

Г. В. Федорова

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

СР
ОН
С



Таблиця І

Поглинання різних типів хромофорів в електронних спектрах

	Зв'язок або функціональна група	λ_{max} , нм	ϵ_{max}	Електронний перехід
1	2	3	4	5
Хромофори ізольовані	$>C=C<$	180-205	7000-12000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$-C \equiv C-$	175-190	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$-C=O$	150-185	2000	$n \rightarrow \pi^*$
	метаналь	295-310	10-20	$n \rightarrow \pi^*$
	етаналь	182-290	19,95	$n \rightarrow \pi^*$
	пропан-2-он	195-279	14,8	$n \rightarrow \pi^*$
	карбонові к-ти	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
	хлороангідриди	235	53	$n \rightarrow \pi^*$
Хромофори спряжені	$>C=N-$	230-260	100-250	$n \rightarrow \pi^*$
	$-N=N-$	340-380	15-400	$n \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -N \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	200 270-285	4000 20	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
	$CH_2=CH_2$	163	—	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} >C=C-C=C< \\ \quad \end{array}$	215-245	10000-25000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} >C=C-C=C-C=C< \\ \quad \quad \quad \end{array}$	250-290	30000-50000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} >C=C-C=O \\ \quad \end{array}$	205-250 310-330	8000-12000 25-50	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
	$-C \equiv C-C=O$ $ $	220	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Ауксо-хроми	$>C=O$	230-260 350-380	2000-6000 50-300	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} >C=C-C \equiv N \\ \quad \end{array}$	200-220	6000-12000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$>C-OH$	150 180	— 100-300	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-O-C- \\ \quad \end{array}$	180-190	100-2000	$n \rightarrow \pi^*$

Продовження табл. I

1	2	3	4	5
Ауксохром	>C=N=	190-210	500-3000	$n \rightarrow \pi^*$
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	227	794	$n \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{Cl} \\ \end{array}$	150 150-175	– бл. 200	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{Br} \\ \end{array}$	204	бл. 200	$n \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{I} \\ \end{array}$	150-210 258	– 3162	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$

Таблиця II

**Характеристичні частоти коливань деяких зв'язків і
угруповань в ІЧ-спектрах**

Зв'язок	Хвильове число, см^{-1} й інтенсивність смуг у спектрі*	Клас органічних сполук	Тип коливань
1	2	3	4
–OH	3620-3600 с., сер.	Спирти, феноли, кислоти	ν (вільні)
–OH ... OH	3600-3500 (с., уширена смуга)	Спирти, феноли, кислоти	ν (асоційовані)
–NH	3550-3350 сер.	Первинні і вторинні аміни і аміди	ν (вільні)
—NH—	3550-3100 сер.	Первинні і вторинні аміни; аміди	ν (асоційовані)
–NH ₂	3500 с., сер.	Первинні аміни	ν^{as}
=NH	3400-3350 сер.	Вторинні аміни	ν
–NH ₂	3400, с.	Аміди	ν^{s}
$\equiv\text{CH}$	3300-3270, сер.	Монозаміщені похідні етину	ν
=CH	3100-3000, сер., с.	Арени, алкени	ν
–O–CH ₃	2820	Етери	ν
–CH ₃	2960-2900, с., сер.	Алкани	ν

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Одеський державний екологічний університет

Г. В. ФЕДОРОВА

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

ДЛЯ ЕКОЛОГІВ

Рекомендовано
Міністерством освіти і науки,
молоді та спорту України
як навчальний посібник для студентів
вищих навчальних закладів

О д е с а
«Екологія»
2013

УДК 547
ББК 24.2
Ф 33

У навчальному посібнику «Органічна хімія» у стислому вигляді основні викладено теоретичні відомості про будову органічних сполук та їх головні класи, реакційність і механізми реакцій на основі електронних ефектів в молекулах. Подано сучасні уявлення про виникнення органічної речовини; пояснено концепції ізомерії та гібридизації, взаємний вплив атомів в молекулі. Посібник висвітлює загальні питання класифікації сполук органічного світу, окремі класифікації вуглеводнів, гетероциклічних сполук, амінокислот. Особливу увагу надано розгляду номенклатури IUPAC згідно рекомендаціям Української національної комісії з хімічної термінології і номенклатури, а також зв'язку будови молекули з її реакційною здатністю.

Інформація про кожний клас органічних сполук супроводжується даними про знаходження та різноманіття їх в природі, екологічну небезпеку і наслідки дії на живі організми. Студенти екологічного напрямку, спеціальності «Водні біоресурси та аквакультура», інших природознавчих спеціальностей – майбутні біологи, хіміки, фармацевти і медики, завжди знайдуть у посібнику пояснення положень органічної хімії і конкретні відомості про хімічні і фізичні властивості та методи одержання органічних сполук різних класів. В контексті екологізації навчання корисними є сучасні дані про забруднення довкілля ксенобіотиками органічної природи, для яких наводяться ГДК.

