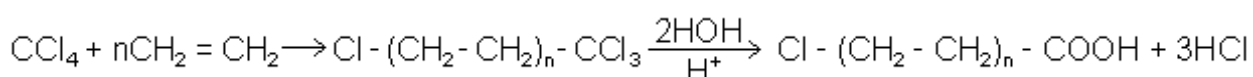
Для отримання  **$\beta$ -заміщених галогенокарбонових кислот** використовують  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичені кислоти. Приєднання до них галогеноводнів йде всупереч правилу Марковникова:



**β - та γ - заміщені кислоти** можна отримати дією сполук фосфору на оксикислоти:



Для отримання **ω - заміщених кислот** використовують продукти полімеризації етилену та чотирьоххлористого вуглецю.



### Хімічні властивості

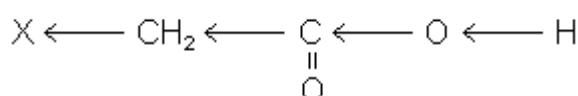
Галогенозаміщені кислоти вступають у всі реакції, притаманні карбоновим кислотам. Вони утворюють солі, складні ефіри, галогенангідриди, аміди та ін. Введення галогенів в молекулу кислоти збільшує силу кислоти, як видно із наведених нижче даних, при цьому цей вплив зменшується від фтору до йоду:

Кислота	$K_a \cdot 10^4$
Оцтова	0.2
Монофтороцтова	21.0
Монохлороцтова	14.0
Монобromoцтова	13.8
Моноіодоцтова	7.5

Крім того, галоген здійснює тим менший вплив на силу кислоти, чим далі він стоїть від карбоксилу в вуглецевому ланцюгу:

Кислота	$K_a \cdot 10^4$
α-хлормасляна	14.00
β- хлормасляна	0.89
γ- хлормасляна	0.26

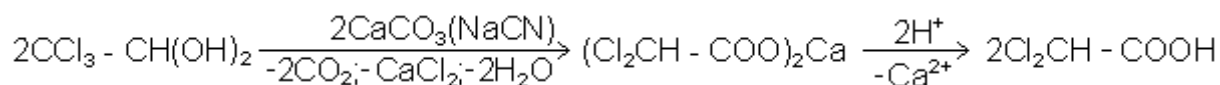
Введення галогену, зокрема, хлору в радикал карбонової кислоти послаблює зв'язок протона з кислотним залишком, що пояснюється полярним характером зв'язку C-Cl в заміщеному радикалі кислоти. Завдяки цьому, наприклад, в хлороцтовій кислоті електронна пара, що з'єднує атом вуглецю групи  $\text{CH}_2\text{Cl}$  з вуглецевим атомом карбоксильної групи, незначно зміщується в напрямку атома хлору. Таке зміщення викликає, в свою чергу, зміщення електронів, які з'єднують цей атом вуглецю з кисневим атомом, в результаті чого послаблюється зв'язок протона з атомом кисню:





хідною речовиною для багатьох синтезів, таких як утворення малонової кислоти і малонowego ефіра або індиго.

**Дихлороцтова кислота** утворюється при нагріванні хлоральгідрата з карбонатом кальцію в присутності каталізатора - ціаніду натрію (Валлах, 1873 р.):

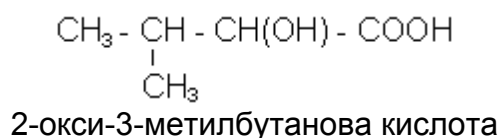
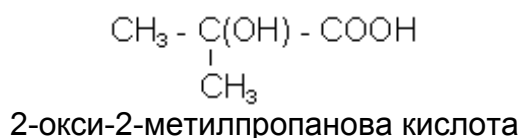


## ОКСИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Оксикислотами називають органічні сполуки, що містять одночасно карбоксильну і гідроксильну групи. Кількість карбоксильних груп визначає основність кислот: відомі одноосновні, двоосновні, трьохосновні оксикислоти. Загальна кількість гідроксильних груп, що входять до складу оксикислот, включаючи гідроксили карбоксильних груп, визначає їх атомність (М.М. Соколов). За характером радикала оксикислоти діляться на насичені, ненасичені; аліциклічні, циклічні або ароматичні кислоти.

### Ізомерія і номенклатура

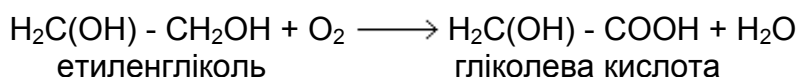
В оксикислотах зустрічаються такі види ізомерії: ізомерія ланцюга радикала, пов'язаного з карбоксилем; ізомерія взаємного положення карбоксилу і гідроксилу ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  і т.д.). Багато оксикислот містять асиметричний атом вуглецю, тому в них має місце оптична ізомерія. За офіційною номенклатурою ЮПАК назви оксикислот утворюються шляхом введення префікса окси-. Наприклад, гліколева кислота - оксиетанова кислота;  $\alpha$ - і  $\beta$ -оксипропіонові кислоти відповідно 2- і 3-оксипропанові кислоти:



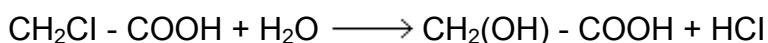
### Способи утворення

Одночасна присутність в оксикислотах гідроксильної і карбоксильної груп дозволяє одержувати ці сполуки як із спиртів, так і із кислот.

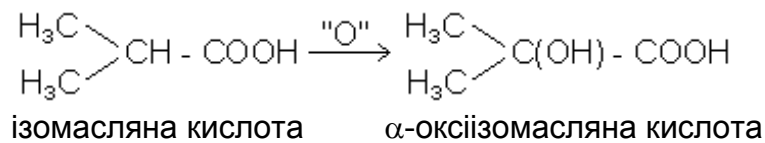
#### 1. Окисленням гліколів:



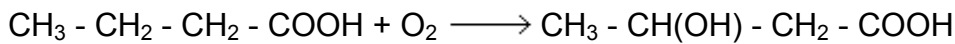
**2. Обміном галогену в  $\alpha$ -галогенозаміщених кислотах на гідроксильну групу.** Реакція легко проходить при нагріванні  $\alpha$ -галогенозаміщених кислот з водою або лугом:



**3. Окисленням кислот з третинним атомом вуглецю, що знаходиться в  $\alpha$ -положенні до карбоксилу, марганцевокислим калієм:**



**4. Ферментативним окисленням насичених кислот в  $\beta$ -положення:**



В останній час цей процес вдалось здійснити і дією на кислоти пероксидом водню.

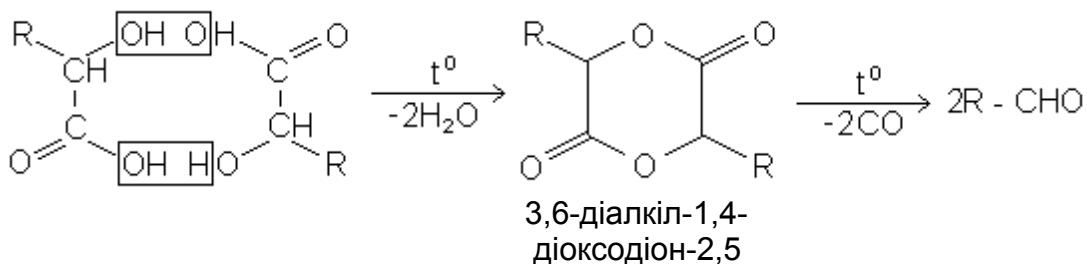
### Фізичні властивості

Оксикислоти - густі, сироповидні рідини, або частіше тверді кристалічні речовини. Нижчі оксикислоти змішуються з водою у всіх співвідношеннях, а у вищих по мірі збільшення молекулярної ваги розчинність зменшується. Взагалі оксикислоти краще розчиняються, ніж відповідні їм карбонові кислоти. У цьому випадку позначається вплив гідрофільності гідроксильної групи. Оксикислоти плавляться при значно більш високих температурах, ніж відповідні насичені кислоти, а також краще розчиняються у воді. В порівнянні з останніми оксикислоти мають більш високу константу дисоціації, тобто характеризуються більш кислими властивостями.

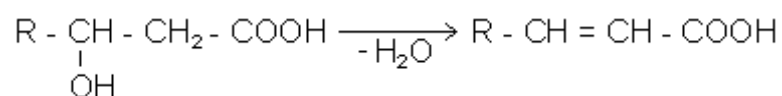
### Хімічні властивості

Крім вже відомих реакцій карбоксильної та гідроксильної груп, оксикислоти проявляють також ряд властивостей, які обумовлені взаємодією функціональних груп. Вирішальне значення у цьому випадку має відносне розташування обох груп.

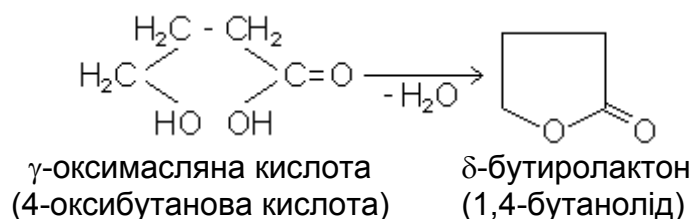
**1. Відношення до нагрівання.** При підвищених температурах оксикислоти дегідратуються різними способами,  $\alpha$ -оксикислоти в результаті міжмолекулярного відщеплення води дають лактиди:



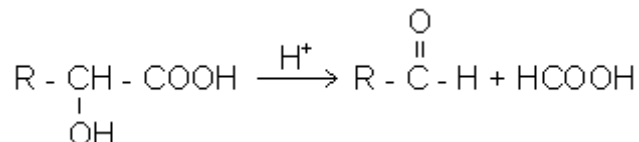
$\beta$ -оксикислоти підлягають внутрішньомолекулярній дегідратації і перетворюються в  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичені кислоти:



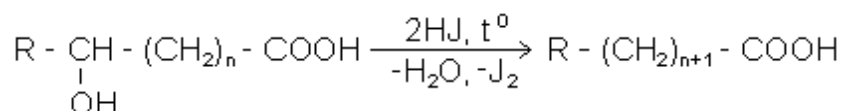
Із  $\gamma$ - і  $\delta$ -оксикислот з відщепленням води від гідроксильної і карбоксильної груп утворюються внутрішні складні ефіри, які називають відповідно  $\gamma$ - і  $\delta$ -лактонами. Реакція часто проходить вже при простому підкисленні розчинів солей цих кислот:



**2. Розщеплення  $\alpha$ -оксикислот.** При нагріванні з розбавленою сірчаною кислотою  $\alpha$ -оксикислоти розпадаються до альдегідів і мурашиної кислоти:

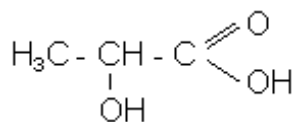


**3. Реакція з йодистим воднем.** При цьому оксикислоти перетворюються в незаміщені карбонові кислоти:



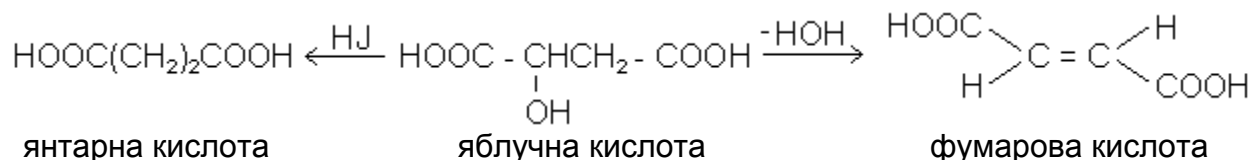
### Окремі представники

#### Молочна кислота ( $\alpha$ -оксипропіонова)



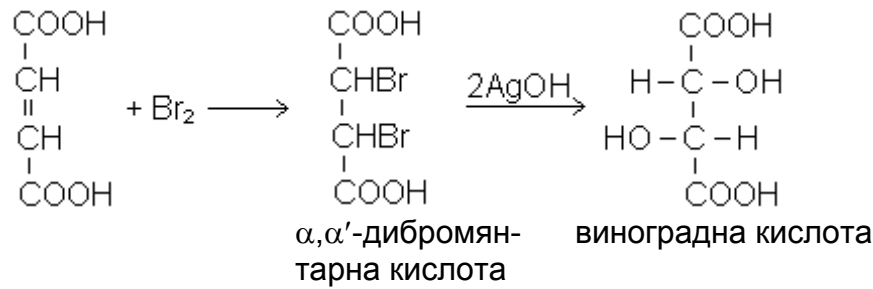
була відкрита в 1780 році шведським вченим-хіміком і фармацевтом Шееле у прокислому молоці, звідкіля вона і отримала свою назву. В подальшому було виявлено, що молочна кислота утворюється при квашенні овочів та плодів, при дозріванні сиру і т.п. В 1832 році Лібіх виділив цю кислоту із м'язів і назвав її м'ясо-молочною кислотою. Молочна кислота у м'язах є продуктом розщеплення тваринного крохмалю (глікогену).

**Яблучна кислота (оксіянтарна)** міститься у яблуках кислих сортів, агрусі і барбарисі, горобині, фруктових соках. Її структура підтверджується тим, що при її відновленні утворюється янтарна кислота, а при дегідратації - фумарова:

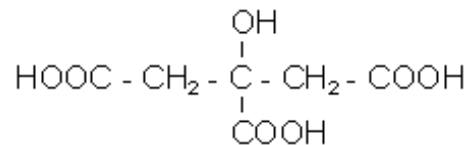


**Винні кислоти ( $\alpha, \alpha'$ -діоксіянтарні).** При бромованні фумарової чи малеїнової кислоти утворюється  $\alpha, \alpha'$ -дібромянтарна кислота, в якій під дією свіжоосадженого гідроксиду срібла обидва атоми бромованні можуть бути заміщені на оксигрупи. Утворена винна кислота має два асиметричних атоми і тому існує у вигляді де-

кількох стереоізомерів: один із стереоізомерів винних кислот називається виноградною кислотою:



**Лимонна кислота** міститься в помітних кількостях в багатьох рослинах, в сокові недозрілих лимонів її до 7%. В її молекулі три карбоксильні групи і один спиртовий гідроксил:

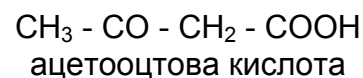


## АЛЬДЕГІДО- ТА КЕТОКИСЛОТИ (ОКСОКИСЛОТИ)

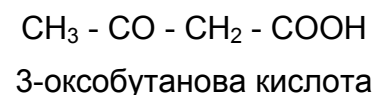
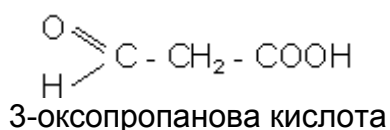
Альдегідо- та кетокислоти - сполуки, до складу молекул яких поряд з карбоксильною групою входить альдегідна або кетонна група. В залежності від взаємного розташування карбоксильної і альдегідної чи кетонної груп розрізняють  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - і т.д. оксокислоти.