Р е ц е н з е н т и:

В. Є. Кузьмін, доктор хімічних наук, професор, заступник директора з наукової роботи Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України;

Б. В. Куншенко, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри органічних і фармацевтичних технологій Одеського національного політехнічного університету;

Н. К. Черно, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри харчової хімії Одеської національної академії харчових технологій, лауреат Державної премії України;

А. О. Яволоський, доктор хімічних наук, с. н. с., провідний науковий співробітник відділу каталізу Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України.

Гриф надано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
(лист № 1/11 – 18619 від 03.12.2012 р.).

Комп'ютерна графіка формул **Краснощока С. П.**

ISBN 978-966-8740-99-2

© Одесский государственный
экологический университет, 2013
© Федорова Г.В., 2013

ЗМІСТ

Передмова	4
1. Вступ до предмета.....	7
1.1. Історичний екскурс: виникнення та етапи розвитку органічної хімії....	7
1.2. Об'єкт вивчення органічної хімії та джерела органічних сполук.....	11
1.3. Основні операції органічного синтезу й оцінка чистоти речовини.....	12
1.4. Сучасні методи ідентифікації органічних сполук.....	13
1.5. Основні концепції та поняття органічної хімії.....	16
1.6. Головні теорії органічної хімії.....	30
1.7. Класифікація органічних сполук.....	34
1.8. Номенклатура органічних сполук.....	37
1.9. Класифікація хімічних реакцій та їх механізмів.....	39
2. Органічна речовина: гіпотеза виникнення, будова, ізомерія.....	42
2.1. Сучасна концепція будови речовини.....	42
3. Аліфатичні та аліциклічні насичені вуглеводні.....	55
3.1. Алкани.....	55
3.2. Циклоалкани – аліфатичні замкнені вуглеводні.....	68
4. Аліфатичні ненасичені вуглеводні.....	75
4.1. Алкени та алкадієни.....	75
4.2. Циклоалкени.....	86
4.3. Алкіни.....	88
5. Ароматичні вуглеводні.....	95
5.1. Загальна характеристика.....	95
5.2. Класифікація ароматичних сполук.....	96
5.3. Арени – ароматичні вуглеводні бензоїдного типу.....	98
5.4. Гетероциклічні сполуки.....	112
6. Функціональні оксигеновмісні похідні вуглеводнів різних класів.....	135
6.1. Спирти.....	135
6.2. Феноли, або ареноли.....	154
6.3. Альдегіди і кетони.....	163
6.4. Карбонові кислоти.....	184
7. Нітрогеновмісні сполуки.....	209
7.1. Аміни.....	209
7.2. Азо- та діазасполуки.....	220
8. Природні речовини забезпечення життя – сполуки зі змішаними функціями.....	227
8.1. Амінокислоти.....	227
8.2. Загальні уявлення про будову пептидів і білків.....	240
8.3. Загальні уявлення про вуглеводи.....	248
8.4. Хімія моносахаридів	255
8.5. Хімія олігосахаридів	261
8.6. Хімія полісахаридів	264
8.7. Загальні уявлення про ліпіди.....	269
Література.....	276
Список скорочень.....	276
Предметний покажчик	277

*В пам'ять моїх вчителів і
колег – хіміків-органіків*

ПЕРЕДМОВА

Підручник підготовлено для майбутніх фахівців за спеціальністю «Водні біоресурси та аквакультура», які безпосередньо вивчають дисципліну «Органічна хімія», а також для студентів-екологів, які вивчають «Хімію з основами біогеохімії», що включає розділ «Органічна геохімія». Необхідність підручника з органічної хімії передусім продиктована величезним внеском досліджень і відкриттів цієї науки до загальних знань усіх цивілізацій людства про природу та її таємниці, але разом з цим і створенням певних екологічних проблем через забруднення біосфери органічними речовинами. До того ж існує і така банальна причина, як брак лекційного часу під час вивчення цієї складної дисципліни і неможливість її досконалого викладання в умовах обмеженого часу. Крім того, екологічний напрям фахових спеціальностей і спеціалізацій вимагає особливого викладання цієї дисципліни, специфічність якого диктується, з одного боку, знанням хімічних сполук органічної природи, існування яких визначає життя в біосфері планети, а з іншого боку – зв'язком із забрудненням органічними речовинами, які негативно впливають на якість життя аж до його знищення (напалм, пестициди, канцерогенні галогеновуглеводні, конденсовані поліциклічні сполуки тощо).

Автор упевнена, що знання з органічної хімії, уявлення про її досягнення і сучасні проблеми, зокрема екологічної специфіки, повинна мати кожна сучасна людина з вищою освітою, а для спеціалістів напряму «Водні біоресурси та аквакультура» та екологів різних напрямів це не тільки необхідність і престижність для звання сучасного фахівця з природознавства, але й запорука успіху та гармонії в оволодінні професією.

Органічна хімія є найважливішим складником хімічної науки, на її ґрунті виникли і перетворились на самостійні науки біохімія, біоорганічна хімія, стереохімія, елементоорганічна хімія, хімія полімерів, нафтохімія, фармацевтична хімія, хімія природних сполук, фізична органічна хімія, хімія гетероциклів. У сучасні науки біогеохімію й ґрунтознавство включено розділи з органічної хімії, що стосуються органічних речовин у ґрунті та їх трансформації у біосфері. Крім того, базові концепції біогеохімії – жива речовина, біогеохімічні цикли (Карбону, Фосфору, Гідрогену, Сульфуру, Нітрогену) – не можуть розглядатися без знань основ органічної хімії.

У сучасний період розвитку техногенезу важливими є знання з органічної хімії для рішення проблем таких наукових напрямків, як хімія атмосфери, гідрохімія, медична хімія, біогеохімічна діяльність мікроорганізмів. Перші уявлення про природу радикалів та їх утворення одержують з органічної хімії, а їх виникнення пояснює один з механізмів руйнівної дії йонізуючого випромінювання на жири, білки та вуглеводи, синтетичні полімери різного складу, що вивчаються в певних розділах радіаційної хімії. І нарешті, сучасна екологічна хімія, вивчаючи в усіх компонентах біосфери забруднення органічної природи (феноли, нафту і нафтопродукти, пестициди, детергенти, канцерогенні поліароматичні вуглеводні та ін.), спирається на знання саме органічної хімії.

Не можна не відзначити роль органічної хімії для таких галузей промисловості як гумова, харчова, нафтогазова, коксохімічна, а також промисловість синтетичного текстилю, хутра і шкір. Саме органічна хімія склала основи для виробництва різноманітних барвників, сучасних біотехнологій, ліків, зокрема вітамінів і гормональних засобів. Зараз сільське господарство не здатне існувати без пестицидів різних класів і різноманітної дії; військова промисловість – без вибухівки на основі органічних речовин; паливна галузь – без рідкого палива, природного газу та переробки нафти. Навіть наш побут неможливо уявити без численних синтетичних миючих засобів, штучних будівельних матеріалів і тканин, фотохімікатів і канцтоварів, полімерів різного призначення, оновлення якості яких відбувається на наших очах: наприклад, відкриття ХХ ст. – тефлон, з його численними корисними властивостями (хімічна і біостійкість, зберігання властивостей у широкому діапазоні температур $-160 - +200$ °С, водостійкість, міцність, довговічність) – вже вчорашній день, зараз для покриття металевого посуду використовують «розумні» матеріали, що змінюють колір у залежності від нагріву і мають антипригарні властивості.

Вивчаючи біополімери (білки і пептиди, нуклеїнові кислоти, каучуки, поліози), природні токсини, алкалоїди, пігменти, одержуючи низькомолекулярні регулятори, захисні смоли, атрактанти і репеленти, людина обов'язково зіткнеться з необхідністю знань з органічної хімії.

Безумовно, без знання будови, властивостей і методів одержання органічних сполук неможливо орієнтуватись у сучасних природознавчих науках: біології, екології, гідроекології, техноекології. Значення органічної хімії для людства є величезним, її роль посилюється з кожним роком і в той же час ускладнюється через сучасні екологічні проблеми, які виникають внаслідок людського фактора: безграмотного застосування пестицидів і детергентів, відсутності очисних споруд, злочинної халатності по відношенню до природи, випадкових промислових аварій, пожеж, катастроф.

Органічна хімія – це наука, що виникла під впливом людських потреб, а її розвиток завжди визначав певний рівень розвитку цивілізацій на планеті. Нині органічна хімія сформувала спеціальний напрямок –

«зелена хімія», головне завдання якої – зробити будь-який промисловий хімічний процес безвідходним.

Сучасне визначення предмета органічної хімії розглядає її як науку, що вивчає сполуки Карбону, а саме – вуглеводні і їх функціональні похідні (спирти, етери, естери, альдегіди, кетони, карбонові кислоти), а також галогено-, нітро- та аміносполуки, їх склад, властивості, перетворення, методи виділення з природних джерел і шляхи синтетичного одержання, хоча історично вона виникла як хімія сполук, що продукуються живими організмами й є основою життя.

Головні завдання органічної хімії – це досконале вивчення складу і властивостей природних сполук, отримання їх синтетичних аналогів, речовин із заданими корисними властивостями, а також створення прогресивних технологій і методів синтезу, що задовольняють вимоги екології. За останні 30 років органічний синтез відкрив кілька новітніх класів сполук, хімія яких швидко розвивається: це цікаві незвичайні макроциклічні структури краун-етерів, криптандів, каліксаренів та їх комплексів.