### Номенклатура

Для найменування альдегідо- і кетокислот часто використовують емпіричні назви, наприклад:

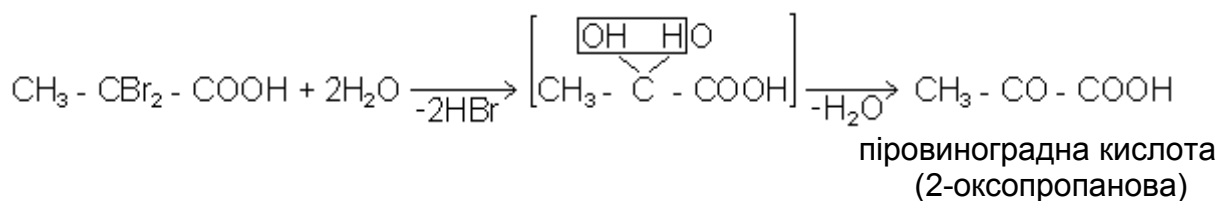
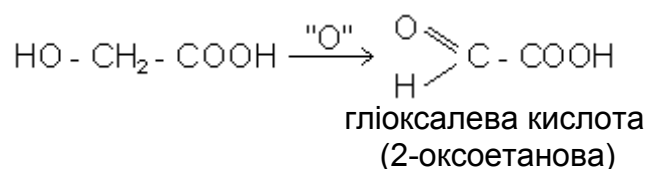


За систематичною номенклатурою назву оксокислот складають із префікса "оксо" з вказівкою номера вуглецевого атома, з яким пов'язаний кисень карбоксильної групи (вуглець карбоксильної групи позначається першим номером) і систематичної назви відповідних карбонових кислот:



### Способи утворення

Оксокислоти можна отримувати із сполук, які містять в молекулі одну з функціональних груп (оксо- або карбоксильну групу):

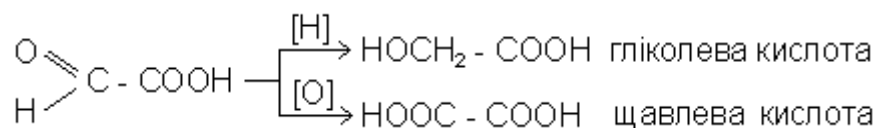


### Фізичні властивості

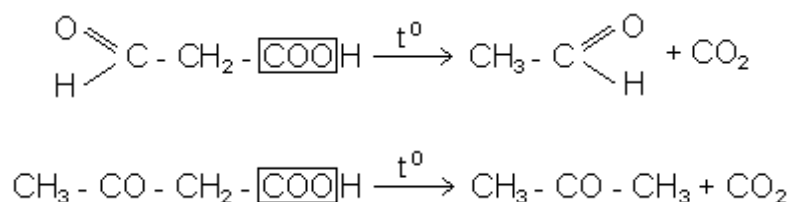
Оксокислоти - рідини, в основному, сиропоподібні, добре розчинні у воді.

### Хімічні властивості

Альдегідо- і кетокислоти мають властивості кислот, альдегідів та кетонів. Вони утворюють солі, складні ефіри, аміди, оксими, гідрозони, ціангідрини та ін. Альдегідокислоти при відновленні переходять в оксикислоти, а при окисленні - в двохосновні карбонові кислоти:

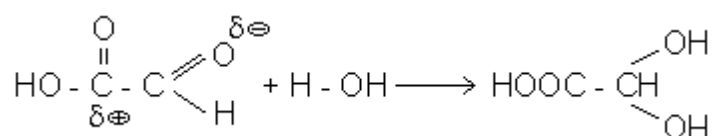


При нагріванні всі β-альдегідо- і β-кетокислоти розкладаються:



### Окремі представники

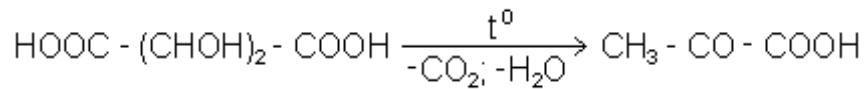
**Глюксалева кислота (глюксилова) ОНС-СООН** - найпростіша альдегідо-кислота, яка існує у вигляді сиропоподібної рідини з температурою кипіння 371 К. Відома лише у вигляді гідрату, що пов'язано з високою поляризацією альдегідної групи (під впливом сусідньої карбоксильної групи):



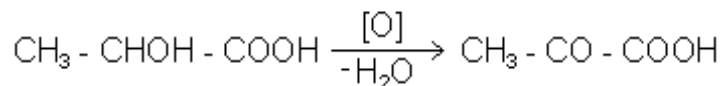
Глюксалева кислота міститься в незрілих фруктах. Її можна використовувати для отримання винної кислоти.



**Піровиноградна кислота (2-оксопропанова)  $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$**  - перший представник кетоникислот. Ця рідина, добре розчинна у воді, температура кипіння 438 К, з запахом оцтової кислоти. Широко розповсюджена в природі. Піровиноградна кислота відіграє важливу роль в процесі обміну речовин (при розкладі та біосинтезі амінокислот білка). Може бути отримана піролізом винної кислоти (звідси її назва):



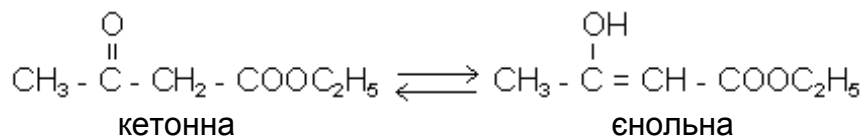
або окисленням молочної кислоти:



Піровиноградна кислота значно сильніша відповідної їй пропіонової кислоти (рКа цих кислот дорівнюють відповідно 0.25 та 4.87).

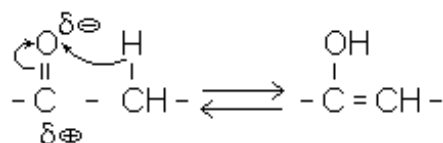
### Кето-єнольна таутомерія

**Ацетооцтовий ефір (етилловий ефір ацетооцтової кислоти)  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$**  - рухома рідина з приємним запахом, нерозчинна у воді. Вона існує в двох ізомерних формах - кетонній і єнольній:



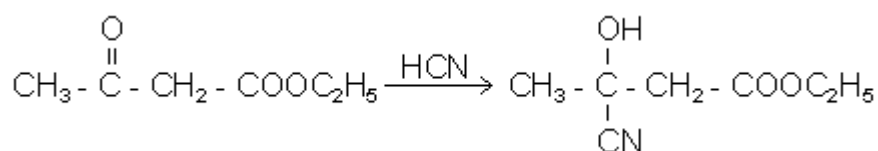
Таке співіснування двох ізомерних форм, що знаходяться у рівновазі і здатних спонтанно переходити одна в одну, називається рівноважнодинамічною ізомерією, або таутомерією. Форми, що переходять одна в одну, називаються таутомерами. Кето-єнольна таутомерія відноситься до прототропної таутомерії, оскільки вона супроводжується переносом протона.

За рахунок впливу двох карбоксильних груп, між якими знаходиться метиленова група, водень цієї групи набуває рухомість (рКа=10.68):

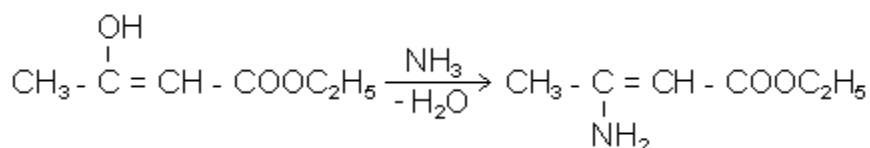


В звичайних умовах при кімнатній температурі, ацетооцтовий ефір містить 92.3% кетонної і 7.4% єнольної форм (єнольне угруповання на 92.2 кДж/моль менш вигідне, ніж кетонне). Тому звичайний ацетооцтовий ефір дає реакції як кетонної, так і єнольної форм, тобто виявляє подвійну природу:

Реакції кетонної форми:



Реакції енольної форми:

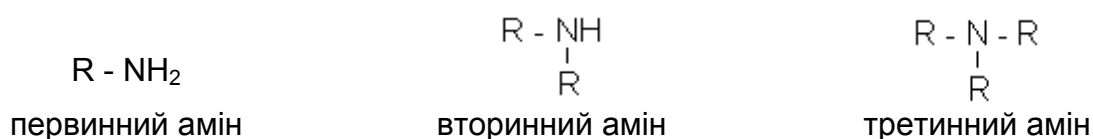


## АМІНИ ЖИРНОГО ТА АРОМАТИЧНОГО РЯДУ

Амінами називаються органічні сполуки, утворені заміщенням на вуглеводневих радикалах атомів водню в аміаку. Ці сполуки також розглядаються як вуглеводні, в молекулах яких атоми водню заміщені на залишок аміаку.

### Класифікація, ізомерія

1. За кількістю заміщених атомів водню в аміаку розрізняють первинні, вторинні та третинні аміни.



Первинні аміни містять аміногрупу - NH<sub>2</sub>; вторинні - іміногрупу - NH; третинні - лише третинний атом азоту. Відомі також сполуки з четвертинним атомом азоту, четвертинний гідроксид амонію і його солі:

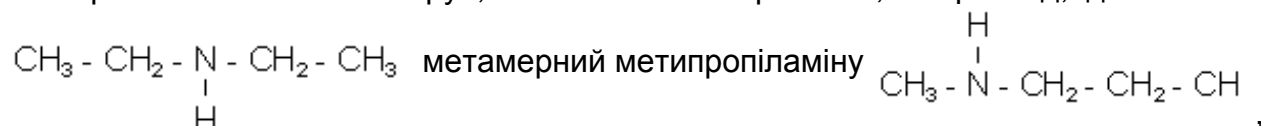


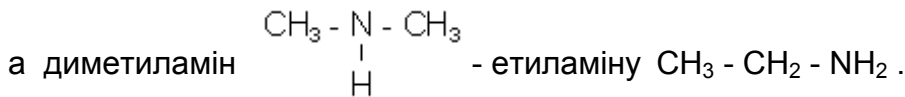
α, β-ненасичені аміни називають також енамінами.

2. Аміни розділяються за кількістю аміногруп в молекулі на моно-, діаміни, триаміни, поліаміни.

3. Аміни можна класифікувати за характером радикалів, пов'язаних з аміногрупою, на аміни жирного ряду (насичені, ненасичені і т.п.), ароматичні аміни, а також амінопохідні зі змішаними функціями (в молекулі яких є, крім аміногрупи, й інші функціональні групи, наприклад, аміноспирти, амінокислоти і т.п.).

Амінопохідним вуглеводнів притаманна ізомерія вуглецевого ланцюга, ізомерія положення аміногруп, а також метамерія. Так, наприклад, діетиламін

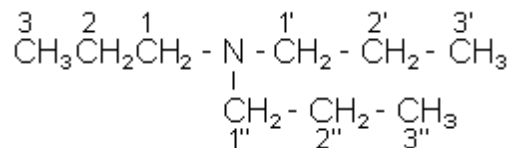




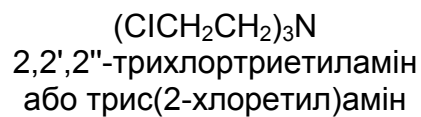
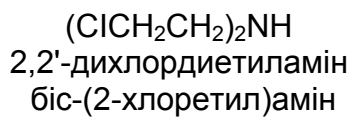
## Номенклатура

Первинні аміни називають, додаючи суфікс -амін до назви вуглеводневої групи (радикала). Якщо існує необхідність в нумерації атомів вуглецю для визначення положення заміщувачів, то її починають із С-атома, найближчого до  $\text{NH}_2$ -групи.

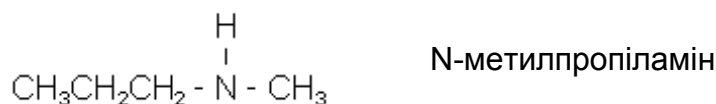
Вторинні та третинні аміни, що містять однакові незаміщені алкільні групи, називають, ставлячи префікси ди- і три- перед назвою відповідних груп. Якщо необхідна нумерація, то для позначення другої та третьої групи використовують локанти з одним і двома штрихами. Як приклад, розглянемо формулу третинного аміну, трипропіламіну:



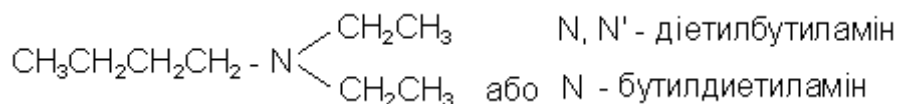
Симетрично заміщені похідні симетричних вторинних або третинних амінів можна назвати, або вказуючи положення кожного заміщувача, або помістивши повну назву групи в круглих дужках вслід за префіксами біс- та трис-:



Змішані аміни, тобто такі, у яких алкільні або арильні групи не однакові, називають як заміщені по азоту похідні амінів з найбільшою (старшою) із груп. Заміщувачі біля азоту позначаються буквою N -. Наприклад:

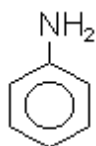


Третинні аміни, що мають дві однакові групи, можуть бути названі як N, N' - похідні первинних амінів, або як N - похідні вторинних амінів, наприклад:

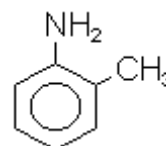


Ароматичні аміни можуть бути первинними, вторинними або третинними. Останні два типи можуть бути і змішаними аліфатично-ароматичними. Первинні

аміни називають як амінопохідні ароматичних вуглеводнів, однак для багатьох із них в правилах ЮПАК збережені тривіальні назви. Це стосується таких сполук:



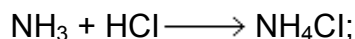
анілін



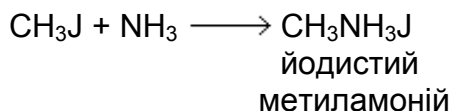
о-толуїдін (існують також м- і п-ізомери)

## Способи утворення

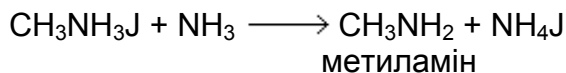
**1. Дія галоїдних алкілів на аміак (аміни).** Аналогічно приєднанню до аміаку галогеноводневої кислоти з утворенням, наприклад, хлористого амонію:



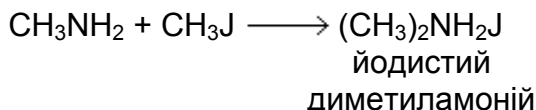
може приєднуватись до аміаку і галоїдний алкіл, утворюючи сіль однозаміщеного амонію. Ця реакція отримала назву "**реакції Гофмана**" на честь великого німецького хіміка Августа Вільгельма Гофмана (1818-1892). Особливо велике значення мають роботи Гофмана по утворенню і поділу жирних амінів, а також по аніліну і анілінових барвниках:



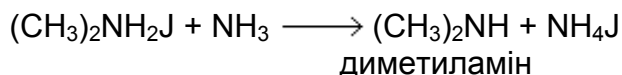
Ця сіль в процесі реакції частково розкладається аміаком, який не прореагував, з виділенням первинного аміну:



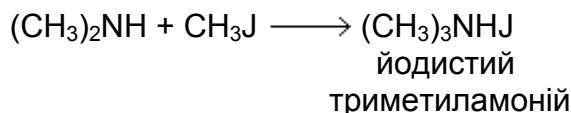
Первинний амін може, в свою чергу, приєднувати галоїдний алкіл, утворюючи сіль двоохзаміщеного амонію:



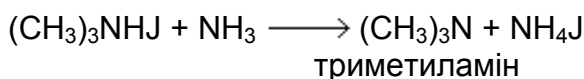
Із цієї солі при подальшій дії аміаку може утворитись вторинний амін:



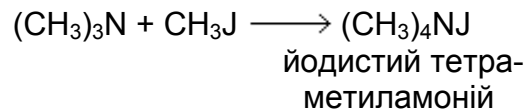
Цілком аналогічно вторинний амін дає сіль трьохзаміщеного амонію:



А потім - третинний амін:



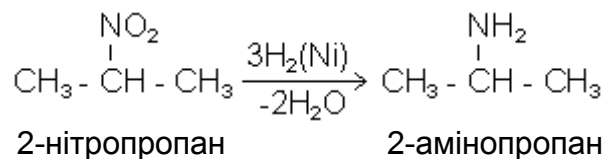
Нарешті і третинний амін, приєднуючи галоїдний алкіл, дає сіль чотирьохзаміщеної амонієвої основи:



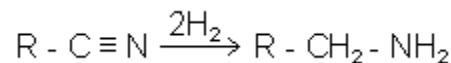
Остання сіль вже не розкладається аміаком. Тому при дії аміаку на галоїдні алкіли звичайно утворюється суміш солей всіх чотирьох амонієвих основ.