Зараз органічна хімія здатна створити полімер із неіснуючих мономерів або молекули, які мають стан постійного перегрупування (бульвалени), вона створює специфічні запахи (грибів, м'яса, цитрусів, зелених яблук, огірків, кавовий аромат тощо) і навіть особливі смаки (наприклад, бананів, шоколаду), вона може примусити танцювати молекули метациклофанів, створити структури, які вражають уяву – молекули-вузли, стрічки Мебіуса, катенани, ротаксани...

Все про органічні речовини, магію і таємниці органічної хімії буде відомо тобі, шановний читачу, якщо з повагою поставишся до дисципліни, світ якої охоплює природні речовини біосистем і надзвичайні синтетичні сполуки, кількість яких збільшується з кожним днем!

I. ВСТУП ДО ПРЕДМЕТА

1.1. ІСТОРИЧНИЙ ЕКСКУРС: ВИНИКНЕННЯ ТА ЕТАПИ РОЗВИТКУ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Історію органічної хімії можна поділити на 5 періодів.

Перший період, який передував часам алхімії, охоплює тисячоріччя від перших людських цивілізацій сивої давнини до, за різними джерелами, II–IV ст. н. е. Цей період орієнтації людини у світі та перших відкриттів одержання органічних речовин, їх використання для потреб життя, можна назвати періодом пізнання довкілля і самопізнання людини. Серед речовин органічної природи, що одержані людиною, і харчові продукти – вижим рідких рослинних олій (оливкова, лляна, кокосова, бавовняна) і вироблення твердих жирів (вершкове масло, масло какао), готування бальзамів, вин, пива, косметичних засобів (мила, ароматичні парфуми), спеціальних смол і ефірних олій для бальзамування мумій, рослинних барвників (синій індиго з індигофери родини бобових, алізарин – з коріння рослин родини маренових, жовтогарячий шафран – з висушених приймочок шафрану та ін.), ліків, наприклад, хіни з кори хінного дерева для лікування малярії, навіть отрут, виділених з жаб, саламандр, грибів й рослин (цикутоксин з цикути, абрин з бобів лакричника та ін.). У той час переважало накопичення знань про корисні або шкідливі властивості деяких речовин без якого-небудь віднесення їх до окремої групи органічних сполук, формувалися прийоми їх виділення (екстрагування, перегонка, бродіння, термообробка), рецепти приготування (дріжджів, оцту, лікарських мазей та ін.), примітивні «технології» виробництва тканин, паперу, чорнил...

Серед видатних імен цього часу до нас дійшли імена Плінія Старшого (23 або 24–79 рр.) – римського вченого, якому належить природничо-наукова енциклопедія «Природна історія» і рецепт приготування мила шляхом лужного гідролізу жироподібних речовин, а також грецького природознавця Теофраста (справжнє ім'я – Тиртам, 372–267 рр. до н. е.), автора більше, ніж 200 праць з природознавства, в яких він описав нафту, крохмаль, цукор, віск, індиго, зокрема рецепти медичного застосування рослин.

Другий період розвитку хімії – алхімічний, тривалистю аж до XVI ст. Термін «алхімія» має подвійне тлумачення: відносно першого погляду, *Chymeia* – наливання, настоювання, тобто термін відображає прийом стародавніх фармацевтів, які практикували застосування настоїв лікувальних рослин; за іншою думкою, його походження від лат. *chutius* – гумус, чорнозем, або *Chuta*, від арабського – чорна земля, таку назву мав Єгипет. Префікс *al-* теж має арабське походження, але поступове його відкинули. У 400 р. термін «хімія» першим застосував грецький учений Зосима Панополітанський (350–400) – один із засновників алхімії.

Незважаючи на головну мрію алхіміків – одержання т. зв. «філософського каменю» з метою перетворення за його допомогою будь-якого ме-

талу на золото, «панацеї» – божеської води, еліксирів молодості, інших недосяжних засобів набуття багатства і здоров'я, цей період дав світові чудові відкриття та винаходи – порошок, фарфор, скло, одержання кислот і лугів, крім того, він стимулював розвиток органічної хімії. Саме в цей час арабський алхімік Абу-ар-Разі (865–925) у своїх «Книзі таємниць» і «Книзі таємниці таємниць» описав основні лабораторні прийоми – розчинення, топлення, возгонку, фільтрування, систематизував речовини з рослинних і тваринних джерел і способи їх обробки. Вперше він поділив речовини на 3 класи: землісті (мінеральні), тваринні й рослинні. Практичні питання кристалізації речовин і фарбування тканин знайдено у трактатах персидського алхіміка Джабіра ибн Хайяна (Джафар, латинізоване ім'я Гебер, 721–815), йому належить термін «алкоголь» – арабська назва спирту.

Серед славетних алхіміків, що експериментували в органічній хімії, був Арнальдо Вілланованський (1235–1311, західно-європейська алхімічна школа); який склав повний на той час перелік медикаментів, отрут і протиотрут, одержав винний спирт, а також написав відомий «Салернський кодекс здоров'я». Важливе місце в історії алхімії займають Абу Мансур, йому був відомий танін і одержання цукру з тростини, Ібн Сіна (Авіценна, 980–1037) – середньоазіатський природознавець, автор «Канону лікарської науки» (1020 р.), де представлено знання фармації того часу, англійський матеріаліст Р. Бекон (1214–1292), який передбачив погляди Парацельса.

Отже, алхімія як «мистецтво Гермеса¹» (за словами самих алхіміків) була попередницею науки хімії, і завдяки запасу відомостей, зібраних алхіміками, почалося дійсно наукове вивчення хімічних процесів і явищ, а крім того, саме в ці часи хімія проникла у виробництво, і набув місце процес, який в історії відомий як Друга промислова революція. Закінчення II періоду пов'язане зі створенням Г.У. Шталем (1659–1734, Німеччина) теорії флогістону. Завдяки появі дійсно хімічної теорії, хімія звільнилася від алхімічних догм і почала своє перетворення на науку.

Третій період еволюції органічної хімії прийнято називати лікарняним, або іатрохімією (*від гр. iatros* – лікар; зустрічається термін «ятрохімія», який вважається не зовсім коректним через те, що в слові «іатрос» перші два склади вимовляються роздільно). За часом цей період (XVI – початок XVIII ст.) співпадає з епохою Відродження, і саме в ньому суспільству були потрібні реформи медицини, оскільки методи лікування, що застосовувалися за рекомендацією Гіппократа, безнадійно застаріли. Засновником іатрохімії був швейцарський вчений Пилип Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм (1493–1541), відомий за псевдонімом Парацельс – *від лат. надшляхетний*, або той, що перевершує Цельса – славнозвісного лікаря Стародавнього Риму. Серед досягнень Парацельса, які можуть бути відне-

¹ Гермес Трисмегіст – грецьке ім'я єгипетського бога Місяця, часу, мудрості та культури Тота, за вищими функціями подібного до грецького бога Гермеса, однак вони не тотожні.

сені до органічної хімії, це застосування ліків, виділених з рослин, напр., опію, збагачення хімічних знань того часу відомостями про винний спирт, одержання піровиноградної та концентрованої ацетатної кислот.

Видатними представниками іатрохімії були: італійський хімік і лікар Сало Анджело (1578–1637), йому були відомі методи одержання оксалатів і ортофосфатної кислоти з кісток, він вивчав процеси бродіння, очищування цукру, одержання залізного винного каменю; голландський природознавець Ян Батист Гельмонт (1570–1644), основними досягненнями якого були вивчення процесів горіння, в т. ч. й органічних речовин з виділенням одного і того ж газу (CO_2), і введення поняття про ферменти – особливі речовини, які викликають бродіння рослинних соків, вина й пива; голландський доктор медицини Сильвій де ла Бое (1614–1672), послідовник Я.Б. Гельмонта, який розвив ідеї про роль ферментів, увів у експеримент аналітичне осадження та кольорові реакції з використанням не тільки неорганічних реактивів, але й дубильних речовин, тобто органічної природи.

На той час були відомі і одержали назву **бурштинова кислота** (А. Любавій), **тартрати** лужних металів (французький аптекар Елі Сеньєт, 1632–1698), **колхіцин**, який зараз відносять до класу алкалоїдів (німецький професор медицини Данііл Зеннерт, 1572–1637); з'явилися нові хімічні терміни: «газ» (Я.Б. Гельмонт), «експеримент» (Ф. Бекон, 1561–1626, Англія). І.Р. Глаубер (1604–1670, Німеччина), погляди якого мали алхімічний відтінок, вперше одержав **бензен** з кам'яновугільної смоли, **ацетатну кислоту** шляхом сухої перегонки рослинної сировини, важливі препарати фармації. Останнім алхіміком періоду іатрохімії вважають лікаря Отто Тахенія (1620–1699, Німеччина), учня Сільвія, який вперше дав визначення солей.

Переламним моментом і перехідним часом від іатрохімії до періоду інтенсивного розвитку хімії була наукова діяльність англійського фізика і хіміка Роберта Бойля (1627–1691), дослідження якого були фундаментом для становлення хімії взагалі. Він сформулював завдання хімії як науки, затвердив уявлення про первинні корпускули речовини, аналіз для визначення їх складу та ввів поняття «елемент». Р. Бойль в області органічної хімії вперше застосовував речовини рослинного походження як індикатори: відвар чорнильних горішків (на залізо) і лакмус (на кислоти та луги).