## 2. Відновлення азотновмісних сполук.

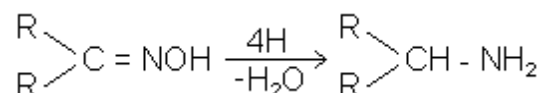
**2.1. Відновлення нітроалканів** проводиться в присутності нікелевого каталізатора в метанолі при 310-320 К і тиску 60-100 атм. При цьому нітроалкани (нітрометан, нітроетан, нітропропан) перетворюються в аміни з виходами 92-98%:



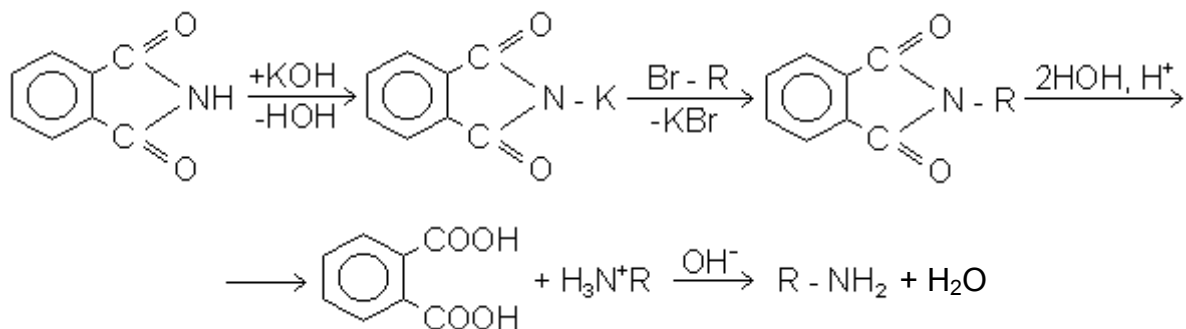
**2.2. Відновлення нітрилів** воднем в присутності паладію або натрію в спирті дає первинні аміни:



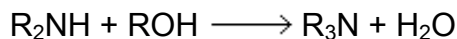
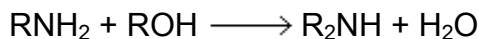
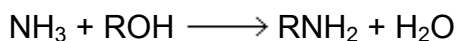
**2.3. Відновлення оксимів.** При відновленні оксимів натрієм в етанолі або алюмогідридом літію, а також при каталітичному гідруванні утворюються первинні аміни:



**3. Синтез Габріеля (1887).** Для отримання первинних амінів, незабруднених домішками вторинних і третинних, використовують обхідні методи, наприклад, синтез з фталімідом. Фталімід калію, що утворюється при дії спиртового розчину їдкого калі на фталамід, при підвищених температурах реагує з галогеналканами, утворюючи N-алкілфталіміди. При гідролізі останніх 20 %-ною соляною кислотою або їдким калі отримують первинні аміни:

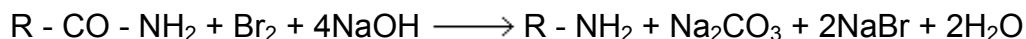


**4. Взаємодія спиртів з аміаком.** Аміни (первинні, вторинні, третинні) можуть бути отримані пропусканням суміші парів спирту і аміака через нагріті оксиди двохвалентних і трьохвалентних металів (частіше всього алюмінію або торію) або тонко подрібнені метали групи заліза, що відіграють роль каталізаторів:



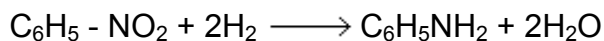
Цим методом в техніці отримують найпростіші аміни.

**5. Утворення із амідів кислот (перегрупування Гофмана).** Дією гіпохлоритів (гіпобромітів) лужних металів або галоїдів в лужному середовищі на амідні кислот утворюються первинні аміни, що містять на один атом вуглецю менше, ніж вихідний амід:



**6. Бактеріальні процеси.** Аміни утворюються в невеликих кількостях в різних бактеріальних процесах, наприклад, при гнитті органічних залишків, що містять білкові речовини. Найпростіші аміни знайдені також серед продуктів нормальної життєдіяльності деяких рослин.

**7. Утворення ароматичних амінів.** Основним методом отримання більшості первинних ароматичних амінів є реакція, відкрита М.М. Зініним, який вперше отримав синтетичний анілін відновленням нітробензолу:



В ролі відновника Зінін застосовував розчин сульфід амонію. Сьогодні відновлення нітросполук проводять звичайно металами (Fe, Sn, Zn) в кислому середовищі або каталітично воднем.

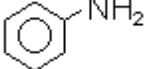
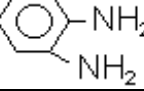
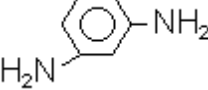

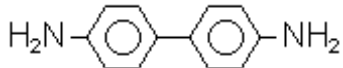
## Фізичні властивості

Всі три найпростіших аміни (метиламін, диметиламін, триметиламін) - газоподібні речовини, інші нижчі аміни жирного ряду - рідини з аміачним запахом. Подібно аміаку нижчі аміни добре розчиняються у воді, утворюючи лужні розчини. З підвищенням молекулярної маси розчинність амінів у воді погіршується. В розведених розчинах аміни мають неприємний запах тухлої риби, який адсорбується одягом, волоссям і довго зберігається ними, що необхідно враховувати при роботі з амінами. Вищі аміни - тверді, нерозчинні у воді речовини, без запаху. Температури кипіння первинних амінів значно нижчі, ніж у відповідних спиртів (див. табл.).

Таблиця 13.

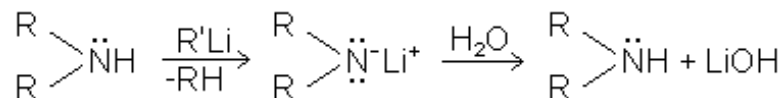
Фізичні властивості ряду амінів

Назва	Формула	Температура плавлення, К	Температура кипіння, К	pKa (H <sub>2</sub> O. 298)
-------	---------	--------------------------	------------------------	-----------------------------

				K)
Метиламін	$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$	180.5	266.5	10.62
Диметиламін	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	177.0	280.4	10.77
Триметиламін	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	149.0	276.5	9.80
Анілін (амінобензол)		279.2	457.4	4.58
о-Фенілендіамін		375.0	529.0	-
м-Фенілендіамін		335.8	555.0	-
п-Фенілендіамін		413.0	540.0	-
Бензидин (4,4-діамінобіфеніл)		401.0	673.0	-

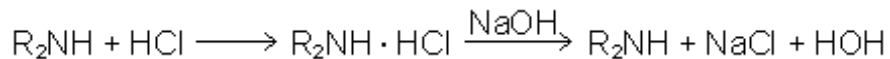
### Хімічні властивості

Властивості амінів визначаються аміногрупою. Первинні і вторинні аміни є дуже слабкими кислотами. З металоорганічними сполуками або лужними металами вони утворюють солеподібні аміді, що гідролізуються у присутності води:



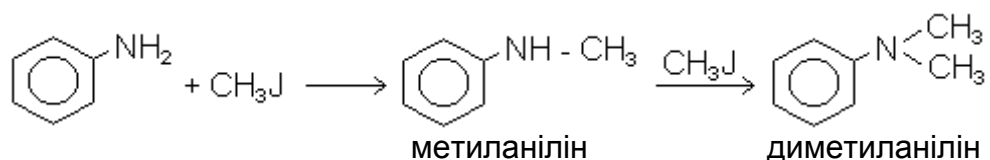
Сильніше виражені основні властивості амінів. Основність амінів тим вища, чим більша електронна густина на атомі азоту. Внаслідок того, що алкільні групи мають позитивний індукційний ефект (+I - ефект), аліфатичні аміни є більш сильними основами, ніж аміак. Основність амінів послідовно збільшується при переході від первинних до вторинних, але дещо зменшується при переході до третинних.

**1. Солеутворення.** Аміни з кислотами дають солі за рахунок приєднання протона кислоти до вільної пари електронів атома азоту:



Солі амінів слід розглядати як комплексні сполуки. Центральним атомом в них є атом азоту, координаційне число якого дорівнює 4. Атоми водню або алкіли пов'язані з атомом азоту і розташовані у внутрішній сфері; кислотний залишок розташований у зовнішній сфері.

**2. Алкілування амінів.** При дії на аміни алкілгалогенідів атоми водню аміногрупи можуть бути заміщені на радикали:

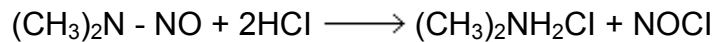








Нітрозаміни - нейтральні речовини з характерним запахом. Вони можуть бути вилучені із водного розчину, наприклад, ефіром, і із них може бути отриманий різними способами вихідний вторинний амін. Так, наприклад, при нагріванні нітроамінів з концентрованою соляною кислотою відбувається така реакція:



Третинні аміни з азотистою кислотою реагують тільки з утворенням солей.

### Окремі представники

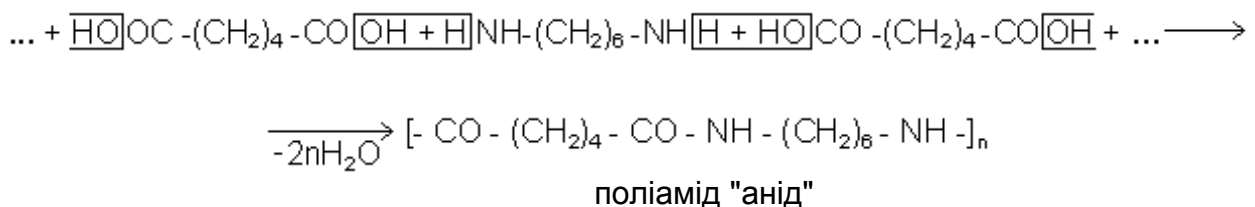
**Метиламін** (амінометан)  $CH_3-NH_2$  - газ. Використовується при синтезі лікарських препаратів і барвників антрахінонового ряду.

**Диметиламін** (N-метиламінометан)  $(CH_3)_2NH$  - газ. Знаходить застосування як прискорювач вулканізації каучуку та як вихідний продукт при отриманні високо-ефективних лікарських препаратів (аміназін та інші).

**Вищі аміни** ( $C_{12} - C_{20}$ ) можна вводити в ущільнюючі склади, замазки, дорожні покриття і т.д. Вони покращують адгезію матеріалів до вологих поверхонь. Ці аміни виявились добрими інгібіторами корозії сталі, алюмінію та інших матеріалів. Вищі жирні аміни знаходять застосування в лакофарбовій та гумовій промисловостях. Четвертинні солі таких амінів можуть використовуватись як катіоноактивні ПАР.

**Етилендіамін** (1,2-діаміноетан)  $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$  - рідина з запахом аміаку,  $T_{кип.} = 389.5$  К. Використовується у виробництві ПАР.

**Гексаметилендіамін** (1,6-діаміногексан)  $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$  - кристалічна речовина з  $T_{плав.} = 315$  К. Вступаючи в реакцію поліконденсації з адипіновою кислотою, утворює синтетичне поліамідне волокно - анід (в США, Франції та Італії воно називається найлоном-6,6, в Чехії - новадюром):



## АМІНОКИСЛОТИ

Амінокислотами (амінокарбонowymi кислотами) називаються органічні сполуки, що містять в молекулі одночасно карбоксильну і аміногрупу. Їх можна розглядати як заміщені карбонові кислоти, в вуглеводневому радикалі яких один або декілька атомів водню заміщені на аміногрупи. Із приведеного визначення видно, що амінокислоти за будовою нагадують оксикислоти, але замість гідроксилу другою функціональною групою в них є залишок аміаку:  $\text{NH}_2\text{-R-COOH}$ . В природі амінокислоти дуже розповсюджені і відіграють винятково важливу роль в процесах життєдіяльності, бо саме із залишків амінокислот збудовані гігантські молекули носіїв життя - білків.

### Класифікація амінокислот

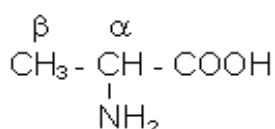
Амінокислоти, як і оксикислоти, розподіляються:

1. За основністю (по кількості карбоксилів у молекулі), тобто на монокарбоніві (одноосновні), дикарбоніві (двохосновні) і т.д.;
2. За кількістю аміногруп, тобто моноаміно-, діамінокислоти і т.д.;
3. За характером радикала, пов'язаного з карбоксилем: аліфатичні (насичені і ненасичені) з різним розгалуженням вуглецевого скелета, ароматичні та жирноароматичні амінокислоти і т.д.;
4. Кислоти, що містять також і інші функціональні групи (OH, SH, P, галогени і т.д.);
5. В фізіології розподіляють амінокислоти на протеїногенні (амінокислоти, що входять до складу білків) і непротеїногенні (не входять до складу білків);
6. На незамінні, які синтезуються лише в рослинах і замінні, що синтезуються і в рослинах і в тваринних організмах.

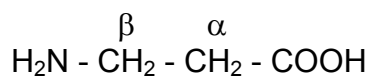
### Ізомерія

Кількість та характер ізомерів амінокислот залежить:

1. Від ступеня розгалуження вуглецевого ланцюга радикала;
2. Від взаємного розташування карбоксилу і аміногрупи, тобто вони діляться на:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - і т.д. амінокислоти:

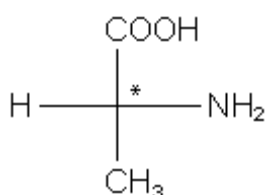


$\alpha$ -амінопропіонова кислота ( $\alpha$ -аланін)

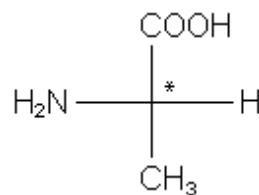


$\beta$ -амінопропіонова кислота ( $\beta$ -аланін)

Крім того, всі природні амінокислоти, крім амінооцтової, містять асиметричні атоми вуглецю, тому вони мають оптичні ізомери (антиподи). Розрізняють D- і L-ряди амінокислот:



D(-) - аланін

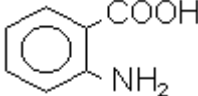


L (+) - аланін

Слід відзначити, що всі амінокислоти, що входять до складу білків, відносяться до L-ряду.

## Номенклатура

Назви амінокислот будуються так, як і оксикислот, тобто із назви відповідної кислоти з префіксом аміно- та вказівкою місця аміногрупи по відношенню до карбоксилу. Наступні приклади ілюструють основні способи побудови назв амінокарбонових кислот:

$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	
2-аміноетанова кислота (амінооцтова кислота, гліцин глікоколь)	2-амінопропанова кислота (β-амінопропіонова кислота, β-аланін)	2-амінобензойна кислота (o-амінобензойна кислота, антранілова кислота)

В побут міцно ввійшли емпіричні (тривіальні) назви амінокислот, якими широко користуються в хімії, в біологічних науках, в технології, а також в сільськогосподарській науці і практиці.

## Способи утворення

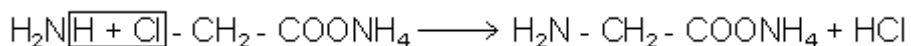
Амінокислоти отримують трьома методами: ферментативним, гідролітичним та синтетичним.

**1. Мікробіологічний (ферментативний) метод.** У зв'язку з широким застосуванням амінокислот як добавок до корму сільськогосподарських тварин і птиці промисловість в останній час широко використовує мікробіологічні методи синтезу. Сьогодні вже освоєно мікробіологічне виробництво глутамінової і аспарагінової кислот, треоніну, аланіну, триптофану з використанням як сировини крохмалю, м'яса та патоки. При мікробіологічному (ферментативному) способі синтезу амінокислоти утворюються в процесі життєдіяльності бактерій.

**2. Гідролітичний метод.** Заснований на гідролізі білкових природних продуктів, наприклад, рогів, копит, крові (відходів переважно м'ясної промисловості), із яких виділяють амінокислоти. Як гідролітичний, так і ферментативний способи призводять до утворення сумішей оптично активних α-амінокислот.

### 3. Синтетичний метод.

**3.1. Дією аміака на α-галогенкислоти або їх солі.** Сьогодні цей метод є основним промисловим методом синтезу α-амінокислот:



Цю реакцію проводять з надлишком аміаку, бо спочатку утворюється амонієва сіль галогенопохідної кислоти.

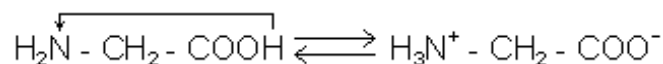
**3.2. Взаємодія альдегідів або кетонів з синильною кислотою або її солями** (ціангідринний або амінонітрильний синтез). Штреккер, М.Д. Зеленський і Г.Д. Стадников запропонували для цієї мети обробляти альдегіди або кетони сумішшю солей  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і  $\text{KCN}$ , із яких утворюється  $\text{NH}_4\text{CN}$ :



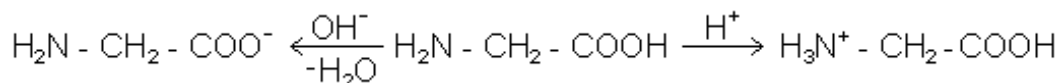
## Найважливіші амінокислоти

Тривіальна назва	Систематична назва	Формула	Температура плавлення, К
Валін	2-аміно-3-метилбутанова кислота	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CHCOOH} \\   \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	565
Лейцин	2-аміно-4-метилпентанова кислота	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CHCOOH} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	610
Ізолейцин	2-аміно-3-метилпентанова кислота	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CHCOOH} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	557
Лізин	2,6-діаміногексанова кислота	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CHCOOH} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$	511
Треонін	2-аміно-3-гідроксибутанова кислота	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CHCOOH} \\   \\ \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \end{array}$	526
Метіонін	2-аміно-4(метилтіо)-бутанова кислота	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CHCOOH} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3 \end{array}$	556
Фенілаланін	2-аміно-3-фенілпропанова кислота	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CHCOOH} \\   \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	556
Триптофан	$\alpha$ -аміно- $\beta$ -(3-індоліл) пропанова кислота	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CHCOOH} \\   \\ \text{H}_2\text{C} - \text{Indole} \\ \text{NH} \end{array}$	555

Моноамінокарбонові кислоти являють собою внутрішні солі, які утворюються при переході протона від карбоксильної групи до аміногрупи:



Такі солі називаються диполярними іонами (солі з двома протилежними зарядами). Ці іони в кислому середовищі ( $\text{pH} < 7$ ) ведуть себе як катіони (подавляється дисоціація по карбоксильній групі), а в лужному середовищі ( $\text{pH} > 7$ ) - як аніони:



Тому в ІЧ-спектрах нейтральних розчинів амінокислот немає смуг поглинання вільних аміно- і карбоксильних груп. Але якщо цей розчин підкислити, з'являється смуга поглинання, характерна для карбоксильної групи. При додаванні до розчину лугу, навпаки, реєструється смуга, пов'язана з частотою аміногрупи.

## Хімічні властивості

Амінокислоти проявляють властивості, характерні як для кислот, так і для амінів. Крім того, амінокислоти мають специфічні властивості, характерні для сполук з одночасним вмістом двох різних за своєю природою функціональних груп.

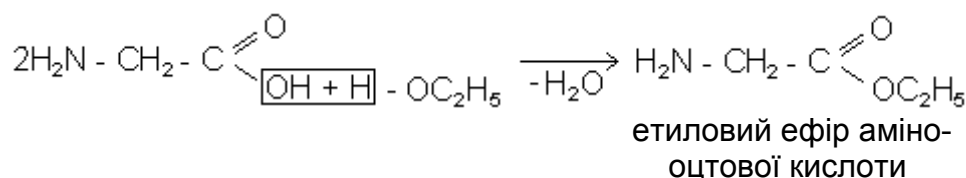
## Реакції карбоксильної групи амінокислот

**1. Утворення солей з основами.** Як і аліфатичні кислоти, амінокислоти утворюють солі з основами. Крім звичайних солей, вони у певних умовах можуть утворювати внутрішньокомплексні солі з катіонами важких металів. Дуже характерні, внутрішньокомплексні солі  $\alpha$ -амінокислот із міддю, що гарно кристалізуються й інтенсивно забарвлені в синій колір:

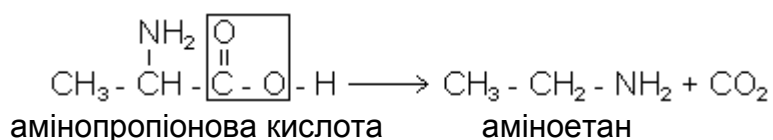


В цих солях атом міді з'єднується семіполярними зв'язками з атомами азоту.

**2. Утворення складних ефірів.** Ефіри амінокислот отримують (звичайно у вигляді солей), діючи на амінокислоти спиртом в присутності хлористого водню:



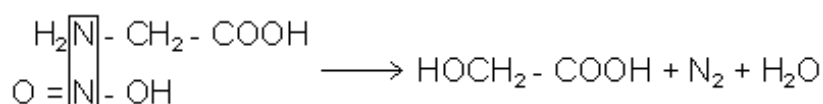
**3. Декарбоксілювання амінокислот.** У природі, в рослинних і тваринних організмах поширений ферментативний процес декарбоксілювання амінокислот. При цьому виділяється  $\text{CO}_2$  і утворюється амін, що містить на 1 атом вуглецю менше:



## Реакції аміногрупи амінокислот

**1. Утворення солей з кислотами.** З мінеральними кислотами амінокислоти дають солі, як і аміни.

**2. Дія азотистої кислоти (утворення оксикислот).** При дії азотистої кислоти утворюються оксикислота і виділяються азот і вода:



Цією реакцією користуються для кількісного газометричного визначення аміногруп в амінокислотах, а також у білках і продуктах їх розкладу (**метод Ван-Слейка**).

**3. Отримання ацильних похідних.** Як ацилюючі агенти застосовують галогенангідриди і ангідриди кислот:

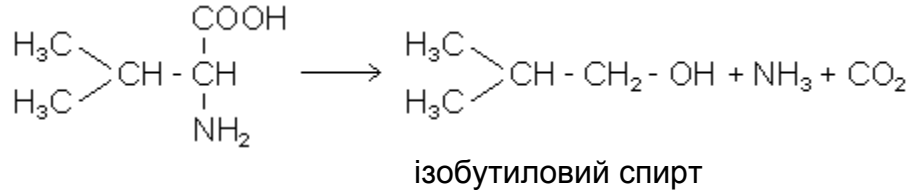






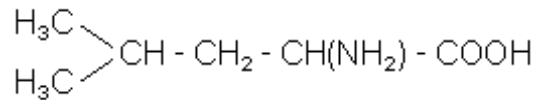
**L(+)-аланін  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$**  ( $\alpha$ -амінопропіонова кислота, 2-амінопропіонова кислота). L(+)-аланін утворюється при гідролізі фіброїна шовку; незначна кількість його утворюється при гідролізі багатьох білкових речовин.

**L(+)-валін** ( $\alpha$ -аміноізовалер'янова кислота) в значній кількості міститься в білках: казеїні, гемоглобіні і альбумінах. При бродінні сировини, яка містить вуглеводи, валін дає ізобутиловий спирт:



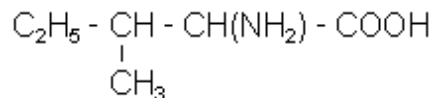
Такими реакціями пояснюється утворення більшості спиртів сивушного масла при спиртовому бродінні.

**L(+)-лейцин** ( $\alpha$ -аміноізокапронова кислота)



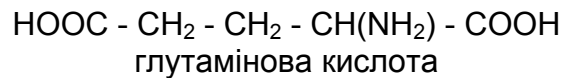
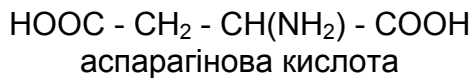
міститься в значній кількості в продуктах гідролізу білкових речовин, наприклад, гемоглобіні крові, казеїні, альбуміні яєць.

**L(+)-ізолейцин** (2-аміно-3-метилпентанова кислота)

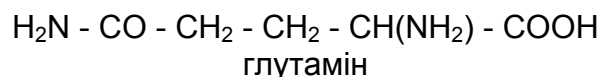
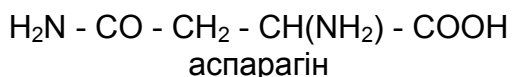


був знайдений в буряковій патоці як домішка до лейцину. Разом з лейцином він входить до складу більшості білків.

**Двоосновні моноамінокислоти.** До молекул **L(-)-аспарагінової** ( $\alpha$ -аміноянтарної) кислоти, виділеної із ростків спаржі (від грец. "аспарагус" - спаржа) і **L(+)-глутамінової** ( $\alpha$ -аміноглутарової) кислоти

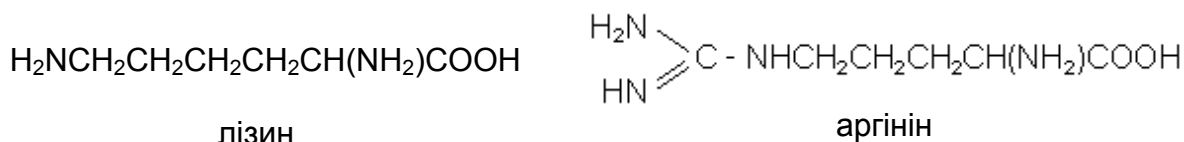


входять два карбоксилі і одна аміногрупа; на відміну від одноосновних моноамінокислот вони мають яскраво виражену кислотну реакцію. Неповними амідами цих кислот є L(-)-аспарагін (аспн- або асп-NH<sub>2</sub>); L(+)-глутамін (глун- або глу-NH<sub>2</sub>), які зустрічаються в рослинах

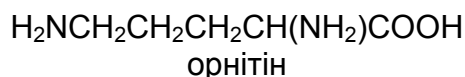


Найбільша кількість цих амінокислот міститься в покривних білках: колагені, фібриногені.

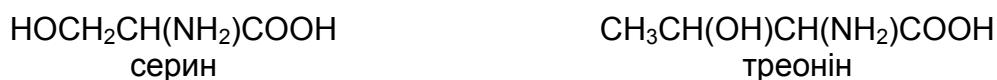
**Одноосновні діамінокислоти.** Одноосновні діамінокислоти **L(+)-лізин** ( $\alpha$ ,  $\epsilon$ -діамінокапронова кислота) і **L(+)-аргінін**



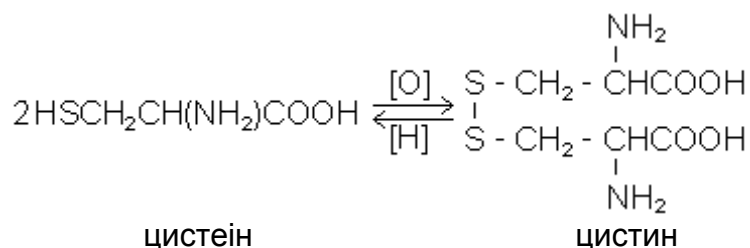
мають різко виражені основні властивості і входять до складу більшості білків. Під дією фермента аргінози або при кислому гідролізі аргінін може перетворюватись в **орнітін** ( $\alpha$ ,  $\delta$ -діаміновалер'янову кислоту):



**Оксіамінокислоти.** **L(-)-серин** ( $\beta$ -оксіаланін) в значній кількості міститься в білку шовку. **L(-)-треонін** ( $\beta$ -оксі- $\alpha$ -аміномасляна кислота) був виділений вперше із гусячого пір'я. Він має два асиметричних вуглеводневих атоми:



**Сіркопохідні амінокислоти.** **L(-)-цистеїн** ( $\beta$ -меркаптоаланін) при окисленні легко перетворюється в L(-)-цистин:



Відновлення цистину до цистеїну проходить так же легко.

Дисульфідні містки, які легко утворюються при окисленні меркаптогруп, відіграють важливу роль в утворенні третинної структури білків.

Цистин в великій кількості міститься в білках покривних тканин (роги, шерсть, волосся).

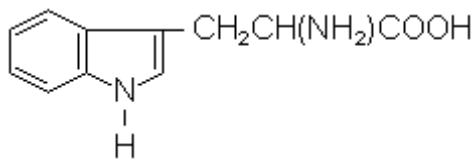
**L(-)-метіонін**  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  ( $\nu$ -метилтіо- $\alpha$ -аміномасляна кислота) виконує в живих організмах функцію метилуючого агента. В помітних кількостях міститься в ячному альбуміні.

**Ароматичні амінокислоти.** **L(-)-фенілаланін**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  і **L(-)-тирозин**  $p\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  містяться майже в усіх білках.

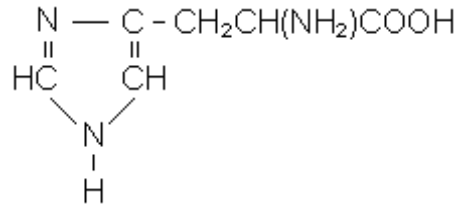
**Гетероциклічні амінокислоти.** До них відносяться похідні піролідину: **L(-)-пролін** і **L(-)-оксипролін**:



похідні індолу - **L(-)- триптофан** і похідні імідазолу - **L(-)-гістидин**:



триптофан



гістидин

Досить багато гетероциклічних  $\alpha$ -амінокислот міститься в білках крові.

## ВУГЛЕВОДИ - МОНОСАХАРИДИ

Вуглеводи, або сахари, належать до обширного класу природних органічних сполук, який складає основну масу органічної речовини нашої планети. З представниками вуглеводів людина зустрічається в найрізноманітніших галузях своєї діяльності і при вивченні найрізноманітніших живих об'єктів. Тільки з хімії вуглеводів (не враховуючи біохімії) зараз публікуються в середньому півтори - дві тисячі праць за рік. Охопити цей матеріал в рамках невеликої лекції, звичайно, неможливо. Ми зосередимо увагу на питаннях структури вуглеводневих молекул і лише досить коротко зупинимося на синтетичних проблемах цієї галузі.

### Вуглеводи. Що це таке?

Як відомо, повноцінна їжа людини повинна включати білки, жири, вуглеводи, вітаміни і мікроелементи. Головні вуглеводневі компоненти їжі - це крохмаль, сахароза, глюкоза, фруктоза. Целюлозна промисловість з її численними розгалуженнями виробляє і утилізує іншого представника класу вуглеводнів: високомолекулярний полісахарид - целюлозу. Що спільного між неістотною целюлозою і крохмалем?

Наша зоряна система називається Галактикою. Чи є що-небудь спільне між цією назвою і моносахаридом галактозою? Пригадаємо: Галактика - Молочний шлях - молоко - молочний цукор - лактоза - галактоза. Пустеля Сахара і цукор (сахар). Древній Єгипет - тростина у долині Нілу - тростина цукрова, яка спершу попала в Європу із Африки - Сахара.

Морський прибіт безперестанку б'є об камені водорості літоралі. Вони гнуть-ся, сплітаються одна з одною, зав'язуються у вузли, труться піском - і все ж таки зберігають свою цілісність. Що надає їм форму і еластичність? Надзвичайно примхливий набір фізико-механічних і фізико-хімічних характеристик, необхідних рослині для виживання в такому своєрідному середовищі, як прибітна зона Світового океану.

У техніці боротьба з тертям і зносом - проблема фундаментального значення. В живих системах, де механічний рух розповсюджено універсально, та ж проблема вирішується не менш універсально - за допомогою глікопротеїнової змазки. **Глікопротеїни** - біополімери, які включають білкові і пептидні компоненти, ковалентно пов'язані з вуглеводневими. Вони вистилають в живих організмах усі третєві поверхні: кістки у суглобах, кровоносні судини, сечостатеві шляхи, поверхню тіла риб і т.д. А у антарктичних риб обумовлені глікопротеїни відіграють роль антифризів, які перешкоджають замерзанню крові і інших біологічних рідин при від'ємних температурах.

Один із класів збудників інфекційних захворювань це ліпополісахариди - високомолекулярні структури, які включають ліпідну і полісахаридну частини. У кож-

ного виду - свої полісахариди, а відповідь на них суворо індивідуальна і специфічна (так, імунітет проти черевного тифу не рятує від поворотного?).

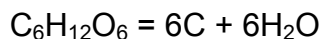
Хто в наш час не знає про нуклеїнові кислоти? Три структурних елементи обов'язково входять до складу їх кожної мономерної ланки: гетероциклічна основа, фосфат і моносахаридний залишок: рибоза або 2-дезоксирибоза. Таким чином, і це - похідні вуглеводів.

Можна, нарешті, пригадати і про те, що вуглеводи складають основну частину усієї органічної речовини на планеті Земля.

Отже, вуглеводи - це глюкоза, крохмаль, целюлоза, лактоза, сахароза, агар, глікопротеїни, ліпополісахариди, хітин, нуклеїнові кислоти, ацетатна плівка, штапельне волокно і т.п.