Четвертий період – XVIII–XIX ст. – це час лавиноподібного одержання інформації про органічні речовини, методи їх отримання та властивості і народження органічної хімії як науки про природні речовини. Понад половини виділених у XVIII ст. органічних сполук належить шведському хіміку К.В. Шеєле (1742–1786), серед них: виннокам'яна, молочна, щавлева, пірогалова, сечова, ціанурова, цитритна, бензойна, слизова, яблучна кислоти, гліцерол, також йому належать відкриття естерів (складних ефірів, 1770 р.), сам термін – «ефір» й його визначення. В цей період вперше були виділені вуглеводні: метан з болотного газу (А. Вольт, 1776 р.), етен з етилового спирту (Ж. Дейман, 1795), бензен (бензол) з конденсату сві-

тильного газу (М. Фарадей, 1825), етин (ацетилен, Г. Деві, 1836). Видатними іменами для хімії цієї епохи є імена А.Л. Лавуаз'є (1743–1794) та М.І. Ломоносова (1711–1765) – створювачів фундаментальних основ хімії; Ж.Б. Дюма (1800–1884), одного зі засновників органічної хімії, автора теорії типів; Ш.Ф. Жерара (1816–1856), автора першого курсу з органічної хімії та класифікації органічних сполук, йому належать встановлення явища гомології і гомологічної різниці $-\text{CH}_2$, оцінка ролі функцій органічних сполук в їх реакційній здатності, відкриття нових класів сполук – анілідів, вторинних і третинних амінів, ангідридів монокарбонових кислот. Він був реформатором атомно-молекулярної теорії разом з С. Канніццаро (1826–1910) – надзвичайним експериментатором, якому належать одержання сечовини, бензилового й анісового спиртів, фенілацетатної кислоти, хлористого бензоїлу, відкриття окиснювально-відновного диспропорціонування альдегідів. Корифеями органічної хімії у той час були: Ю. Лібіх (1803–1873) – основоположник елементного аналізу органічних речовин, якому належать відкриття явища ізомерії, багатьох органічних сполук – хлоралу, хлороформу, ацетатного альдегіду, тирозину та ін., він запропонував назву класу «альдегіди» і класифікацію органічних кислот за основністю, вперше розділив харчові продукти на білки, жири, вуглеводи; французький хімік Ш.Ф. Вюрц (1817–1884) – першовідкривач алкіламінів, фенолу, етиленгліколю, холіну, універсального методу одержання алканів; російський хімік О.М. Бутлеров (1828–1886) – створювач теорії будови органічних сполук.

Часом відокремлення органічної гілки як науки на «дереві» хімічних знань вважають саме другу половину XIX ст., але назвою, за різними джерелами даною у 1806 або 1810 р., ця специфічна наукова область зобов'язана авторитетному вченому свого часу Й.Я. Берцеліусу (1770–1848). Його внеском в органічну хімію є поширення стехіометричних законів на органічні сполуки, систематичне визначення елементного складу, створення теорії радикалів, удосконалення уявлень про ізомерію і каталіз; останній відіграє, за його словами, «головну роль у лабораторії живих організмів». Назва «органічна» виникла від *лат. organismus* – організм (*organizo* – улаштувую), оскільки ще попередники Берцеліуса: Абу-ар-Разі, М.В. Ломоносов, Парацельс, Ю.Г. Валлеріус (1709–1785, Швеція), розділяли речовини на неорганічні й органічні, такі, що виділені з живих організмів.

Виділенню органічної хімії у самостійну науку передувало руйнування ідей віталізму (від *лат. vis vitalis* – життєва сила) – ідеалістичного вчення, коріннями якого вважають фантастичні уявлення Парацельса про загальний «регулятор» і «збудник життя», за назвою «архей», який керував хімічними реакціями в організмах. Синтетичне одержання природних речовин, що наочно відбувається без участі життєвих процесів і віта-сили, є доказом матеріалістичності світу і руйнуванням віталістичної концепції. Саме у XIX ст. блискучі органічні синтези Ф. Велера щавлевої кислоти з диціану, 1824 р.: $(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{COOH})_2 + 2\text{NH}_3$, та сечовини з CO_2 і NH_3 у

1828 р.: $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$; одержання С. Канніццаро сечовини з ціанаміду та H_2O , 1851 р.: $\text{NH}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$; ацетатної (з вугілля через сірковуглець, 1845 р.) та мурашиної кислот (1861 р.) німецьким хіміком-органіком А.В.Г. Кольбе, жироподібної речовини французьким хіміком М. Бертло, 1854 р., цукристих речовин – суміші моноз, т. зв. метиленітану, О.М. Бутлеровим (1861 р.) повністю звільнили органічну хімію від антинаукових віталістичних переконань.