Так що ж це таке - вуглеводи? Як майже і будь-якому класу органічних сполук з розвинутою хімією, їм важко дати достатньо чітке визначення, тобто таке, яке включало б всіх представників і виключало б все, що не входить до цього класу. Тому вчинимо інакше: спробуємо описати основні структурні риси вуглеводів і показати на конкретних прикладах їх типових представників, якими вони бувають.

Можна почати з семантики. Термін "вуглеводи" (запропонований у 1844 р. К. Шмідтом) виник тому, що відомі на той час представники цих речовин за складом можна розглядати як сполуки вуглецю ("вугілля") з водою  $nC + mH_2O$ , наприклад:



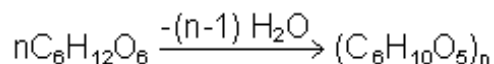
В подальшому, з розвитком вчення про хімічну будову, назва "вуглеводи" втратила свій початковий зміст. Так як оцтова кислота відповідно з таким визначенням є вуглевод:  $CH_3COOH = C_2(H_2O)_2$ , а ряд вуглеводів взагалі не відповідає указаному складу, наприклад: дезоксигексоза ( $C_6H_{12}O_5$ ). Тому залишимо семантику і обговоримо поняття про більш сучасні терміни.

## Класифікація вуглеводів

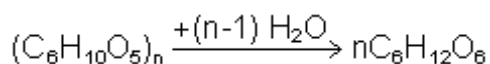
Всі вуглеводи можна поділити на дві великі групи.

**1. Прості вуглеводи (моносахариди, або монози).** Ці вуглеводи не підлягають гідролізу з утворенням більш простих вуглеводів. В залежності від числа вуглецевих атомів в молекулі моносахаридів розрізняють тетрази ( $C_4$ ), пентози ( $C_5$ ), гексози ( $C_6$ ) і т.д. Якщо моносахариди містять в своєму складі альдегідну групу, то вони належать до класу альдоз (альдегідоспиртів); якщо кетонну - до класу кетоз (кетоспиртів).

**2. Складні вуглеводи (полісахариди, або поліози).** Полісахариди отримують із моносахаридів при конденсації їх в процесі біосинтезу. Реакція супроводжується виділенням молекул води і ускладненням молекули:



При гідролізі полісахаридів спостерігається зворотне явище: приєднання молекул води, розрив ланцюга в місцях знаходження кисневих місточків і спрощення молекули:



Полісахариди діляться на сахароподібні (олігосахариди) і несахароподібні.

**Низькомолекулярні (сахароподібні) полісахариди** містять в молекулі невелике число залишків моноз (2-10). Вони добре розчиняються у воді, мають солодкий смак і яскраво виражену кристалічну будову. Одні з них (мальтоза, лактоза) відновлюють іони міді (II) (фелінгову рідину), вони називаються відновлюючими. Інші (сахароза, трегалоза) не відновлюють і тому їх відносять до невідновлюючих олігосахаридів.

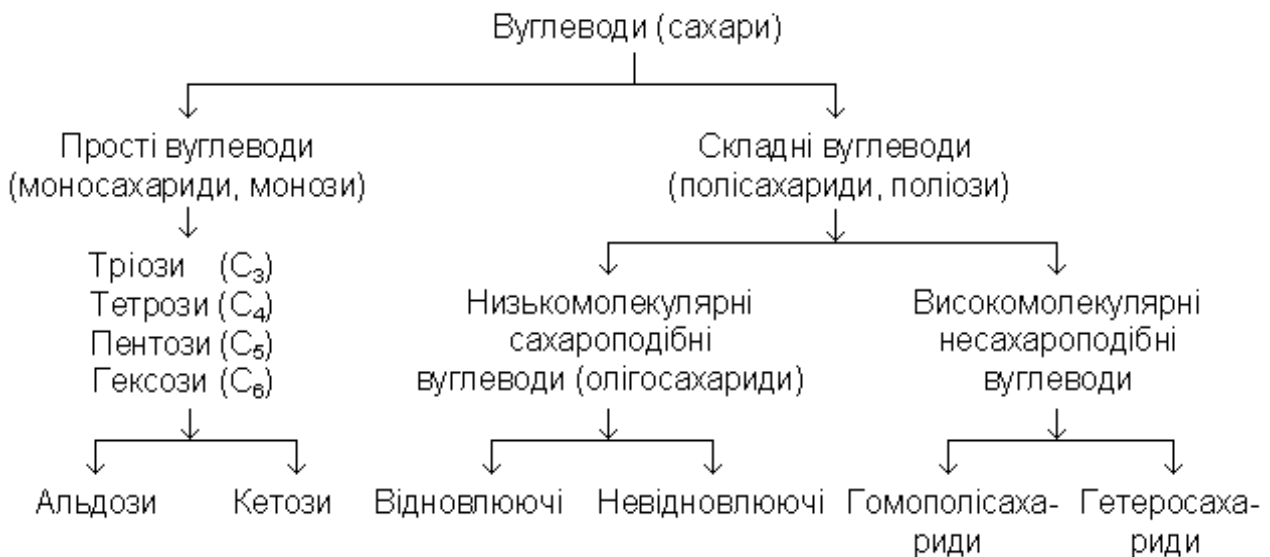
**Високомолекулярні (несахароподібні) полісахариди** містять від десятків до декількох десятків тисяч залишків моноз; вони нерозчинні у воді, без смаку і не мають яскраво вираженої кристалічної будови.

В залежності від складу складні вуглеводи (полісахариди) можна розділити на 2 групи:

**а) гомополісахариди**, складаються із залишків одного і того ж моносахариду;

**б) гетерополісахариди**, складаються із залишків різних моносахаридів.

Викладене вище можна подати у вигляді такої схеми:

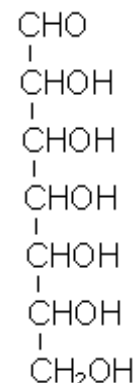
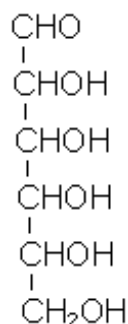
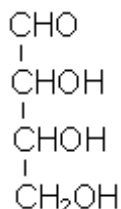
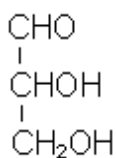


## Номенклатура і стереохімія моносахаридів

Окремі моносахариди звичайно мають тривіальні назви з суфіксом -оза, наприклад, глюкоза, маноза, фруктоза, рибоза. Відповідно до пропозиції IUPAC, назву моносахаридів часто скорочують до перших трьох літер їх тривіальної назви, наприклад, маноза позначається як Man, фруктоза - Fru, рибоза - Rib. Виняток робиться для глюкози, яку в міжнародній літературі позначають Glc.

Моносахариди, які мають альдегідну групу, позначають префіксом альдо-, а сполуки з кетогрупою мають префікс кето-. За цією системою гліцеринний альдегід (2,3-діоксипропаналь) носить назву альдотріози, а 1,3-діоксиацетон (1,3-діоксипропана- нон-2) називається кетотріозою. Глюкоза, як представник альдегідосахарів з шістьма атомами кисню належить до групи альдогексоз.

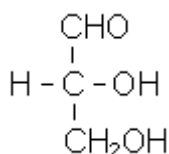
Альдози формально зв'язані з D-гліцеринним альдегідом і мають один асиметричний атом вуглецю:



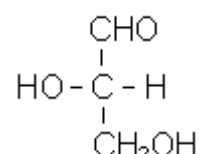
Кетози мають на один асиметричний атом вуглецю менше, ніж альдози з тією ж кількістю атомів вуглецю. В відповідності з цим для моносахаридів загальної формули  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  існує  $2^4=16$  стереомерних альдогексоз (8 діастереомерних пар енантіомерів) і  $2^3=8$  стереомерних кетогексоз (4 діастереомерних пари енантіомерів). Всі ці сполуки відомі і виділені в чистому вигляді.

Для позначення конфігурації стереоізомерних моносахаридів використовують DL-систему. Ця система виходить з фішерівських проєкцій моносахаридів, причому ключовою сполукою є гліцериновий альдегід (2,3-діоксипропаналь).

Якщо в моносахаридів конфігурація асиметричного атома вуглецю, найбільш віддаленого від карбонільної групи, співпадає з конфігурацією такого ж атома в D(+) - гліцериновому альдегіді, то моносахарид належить до D-ряду. Якщо, навпаки, цей атом має конфігурацію таку ж, як в L(-) - гліцериновому альдегіді, то моносахарид належить до L-ряду.



D-гліцериновий альдегід



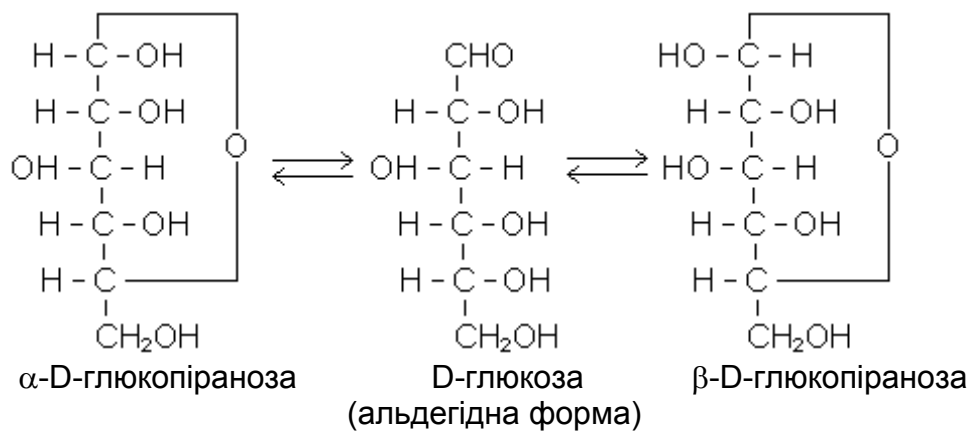
L-гліцериновий альдегід

Фішерівські проєкції з альдегідними або кетонними групами, які називаються відкритими або оксо-структурами, добре застосовувати для опису конфігурації моносахаридів. Проте деякі властивості цих сполук не можуть бути пояснені за допомогою таких формул. До них належить, наприклад, мутаротація. Якщо перекристалізований із води зразок D(+)-глюкози розчинити у воді, то питома обертаність одержаного розчину спочатку буде  $(\alpha)_D^{20} = +111^\circ$ . В водному розчині D(+)-глюкози, перекристалізованої із піридину, безпосередньо після розщеплення питома обертаність стане іншим  $(\alpha)_D^{20} = +19,2^\circ$ . Обертаність двох свіжоприготовлених розчинів поступово змінюється, доки в обох випадках не досягне величини  $(\alpha)_D^{20} = +52,5^\circ$ . Моносахариди не дають також і деяких реакцій, типових для карбонільних сполук. Так, вони не утворюють бісульфітних похідних при дії бісульфіту натрію. Альдози на відміну від альдегідів не дають червоного забарвлення з фуксинсірчистою кислотою. Ці особливості можна пояснити, якщо прийняти до уваги, що в моносахаридах немає вільної карбонільної групи, а внаслідок оксо-цикло-таутомерії (кільчато-ланцюгової таутомерії) вони існують у формі циклічних напівацеталів. В залежності від розміру оксидного кільця (тетрагідропіранове або тетрагідрофуранове) розрізняють піранози й фуранози. Для назви таких циклічних

напівацетальних форм суфікс оксоформи моносахарида -оза заміняють на закінчення -опіраноза або ж -офураноза.

У альдогексоз утворення циклічних напівацетелів протікає переважно за участю альдегідної групи і гідроксогрупи при атомі С-5 і тому вони існують у формі піраноз.

Внутрішньомолекулярне замикання циклу в циклічну напівацетальну структуру, пов'язане з виникненням нового хірального центра, аномерного атома вуглецю. Із однієї енантіомерної оксоформи внаслідок цього можуть утворитися, зважаючи на обставини, дві хіральної діастереомерні циклічні напівацетальні форми, які називаються аномерами. Ці стереоізомери позначають як  $\alpha$ - і  $\beta$ -форми. Гідроксо-групу при аномерному атомі вуглецю на відміну від інших спиртових груп називають глікозидною гідроксильною групою. В фішерівських проєкціях в D-ряді глікозидний гідроксил  $\alpha$ -форми розміщують праворуч, а в  $\beta$ -формі - ліворуч. Для сахарів L-ряду використовують зворотне правило. Діастереомерні циклічні напівацеталі можуть через проміжне утворення оксоформи перетворюватися одна в одну:

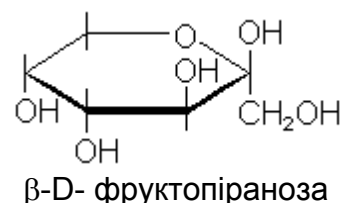
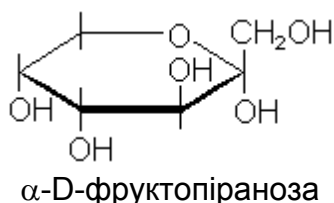


Порівняно з проєкційними формулами краще уявлення про конфігурацію напівацетальних циклічних форм моносахаридів можна дати за допомогою перспективних циклічних формул за Хеуорсом (1929 р.):



З наведених формул витікає, що гідроксогрупи при атомах С-1 і С-2  $\alpha$ -D-глюкопіранози знаходяться в цис-положенні, а в  $\beta$ -D-глюкопіранозі ті же ОН-групи розміщені в транс-положеннях. Циклічні формули за Хеуорсом знаходять широке застосування, хоча вони й не достить точно передають просторову будову молекул.

Кетогексози, точно так же як і альдогексози, в більшості випадків існують в піранозній формі, причому внутрішньомолекулярне замикання циклу протікає за участю кетогрупи і гідроксильної групи при атомі вуглецю С-6.

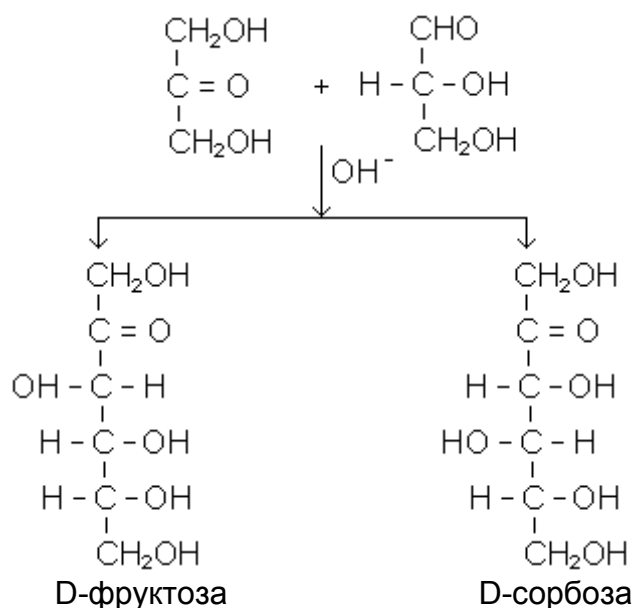


В випадку альдопентоз кільцево-ланцюгова таутомерія веде до замикання кільця за участю альдегідної і гідроксильної груп при атомі вуглецю C-5 і часто призводить до утворення фураноз.

### Синтез моносахаридів

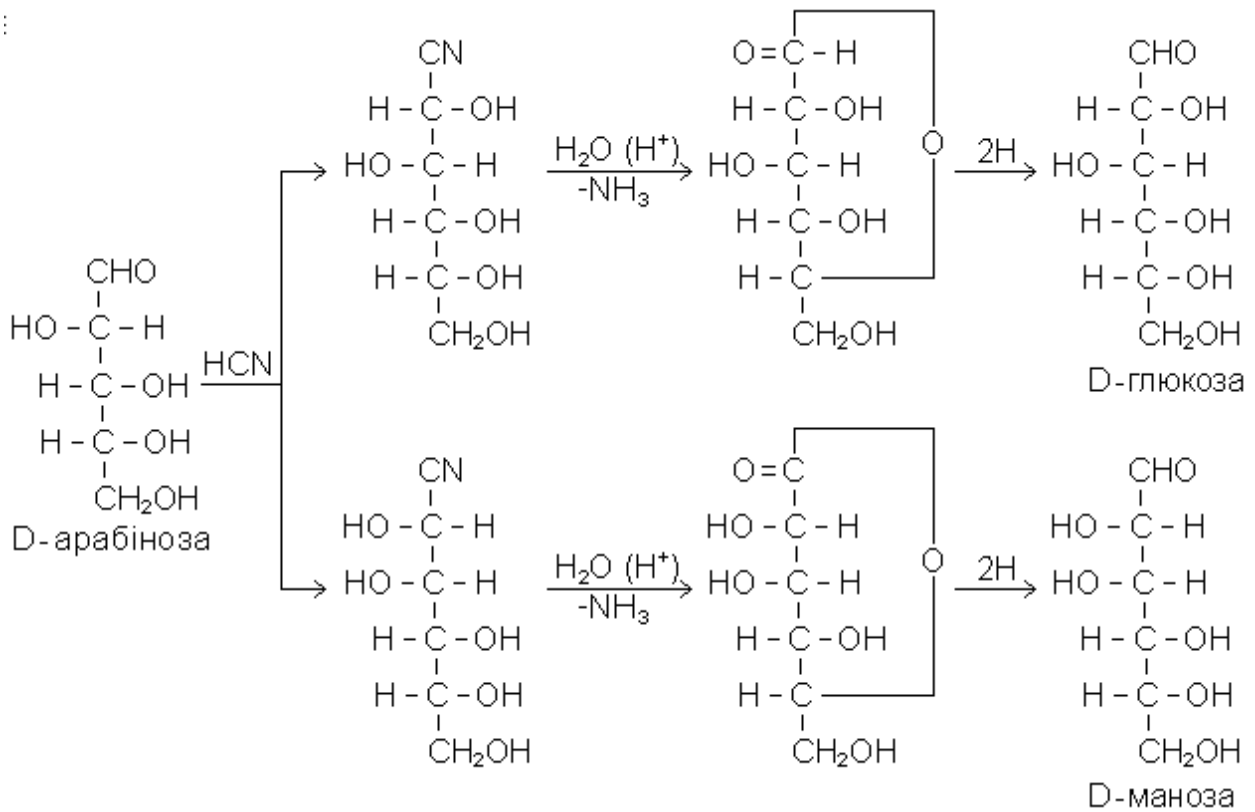
Ще в 1861 році Бутлеров при взаємодії формальдегіда з водним розчином гідроксиду кальцію отримав цукровий сироп. В 1886 році Лев також синтезував суміш сахарів при дії за допомогою різних основ на разбавлений розчин формальдегіду. Вилучити індивідуальні моносахариди з таких сумішей вперше вдалося в 1889 році Е. Фішеру.

Із формальдегіду через стадію утворення гліколевого альдегіду утворюється суміш DL-гліцеринового альдегіду й 1,3-діоксіацетону. Ці сполуки в лужному розчині реагують далі, утворюючи суміш DL-фруктози та DL-сорбози, яку вдається розділити у вигляді озанонів:



Метод побудови структури моносахаридів (ступінчасте поступове нарощування ланцюга на один атом вуглецю на кожній стадії) був запропонований Кіліані та Е. Фішером. В результаті приєднання синильної кислоти до альдози спочатку утворюється ціангідрин, із якого кислотним гідролізом одержують лактон, що відповідає альдоновій кислоті (див. нижче). Наступне відновлення амальгамою натрію в слабкокислому середовищі приводить до утворення суміші двох діастереомерних альдоз, які відрізняються за конфігурацією атома C-2 (так звані епімерні моносахариди). Їх можна розділити дробною кристалізацією. На подальшій схемі зображено синтез D-глюкози і D-манози із D-арабінози:

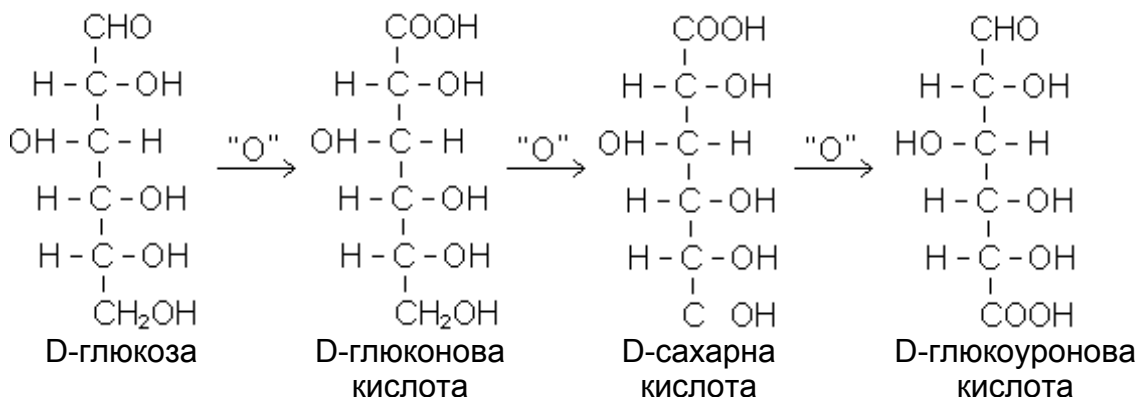




Подібна послідовність реакцій може багатократно повторюватись; цим методом були отримані моносахариди, які містять до 10 атомів вуглецю.

## Реакції моносахаридів

**1. Окислення.** Подібно усім  $\alpha$ -оксикарбонільним сполукам моносахариди мають відновлюючі властивості. Як альдегідна, так і кінцева первинна спиртова група альдоз можуть бути окислені до карбоксильних груп. При використанні слабких окислювачів типу бромної води або розбавленої азотної кислоти окисленню підлягає тільки альдегідна група. При цьому утворюються альдонові кислоти, які в кислому середовищі, відщеплюють воду, зразу ж перетворюючись на лактони. Більш сильні окислювачі, такі як концентрована азотна кислота, окислюють, крім того, і первинну спиртову групу, при цьому утворюються сахарні кислоти. Якщо альдегідна група захищена, як, наприклад, в глікозидах (див. нижче), то стає можливим селективне окислення первинної спиртової групи. В результаті утворюються уронові кислоти, які мають значення в процесі детоксикації у теплокровних тварин, наприклад, фенол виводиться із організму у вигляді складного ефіру глюкуронової кислоти.

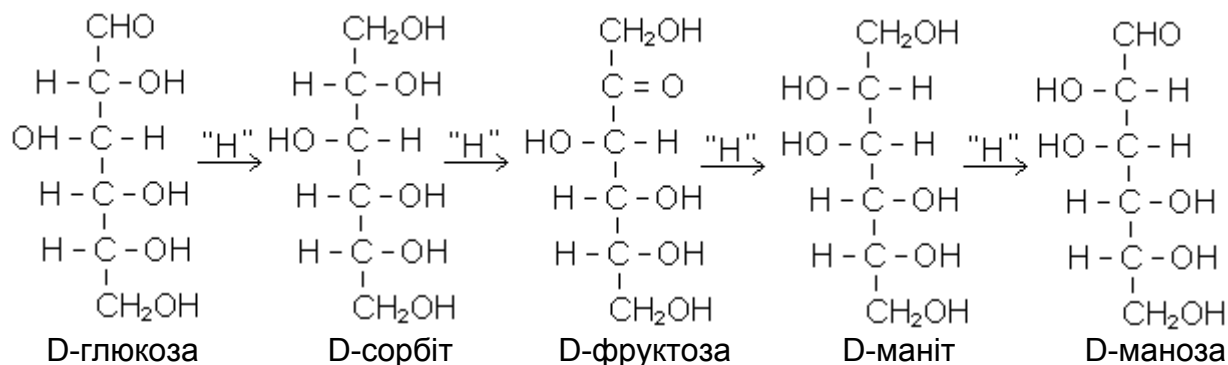


Легка окислюваність моносахаридів лежить в основі реакцій, які використовуються для їх якісного знаходження. Так, альдози і кетози можуть окислюватися

реактивами Нілендера, Толленса і Фелінга. Ці реакції раніше використовувалися також для знаходження патологічної кількості глюкози в сечі.

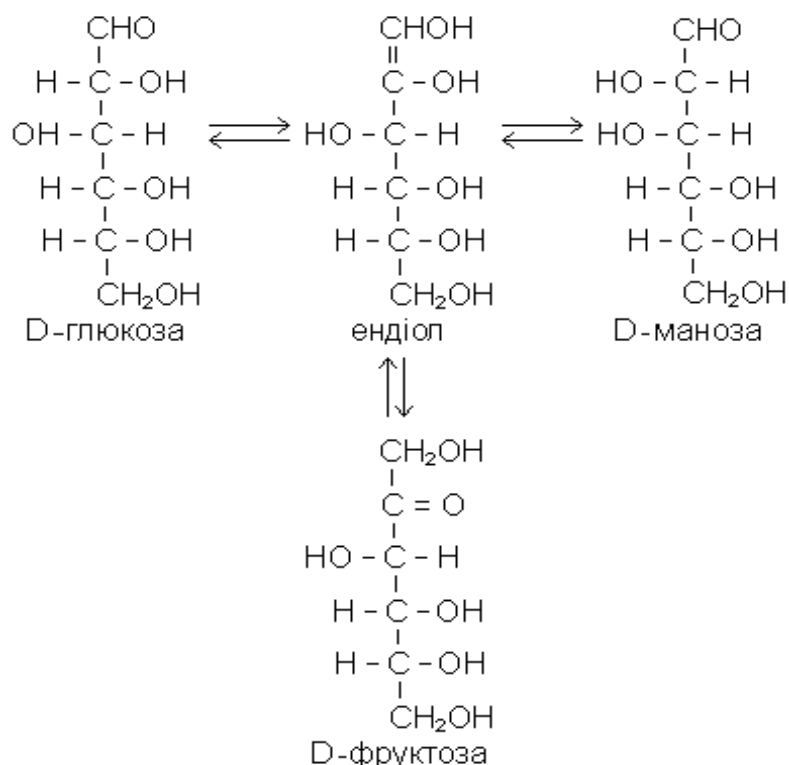
**2. Відновлення.** При відновленні карбонільної групи моносахариду амальгамою натрію в розбавленій сірчаній кислоті, боргідридом натрію або водню в присутності каталізаторів утворюються багатоатомні спирти, які іноді називають сахарними спиртами. Назви цих сполук дають за назвами моносахаридів, причому суфікс -оза замінюється на суфікс -їт.

Із D-глюкози при цьому утворюється D-сорбіт, із D-манози - D-маніт, а із D-фруктози - суміш D-маніту і D-сорбіту:



**3. Дегідратація.** При нагріванні пентоз з кислотами відщеплюються 3 моли води і утворюється фурфурол. Гексози в тих же умовах дають 5-оксиметилфурфурол. Обидві речовини з такими фенолами, як флороглюцин і резорцин, дають забарвлені сполуки, що може використовуватися для непрямого виявлення присутності пентоз і гексоз (Толленс, Селіванов).

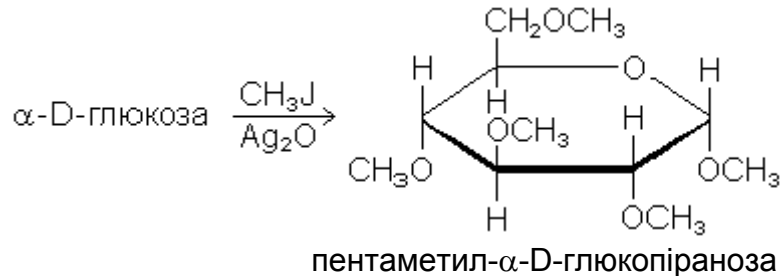
**4. Перегрупування Лобрі-де-Брюїна-Ван-Екенштейна.** В слабких лужних розчинах моносахариди піддаються перегрупуванню. При цьому із D-глюкози, а також D-манози або D-фруктози утворюється суміш всіх трьох названих моносахаридів. В ролі проміжного утворюється ендіол:



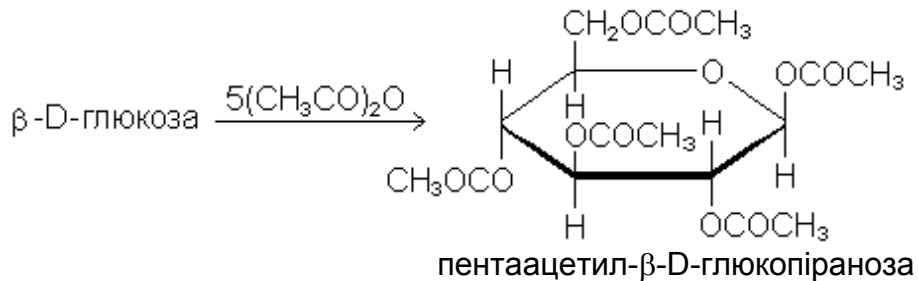
В сильнолужному середовищі протікає деструкція моносахаридів з розщепленням зв'язків C-C (ретроальдольний розпад, оберненої альдольної конденсації).

Із фруктози, наприклад, утворюється суміш 1,3-діоксіацетону, гліцеринового й мурашиного альдегідів.

**5. Алкілування й ацилювання.** Змінам можуть піддаватись також і спиртові угруповання моносахаридів. Атоми водню в гідроксильних групах моноз можна замінити на вуглецеві радикали, наприклад, на метильні групи, дією метилуючих агентів:

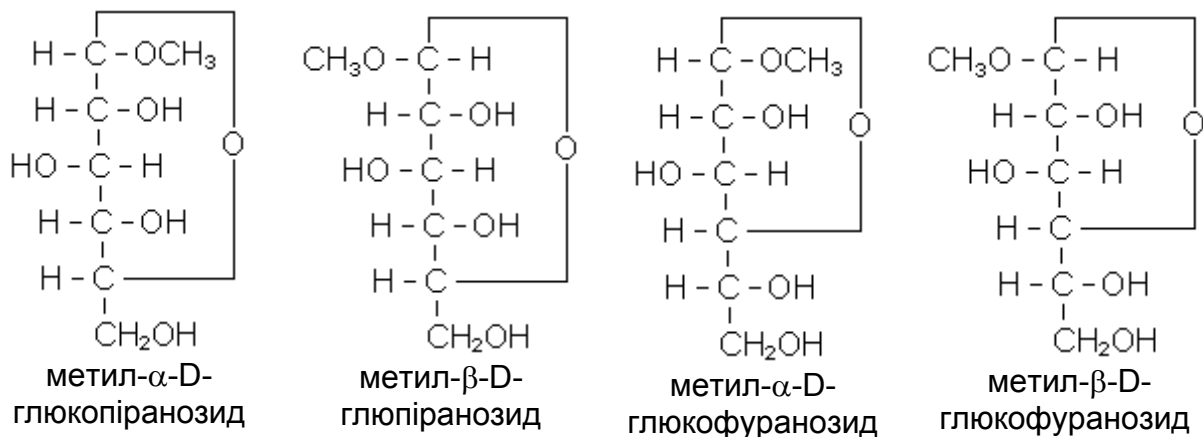


При дії на моносахариди або сахарати ангідридів кислот або інших ацилюючих агентів утворюються складні ефіри циклічних форм моноз, наприклад:



**6. Утворення глікозидів** (Жерар, 1952 р.). При взаємодії моносахаридів зі спиртами і фенолами, так званими агліконами, реагують глікозидні гідроксильні групи. При цьому з відщепленням води утворюються ацеталі або кеталі, які називають глікозидами. Сполуки такого типу позначають суфіксом -озид в їх назвах.

При дії, наприклад, метанолу і соляної кислоти на D-глюкозу переважно утворюються метил- $\alpha$ -D-глюкопіранозид і метил- $\beta$ -D-глюкопіранозид; як побічні продукти утворюються також невелика кількість метил- $\alpha$ -D-глюкофуранозиду і метил- $\beta$ -D-глюкофуранозиду:



Глікозиди - і перш за все  $\beta$ -глікозиди - містяться в рослинах. Як приклад можна привести глікозид ваніліну, який в кількості  $\sim 2\%$  міститься в стручках ванілі; коніфе-рін, який міститься в лігніні; амигдалін, знайдений в мигдалі.

Глікозиди стійкі до дії основ, але гідролітично розщеплюються під дією розведених кислот або в присутності ферментів. Фермент емульсин, що міститься в мигдалі, викликає розщеплення тільки  $\beta$ -глікозидів; фермент мальтаза, що міститься в дріжджах, розщеплює тільки  $\alpha$ -глікозиди.