У 1848 р. визначення цієї хімічної галузі дав видатний французький хімік Ш.Ф. Жерар: «Органічна хімія займається вивченням законів, за якими перетворюються речовини, що складають рослини і тварини; її метою є пізнання способів одержання органічної речовини поза живої природи».

Останній *п'ятий період* розвитку органічної хімії почався у ХХ ст., його становлення пов'язане з проникненням до складу атома, створенням електронної теорії будови органічних речовин і стереохімічних уявлень, формуванням квантово-механічного напрямку при моделюванні молекул і винаходами найновітніших методів аналізу. Саме у ХХ ст. встановлено структури і синтезовано найскладніші речовини: гемін, хлорофіл, вітамін В₁₂, ферменти і гормони білкової природи. Головна задача цього періоду – синтез природних речовин, поширилася до синтезу речовин, що не існують у природі, але знайшли застосування, завдяки корисним властивостям. Орієнтація сучасного органічного синтезу змінилася на спрямований синтез речовин із заданими властивостями та певною функціональністю.

Серед видатних учених цього періоду слід назвати наступні імена: створювач хімії природних сполук, дослідник в області хімії вуглеводів, пуринів і білків німецький органік Еміль Фішер (1852–1919); німецький синтетик, наукові роботи якого присвячені хімії піролу (пігменти крові, жовчі, рослин, синтез хлоринів, порфірину, білірубін, геміну) Ганс Фішер (1881–1945); вчені Росії – М.Д. Зелінський (1861–1953, піонерські роботи в області гетерогенного каталізу) і О.П. Орехов (1881–1939); засновник хімії полімерів і створювач теорії їх ланцюгової будови німецький хімік Г. Штаудингер (1881–1955); першовідкривач використання металорганічних сполук Ф.О.В. Гриньяр (1871–1935); та багато ін. імен, що склали славу органічній хімії: Р.М. Вільштеттер (1872–1942), П. Каррер (1889–1971), Л.С. Ружичка (1887–1976), Р. Кун (1900–1967), В. Прелог (1906–1998), Р. Робінсон (1886–1975), А.О. Віндаус (1876–1959), М.О. Преображенський (1896–1968), М.М. Шемякин (1908–1970), Р.Б. Вудворт (1917–1979).

1.2. ОБ'ЄКТ ВИВЧЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ДЖЕРЕЛА ОРГАНІЧНИХ СПЛУК

Органічна хімія вивчає всі органічні речовини, що виділені з живих організмів (кров, тканини, волосся, лімфу та ін.), є продуктами життєдіяльності організмів (віск, прополіс, деревинні смоли, сечовина, гуано, слина) або утворилися в результаті різноманітних процесів розкладання орга-

нічної речовини за певних умов і тривалого часу (нафта, вугілля, природний газ, торф, сланці, озокерит).

Джерелом одержання органічних речовин є будь-які рослинні об'єкти: деревина, листя, насіння, плоди, трави, квітковий пилок, гриби. Їх обробкою виділяють целюлозу, живильні речовини (крохмаль, сахарозу, глюкозу, фруктозу), рослинні волокна (бавовну), отрути (алкалоїди, лектини, глікозиди, напр., соланін), мікотоксини (ергоалкалоїди), вітаміни, ефірні масла (ізопреноїди, напр., камфору, скипидар, ментол), харчові олії (з насіння соняшника, плодів оливи), білки (зі сої), лігнін, грибові антибіотики (пеніциліни, фітоалексини) і дріжджі, рослинні ферменти (уреазу).

Тваринні організми теж є важливим джерелом органічних речовин: харчових білків для ін. тварин і людини (м'язова маса, желатин), цінних вуглеводів (бджолиний мед), жирів (вершки і масло з молока), тваринних волокон (шовк, бавовна), крім того, з них одержують важливі гормони (інсулін), антибіотики (цефалоспорины), ферменти (напр., трипсин, пепсин людини, ендонуклеаза з кишкової палички).

Органічні речовини – це сполуки Карбону і Гідрогену, тому всі класи вуглеводнів, джерелом яких є нафта, природний газ, торф, кам'яне та буре вугілля, сапропеліти, тобто алкани, алкени, циклоалкани, арени, є об'єктом вивчення цієї науки. Крім того, алкіни та всі похідні вуглеводнів, які містять наступні біогенні елементи: О – функціональні оксигеновмісні сполуки – спирти, феноли, кетони, альдегіди, карбонові кислоти, етери і естери; N – аміни, амідні карбонових кислот, амінокислоти, пептиди та білки, глікопептиди, гліколіпіди; S – тіоли (меркаптани), мерзольоти, амінокислоти; галогени – галогенопохідні, та інші важливі речовини (спірани, терпени, багатофункціональні сполуки), є об'єктами вивчення органічної хімії.