Утворення глікозидів не обмежене тільки випадками реакцій моносахаридів з спиртами й фенолами. Глікозидні зв'язки можуть виникати також між гідроксогрупами двох або декількох моносахаридів, що призводить до утворення олігосахаридів й полісахаридів.

### Окремі представники моносахаридів

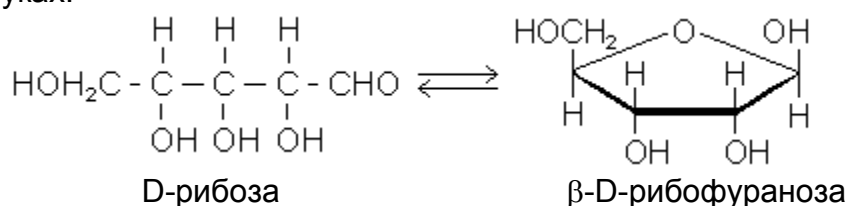
D-гліцериновий альдегід, L-гліцериновий альдегід і 1,3-діоксіацетон належать до **тріоз**. Їхні ефіри з фосфорною кислотою відіграють важливу роль в деструкції вуглеводів в організмі.

**Гліцериновий альдегід**  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$  отримується в недіяльній формі окиснення перманганатом в лужному середовищі ацеталю акролеїну з наступним окисненням ацеталю гліцеринового альдегіду  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Гліцериновий альдегід утворює безколірні голки з температурою плавлення 411 К, солодкі на смак. Як і гліколевий альдегід, він кристалізується у вигляді димеру, що деполімеризується у воді; із фуксиносірчистою кислотою він дає реакцію на альдегіди, тобто є справжнім альдегідом.

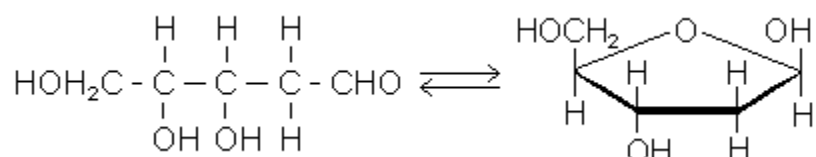
**Діоксіацетон**  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$  найлегше одержати в чистому вигляді окисненням гліцерину за допомогою сорбозних бактерій. У чистому вигляді він являє собою кристали з температурою плавлення 353 К. У свіжоприготовленому розчині діоксіацетон має подвійну молекулярну масу. Він відновлює фелінгову рідину; з фенілгідразиним діоксіацетон дає гідразон, а потім озазон, тотожний озазону гліцеринового альдегіду.

**Пентози** - вельми поширені в природі моносахариди, містяться у великій кількості в рослинах у вільному вигляді, а також в різних глікозидах, полісахаридах (пентозанах) і відіграють важливу роль в процесах життєдіяльності рослин і тварин. З альдопентоз особливо поширені D-рибоза, L-арабіноза і D-ксилоза.

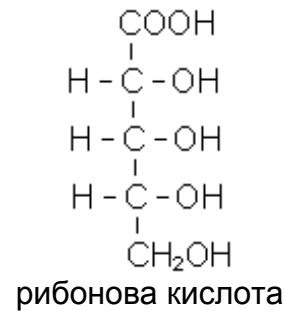
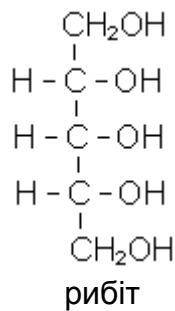
**D-рибоза** належить до пентоз і входить у вигляді N-глікозиду з пуриновими і піримідиновими основами до складу нуклеїнових кислот, які містяться у будь-якій живій клітині, а також в різних інших нуклеотидах, глікозидах, вітамінах, ферментах та інших сполуках:



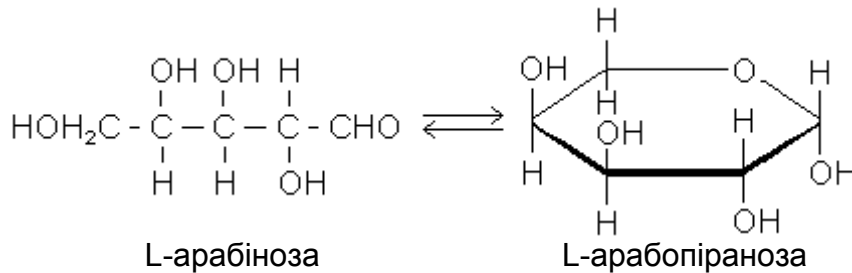
Велике біологічне значення має відновлене похідне D-рибози під назвою 2-дезоксид- $\beta$ -D-рибоза:



Дезоксирибоза входить до складу дезоксирибонуклеїнових кислот. При відновленні рибоза дає недіяльний спирт - рибіт, при окисненні - рибонову кислоту:

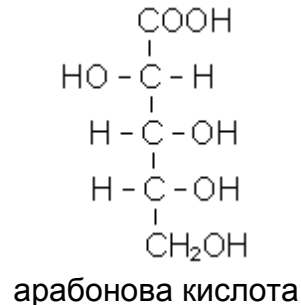
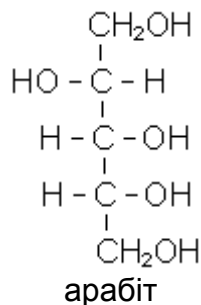


**Арабіноза** може бути одержана кип'ятінням з кислотами аравійської камеді, вишневого клею і подрібненого буряка:



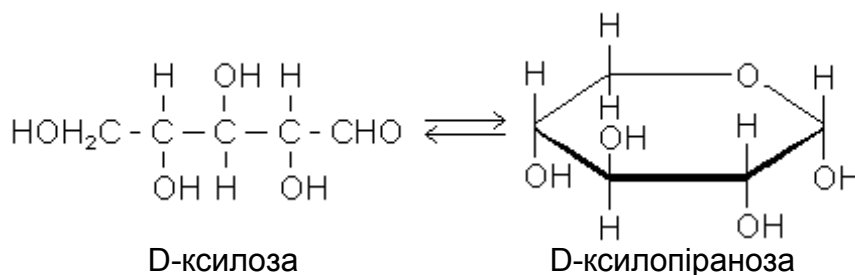
Із буряка арабіноза отримується в суміші з гексозою - галактозою, котра може бути видалена шляхом бродіння. Природна L-арабіноза - кристалічна солодка речовина з температурою плавлення 433 К, яка обертає площину поляризації вправо. Її азотон плавиться при 430 К.

При відновленні арабінози утворюється багатоатомний спирт арабіт (зустрічається в лишайнику), при окисненні - арабонова кислота:



Арабіноза не зброджується дріжджами. Тваринний організм майже не використовує арабінозу.

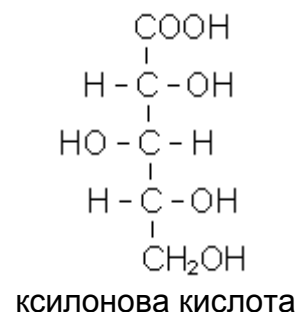
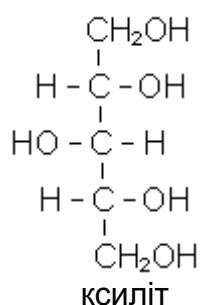
**D-ксилоза (деревний цукор)** входить до складу пентозанів, що називаються ксиланами і зустрічаються в рослинах разом із целюлозою (клітковиною):



Може бути отримана кип'ятінням із кислотами висівок, деревини, соломи, соняшникового лушпиння і т.п., де вона знаходиться у вигляді пентозанів - ксиланів.

Природна ксилоза - кристалічна речовина, досить солодка на смак, обертає площину поляризації праворуч; температура плавлення озазону 433 К. Вона не засвоюється організмом людини, не зброджується на спирт.

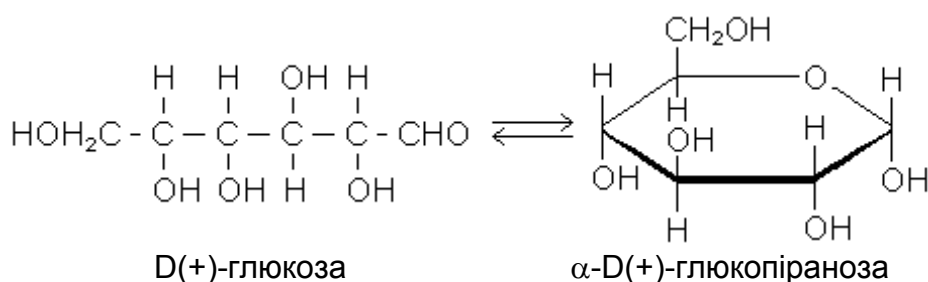
При відновленні ксилози отримується спирт ксиліт, при окисненні - ксилонова кислота:



**Гексози.** Ці моносахариди належать до найбільш поширених у природі. При цьому з 16 стереоізомерних альдогексоз у природі зустрічаються тільки 4: D-глюкоза, D-маноза, D-галактоза, D-галога. Вони трапляються у вільному вигляді в рослинах та інших природних продуктах, але в основному входять до складу різних складних сахарів, глікозидів, гліколіпідів, глікопротеїдів та багатьох інших сполук. Гексози мають всі властивості моносахаридів і дають характерні для них реакції.

**D-глюкоза** (виноградний цукор) - найпоширеніший цукор у природі. У вільному стані міститься в сокові винограду, солодких фруктах, плодах, насінні, листі, квітах і коренях багатьох рослин, а також у меді, в певній кількості у крові, спинномозковій рідині та лімфі людей і тварин. При цукровій хворобі (діабеті) вміст глюкози виявляється вищим 0,1 % (норма), і вона виводиться з сечею; при цьому її вміст може сягати 12 %.

D-глюкоза може бути одержана гідролізом багатьох полісахаридів і глікозидів: крохмалю, целюлози, глікогену, камедей тощо.



Технічно D-глюкозу отримують гідролізом крохмалю під дією мінеральних кислот; в лабораторіях найчастіше її одержують в суміші з фруктозою гідролізом тростинного цукру, причому від фруктози вона може бути відділена внаслідок гіршої розчинності у спирті. D-глюкоза кристалізується із спирту або води при температурі вище 303 К у вигляді безводних кристалів з температурою плавлення 419 К. Ці звичайні для глюкози кристалічні форми являють собою  $\alpha$ -глюкозу. Якщо ж нагрівати концентрований розчин глюкози декілька годин при температурі 378-383 К і швидко змішати його із спиртом, то виділяється  $\beta$ -глюкоза, яка плавиться при 421-423 К.  $\alpha$ -глюкоза важче розчиняється у воді, ніж  $\beta$ -глюкоза. Вони мають також різну обертаельну здатність, а саме: для  $\alpha$ -глюкози питоме обертання ( $\alpha$ )<sub>D</sub><sup>20</sup> складає +110,1°, а для  $\beta$ -глюкози дорівнює +19,3°. У розчинах обидві форми зазнають му-

таротації, причому в обох випадках виходять розчини, що мають кінцеве обертання  $(\alpha)_D^{20} = +52,3^\circ$ .

Застосування глюкози різноманітне: у медицині в складі кровозамінних та протишокових рідин, як легкозасвоюваний поживний продукт при важких серцевих та інших недугах; у хімічній промисловості як сировина для синтезу аскорбінової кислоти (вітаміну С), глюконових та інших кислот, різних цукрових похідних тощо; використовуюється також у кондитерській, текстильній та інших галузях промисловості. Глюкоза легко зброджується різними мікроорганізмами. Практично вона схильна до всіх видів бродиння.

**Галактоза** у природі зустрічається у вигляді D- і L-галактози:



D(+)-галактоза у вільному стані зустрічається рідко, але поширена в олігосахаридах (лактозі, рафінозі та ін.), а також в полісахаридах (галактанах, галактоарбанах), камедях, гуміарабіку. Утворює різні глікозиди - галактозиди. Міститься у фосфатидах мозку (сфінгомієліни), тому її інколи називають цереброза. Здатна зброджуватися лактозними дріжджями.

L(-)-галактоза міститься у вигляді полісахаридів у клейковині лляного насіння, морських водоростей, зокрема в агар-агарі, в запасному полісахариді слимаків - галактогені. Це один із небагатьох природних моносахаридів L-будови.

D-галактозу найчастіше одержують з молочного цукру, при гідролізі якого вона утворюється разом із глюкозою (галактоза кристалізується легше глюкози, завдяки чому може бути виділена із суміші). Галактозу отримують також в результаті гідролізу деяких інших рослинних полісахаридів і глікозидів, при гідролізі складних речовин мозку; вона може бути одержана окисленням природного шестиатомного спирту - дульциту. Галактоза при окисненні дає галактонову, а потім слизову кислоту, при відновленні - недіяльний спирт дульцит:

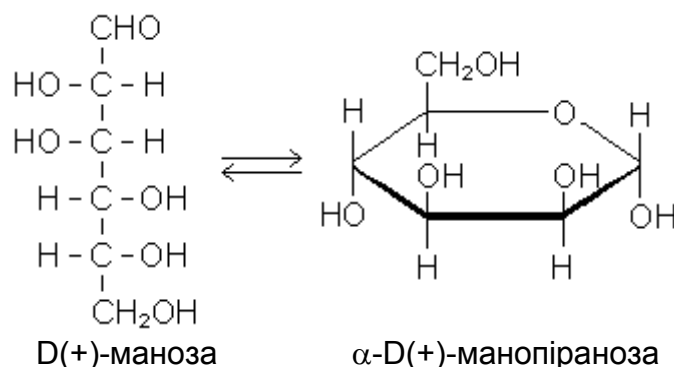


(погано розчиняється у воді)

D-галактоза кристалізується з однією молекулою води; безводна, плавиться при 442 К. Вона здатна до мутаротації; кінцеве обертання розчинів  $(\alpha)_D^{20} = +81^\circ$ . У твердому вигляді можуть бути одержані дві форми галактози, аналогічні  $\alpha$ - і  $\beta$ -

глюкозі. Вміст оксо-форми у розчинах галактози набагато вищий, ніж у розчинах глюкози, у зв'язку з чим галактоза була вдячним об'єктом при вивченні рівноваги у розчинах сахарів.

**D-маноза** є альдозою:



У порівнянні з глюкозою це значно менш поширений моносахарид. У вільному стані зустрічається рідко. Міститься в шкірці апельсинів. В основному маноза виявляється в полісахаридах рослин та мікроорганізмів (манани, галактоманани, глюкоманани - еремуран), входить до складу деяких складних білків, наприклад, овомукоїду крові; міститься в глікозидах-манозидах. Мананами особливо багаті оболонки кам'яного горіха - плоду південноамериканської пальми, ріжкове дерево, дріжджовий клей, деякі водорості. Маноза добре зброджується з дріжджами.

Вперше маноза була одержана окисленням шестиатомного спирту (гекситу), що називається манітом. Її отримують кип'ятінням подрібненого кам'яного горіха з кислотами. Вона легко відділяється від інших моноз у вигляді важкорозчинного гідрозону, з якого потім може бути виділена, наприклад, нагріванням із бензойним альдегідом, сама D-маноза (температура плавлення 405 K).

Звичайна маноза в розчинах здатна до мутаротації. На початку розчини мають ліве обертання, а постійним є праве обертання  $(\alpha)_D^{20} = +14,25^\circ$ .

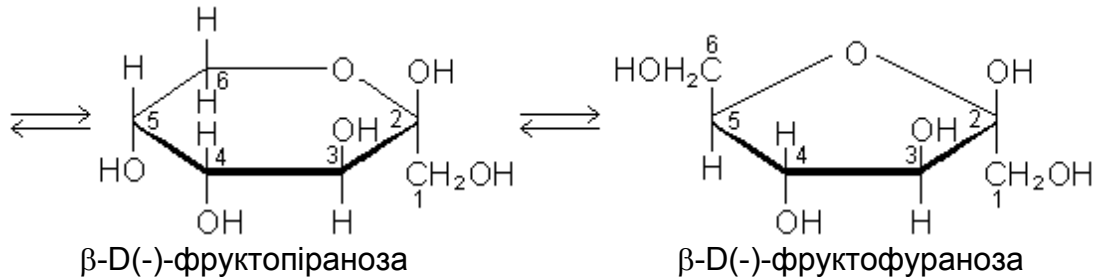
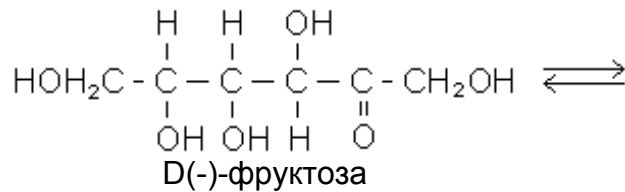
D-маноза при відновленні дає D-маніт, а при окисленні - D-манонову кислоту і потім D-маноносахарну кислоту:



D-маноза солодка на смак і здатна легко зброджуватися. Крім гідрозону, маноза дає озазон, тотожний озазону глюкози, чим доводиться, що ці альдози відрізняються лише просторовою конфігурацією системи атома вуглецю, найближчого до альдегідної групи, тобто є епімерами.

**D-фруктоза (фруктовий цукор, левулоза)** є найважливішим представником кетоз. Внаслідок лівого обертання вона тривалий час називається левулозою.





D-фруктоза разом із глюкозою утворює дисахарид сахарозу (буряковий або тростинний цукор), входить до складу меду, що надає останньому особливо великої солодкості, оскільки фруктоза вдвічі солодша сахарози і втричі - глюкози.

D-фруктозу найлегше отримати гідролізом інуліну. Вона кристалізується (дуже важко) в кристалах, що мають склад  $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , і плавляться приблизно при 373 К. Вона обертає площину поляризації вліво сильніше, ніж D-глюкоза вправо, і має слабку мутаротацію (кінцеве обертання  $(\alpha)_D^{20} = -93^\circ$ ). У водних розчинах фруктоза вельми сильно дециклізована; у значній кількості міститься в розчинах фруктофуранози.

У вільному стані фруктоза міститься в багатьох фруктах і овочах. Особливо нею багаті помідори і яблука. Фруктоза входить до складу олігосахаридів (рафінози, стахіози, вербаскози), запасного рослинного полісахариду - інуліну, полісахаридів бактерій - леванів та багатьох інших біологічно важливих сполук.

У промисловості фруктозу одержують гідролізом сахарози та відповідних полісахаридів, а також епімеризацією глюкози лугом.

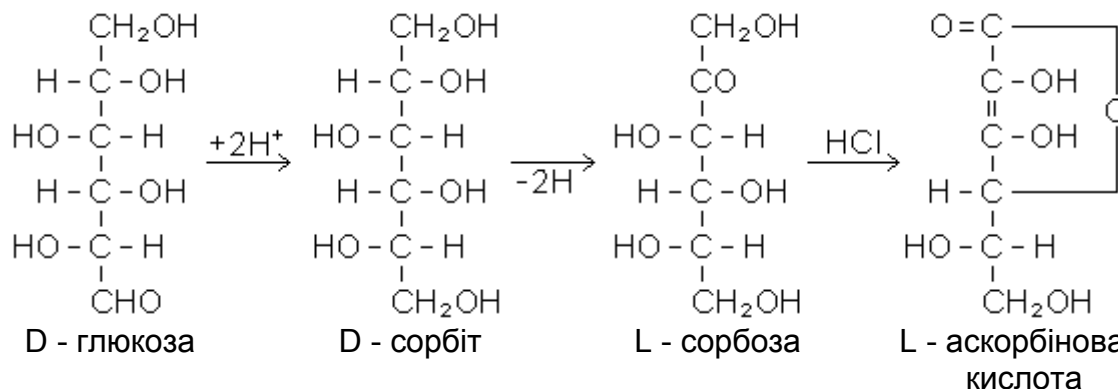
Фруктоза застосовується як дуже цінний харчовий продукт, що добре засвоюється організмом. Широко використовується в медицині. Дифосфат фруктози - важливий лікарський препарат при серцевих захворюваннях та шоківих станах.

**Аскорбінова кислота (вітамін С - антискорбутний вітамін).** Для повноцінного харчування людей і тварин, окрім вуглеводів, жирів, білкових речовин і солей, необхідна наявність у їжі ще якихось, частково малостійких, але істотно важливих речовин, що знаходяться у природних харчових продуктах в малій кількості.

Нестача однієї з таких речовин, навіть при достатній кількості інших продуктів харчування, може причиняти тяжке загальне захворювання організму - цингу, або скорбут. Встановлено, що сік лимона, свіжих ягід та овочів, доданий до їжі, запобігає цьому захворюванню або виліковує від нього. Виявилось, що багато таких речовин легко руйнується при кип'ятінні та інших процесах звичайного приготування страви. Оскільки спершу гадали, що це речовини, які містять азот (аміногрупи), то вони були названі вітамінами (лат. *vita* - життя).

Із деяких рослинних матеріалів, а також із кори надниркових залоз вдалося ізолювати розчинну у воді кристалічну речовину кислотного характеру, що має антицинготну дію при додаванні її в їжу в малій кількості. Речовина ця була виділена із соку лимона, апельсина, чорної смородини, свіжої капусти, плодів шипшини та ін.; велика кількість її одержана з червоного перцю - паприки; вона дуже легко руйнується при нагріванні. Склад і молекулярна маса цієї речовини, названої аскорбіновою кислотою, відповідають емпіричній формулі  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . Будова цієї сполуки була встановлена у 1932-1933 рр. Мішелем і Хірстом.

При одержанні аскорбінової кислоти виходять із D-глюкози (в заводському масштабі). Глюкозу каталітично гідрують воднем під тиском, отримуючи D-сорбіт. Із останнього біологічним окисленням (дією *Acetobacter xylinum*) одержують L-сорбозу. Обробкою ацетоном отримується 2,3-4,6-діізопропіліден-L-сорбоза. Окисленням цього продукту в лужному середовищі після гідролізу (відщеплення ацетону) отримується аскорбінова кислота:



Аскорбінова кислота утворює безколірні кристали (температура плавлення 465 К,  $(\alpha)_D^{20} = +22^\circ$ ), розчинні у воді. Її розчин (енольна форма) має кислу реакцію ( $\text{pK}_a = 4,17$ ) і сильні відновлюючі властивості.

**Бджолиний мед** - густа сироподібна солодка рідина (перероблений бджолами нектар квітів). Нектар - це головним чином розчин вуглеводів, що нагромаджується в тканинах рослин і виділяється через особливу тканину квітки, так звані нектарики. Тому хімічний склад нектару квітів і бджолиного меду дуже схожий.

Головними складовими частинами меду є вільні моносахариди, вміст яких сягає 74,4 %. При цьому глюкози міститься в медові близько 35 %, фруктози - майже 40), приблизно 1,3 % в ньому дисахариду - сахарози, до 18 % води. Крім цього, в медові містяться також полісахариди (декстрини) - 4,8 %, вільні кислоти (яблучна, молочна, щавлева і лимонна) - 0,1 % і зола - близько 0,19 %, вітаміни та ряд інших речовин.

Мед, крім харчового значення, широко застосовується в медицині, бо має низку лікувальних властивостей.

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА . . . . .	3
ПРЕДМЕТ ТА ЗМІСТ КУРСУ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ . . . . .	5
Хімія як розділ природознавства . . . . .	5
Короткий історичний огляд розвитку органічної хімії . . . . .	5
Добутлерівські теорії систематики органічних сполук . . . . .	6
Сировина органічного синтезу . . . . .	8
ТЕОРІЯ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ О.М. БУТЛЕРОВА ТА ЇЇ ПОДАЛЬШИЙ РОЗВИТОК . . . . .	8
Поняття хімічної будови . . . . .	9
Ізомерія та гомологія органічних сполук . . . . .	9
Уявлення про будову органічних сполук з точки зору електронної теорії	12
Полярність ковалентних зв'язків та органічних молекул . . . . .	13
Класифікація органічних речовин . . . . .	13
Похідні вуглеводнів та найпростіших гетероциклічних сполук . . . . .	14
СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ХІМІЧНІ ЗВ'ЯЗКИ ТА МЕХАНІЗМИ . . . . .	15
Уявлення про валентні стани атому вуглецю та природу вуглець-вуглецевих зв'язків в органічних сполуках на основі даних квантової хімії . . . . .	15
Загальні уявлення про механізми реакцій з точки зору електронної теорії . . . . .	19
Фізико-хімічні методи дослідження органічних сполук . . . . .	20
НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ (АЛКАНИ) . . . . .	22
Номенклатура . . . . .	23
Знаходження алканів у природі . . . . .	25
Способи утворення алканів . . . . .	25
Фізичні властивості . . . . .	27
Хімічні властивості . . . . .	27
НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ . . . . .	29
Ациклічні вуглеводні з подвійними зв'язками (алкени) . . . . .	29
Загальні способи утворення подвійного зв'язку . . . . .	30
Фізичні властивості алкенів . . . . .	31
Ізомерія алкенів . . . . .	32
Хімічні властивості олефінів . . . . .	33
Реакції приєднання . . . . .	33
Поняття про полімери . . . . .	35
Основні терміни . . . . .	35
Синтез полімерів на основі олефінів . . . . .	36
НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ З ПОТРІЙНИМ ЗВ'ЯЗКОМ (АЛКІНИ) . . . . .	37

Номенклатура алкінів . . . . .	38
Способи утворення . . . . .	38
Фізичні властивості . . . . .	39
Хімічні властивості . . . . .	39
Реакції заміщення водневих атомів ацетилену . . . . .	42
Окремі представники . . . . .	43
<b>АРОМАТИЧНІ СПОЛУКИ (АРЕНИ)</b> . . . . .	<b>43</b>
Будова бензолу . . . . .	44
Поняття "ароматичності" . . . . .	45
Ізомерія. Номенклатура . . . . .	46
Утворення аренів . . . . .	48
Фізичні властивості . . . . .	49
Хімічні властивості . . . . .	50
Реакції заміщення . . . . .	50
Нафталін . . . . .	53
Антрацен . . . . .	55
Фенантрен . . . . .	55
Вуглеводні з конденсованими ядрами (за рахунок трьох або більше) . вуглецевих атомів . . . . .	56
<b>ЦИКЛОАЛКАНИ</b> . . . . .	<b>57</b>
Номенклатура . . . . .	57
Моноциклічні вуглеводні . . . . .	58
Ізомерія . . . . .	60
Способи утворення . . . . .	61
Хімічні властивості . . . . .	62
<b>ДІЄНОВІ ВУГЛЕВОДНІ (АЛКАДІЄНИ)</b> . . . . .	<b>63</b>
Номенклатура й ізомерія . . . . .	64
Отримання дієнових вуглеводнів . . . . .	64
Фізичні властивості . . . . .	65
Будова вуглеводнів з супряженими подвійними зв'язками . . . . .	65
Хімічні властивості . . . . .	67
Поняття про будову природного каучуку . . . . .	69
<b>ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ</b> . . . . .	<b>70</b>
Класифікація . . . . .	70
Ізомерія . . . . .	70
Номенклатура . . . . .	70
Способи утворення . . . . .	72
Фізичні властивості . . . . .	73
Природа зв'язку вуглець-галоген . . . . .	74
Хімічні властивості . . . . .	74
<b>КИСЕНЬВМІСНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ</b> . . . . .	<b>76</b>

СПИРТИ . . . . .	76
Номенклатура спиртів . . . . .	76
Способи одержання . . . . .	77
Фізичні властивості . . . . .	79
Водневий зв'язок . . . . .	79
Знаходження у природі . . . . .	80
Хімічні властивості . . . . .	80
АРОМАТИЧНІ ОКСИСПОЛУКИ. ФЕНОЛИ . . . . .	82
Класифікація і номенклатура. . . . .	82
Способи утворення . . . . .	83
Фізичні властивості . . . . .	84
Хімічні властивості . . . . .	84
Двоатомні феноли . . . . .	89
Окремі представники . . . . .	90
Триатомні феноли . . . . .	91
АЛЬДЕГІДИ ТА КЕТОНИ . . . . .	92
Номенклатура . . . . .	93
Класифікація . . . . .	95
Способи утворення . . . . .	95
Фізичні властивості . . . . .	97
Хімічні властивості . . . . .	98
КАРБОНОВІ КИСЛОТИ . . . . .	105
Класифікація кислот . . . . .	106
ОДНООСНОВНІ НАСИЧЕНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ . . . . .	106
Номенклатура кислот . . . . .	106
Способи утворення . . . . .	108
Фізичні властивості кислот . . . . .	109
Хімічні властивості карбонових кислот . . . . .	110
Окремі представники одноосновних насичених кислот . . . . .	114
НЕНАСИЧЕНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ПОХІДНІ . . . . .	116
Способи утворення . . . . .	117
Фізичні властивості . . . . .	118
Хімічні властивості . . . . .	118
Ліпіди . . . . .	121
Хімічні властивості жирів . . . . .	122
АРОМАТИЧНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ . . . . .	123
Фізичні властивості . . . . .	124
Способи утворення . . . . .	124
Хімічні властивості . . . . .	126
Найважливіші представники . . . . .	127
КАРБОНОВІ КИСЛОТИ, ЩО МІСТЯТЬ ІНШІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ГРУПИ ГАЛОГЕНОЗАМІЩЕНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ . . . . .	128

Номенклатура . . . . .	128
Способи утворення . . . . .	128
Хімічні властивості . . . . .	129
Найважливіші галогенопохідні карбонові кислоти . . . . .	130
<b>ОКСИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ . . . . .</b>	<b>131</b>
Ізомерія і номенклатура . . . . .	131
Способи утворення . . . . .	131
Фізичні властивості . . . . .	132
Хімічні властивості . . . . .	132
Окремі представники . . . . .	133
<b>АЛЬДЕГІДО- ТА КЕТОКИСЛОТИ (ОКСОКИСЛОТИ) . . . . .</b>	<b>134</b>
Номенклатура . . . . .	134
Способи утворення . . . . .	134
Фізичні властивості . . . . .	135
Хімічні властивості . . . . .	135
Окремі представники . . . . .	135
Кето-єнольна таутомерія . . . . .	136
<b>АМІНИ ЖИРНОГО ТА АРОМАТИЧНОГО РЯДУ . . . . .</b>	<b>137</b>
Класифікація, ізомерія . . . . .	137
Номенклатура . . . . .	138
Способи утворення . . . . .	139
Фізичні властивості . . . . .	141
Хімічні властивості . . . . .	142
Окремі представники . . . . .	144
<b>АМІНОКИСЛОТИ . . . . .</b>	<b>145</b>
Класифікація амінокислот. . . . .	145
Ізомерія . . . . .	145
Номенклатура . . . . .	146
Способи утворення . . . . .	146
Фізичні властивості . . . . .	147
Хімічні властивості . . . . .	148
$\alpha$ -амінокислоти, які входять до складу білків . . . . .	151
<b>ВУГЛЕВОДИ - МОНОСАХАРИДИ . . . . .</b>	<b>154</b>
Класифікація вуглеводів . . . . .	155
Номенклатура і стереохімія моносахаридів . . . . .	156
Синтез моносахаридів . . . . .	159
Реакції моносахаридів . . . . .	160
Окремі представники моносахаридів . . . . .	163

Навчальний посібник

**Буря Олександр Іванович**

## **ОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

Віповідальний за випуск С.В.Єкімов  
Редактор Т.С. Завгородня  
Художник Н.С.Буриндіна  
Коректори: О.П.Чигвінцева, Н.Т. Арламова  
Комп'ютерний набір Н.С. Буриндіної

Видавництво „Січ”  
49000, м. Дніпропетровськ, пр. К. Маркса, 60

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру  
ДК № 60 від 25.05.2000 р.

Підписано до друку 14.05.02. Формат 60 × 84 1/16.  
Гарнітура Arial Cyr  
Друк плоский. Ум. друк. арк. 10,23.  
Ум. фарбо-відб. 10,46.  
Обл. вид. арк. 11,48. Тираж 500 пр.  
Зам. № 42.

Віддруковано на поліграфічній базі  
видавництва "Наука і освіта",  
49000, Дніпропетровськ, вул. Столярова, 8/212  
тел. (0562) 35-78-19, 37-13-13