Головною метою органічної хімії є синтез як природних, так і нових невідомих досі органічних сполук з корисними для людини властивостями.

За сучасним визначенням, **органічна хімія – це природознавча фундаментальна наука про сполуки унікального хімічного елемента Карбону, яка вивчає їх будову, взаємний вплив і просторове розташування атомів, перетворення, методи одержання і можливості практичного застосування.** В принципі, визначення Й. Берцеліуса (1806 р.) про «органічну хімію як хімію сполук Карбону» збереглося досі і є найвдалішим серед усіх відомих.

1.3. ОСНОВНІ ОПЕРАЦІЇ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ Й ОЦІНКА ЧИСТОТИ РЕЧОВИНИ

Одержання органічних речовин обов'язково вимагає спеціальних прийомів виділення, серед них – **розчинення, нагрівання** на газових пальниках, електроплитах, у термостатах або колбонагрівачах, а також на водяних, повітряних, піщаних, гліцеринових, масляних, парафінових і металевих ogrivnikakh (банях); **екстракція** за допомогою ділільних лійок,

апарата Сокслета або перколяторів; **декантація** – грубе відокремлення осаду від розчинника шляхом обережного зливання рідкої фази відстояного розчину в іншу посудину, зберігаючи осад на дні; **фільтрування** з використанням паперових фільтрів або скляних фільтрів Шотта з пористою перетинкою, до того ж за умов зниженого тиску – лійки Бюхнера і колби Бунзена; **центрифугування** за допомогою спеціальних приладів – центрифуг для поділу неоднорідних сумішей, суспензій, зависей, колоїдних розчинів, сумішей, які складаються з речовин різної густини; **висушування** на повітрі або в ексикаторах зі спеціальними осушувачами – гігроскопічними речовинами, а також застосування сушильних електрошаф; **прожарювання та згоряння** в спеціальних установках або муфельних печах.

Зазвичай речовини, які виділяють в процесі синтезу, потребують очищення, оскільки встановлення структури синтезованої сполуки можливе тільки за умов високого ступеня її чистоти. Основні лабораторні операції очищення: а) для *твердих речовин*: **перекристалізація, сублімація** та після попереднього розчинення речовини – **колонкова хроматографія**; б) для *рідких речовин* – різні види **перегонки**: проста прямоточна, фракційна, ректифікаційна, тобто за принципом протитечії, двофазна, напр., з водяною парою, вакуумна, перегонка азеотропних сумішей; **адсорбційна хроматографія** на колонках або у тонкому шарі (ТШХ). Крім того, серед лабораторних методів роботи поширеною є відгонка розчинника на роторному випарнику – необхідному приладі будь-якої хімічної лабораторії.

Оцінку чистоти органічної речовини здійснюють кількома способами: 1) вимірюванням фізичних показників речовини, а саме, температури топлення для твердих речовин і температури кипіння для рідин (наявність домішок у речовині зазвичай знижує її температуру топлення або кипіння або порушує топлення або кипіння «у точці», створюючи деякий діапазон зміни температур); густини, показника заломлення та рефракції для рідин; 2) методом паперової або тонкошарової хроматографії (ТШХ) з використанням різних елюентів; 3) елементним аналізом зі встановленням якісного та кількісного елементного складу синтезованої сполуки, її брутто-формули; 4) визначенням молекулярної маси сполуки з використанням методу мас-спектрометрії; 5) ідентифікацією за необхідними спектрами (УФ-, ІЧ-, ПМР, ЕПР та ін.)

1.4. СУЧАСНІ МЕТОДИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Серед сучасних методів з метою точного встановлення структури органічних сполук застосовують фізичні, хімічні та фізико-хімічні методи.

Традиційно до сучасних **фізичних** методів встановлення структури належать рентгеноструктурний аналіз, спектральні та неспектральні методи. Під умовною назвою «фізико-хімічні методи» класифікують методи аналізу стану і будови хімічних сполук, які засновані на вимірюванні фі-

зичних властивостей речовини з використанням відповідної апаратури. Серед фізичних параметрів речовини вимірюють: густину, температуру топлення та кипіння, показник заломлення, в'язкість, поверхневий натяг, поглинання випромінювання різних ділянок спектра, дифракцію електронів та рентгенівського випромінювання, обертання площини поляризованого світла, комбінаційне розсіювання світла, електронний парамагнітний і ядерний магнітний резонанси, тепловий ефект реакції, свічення (флуоресценцію і фосфоресценцію) і т. ін. Створення наукового тандему «властивість – прилад» викликає потребу спільної назви певного методу, де відношення до фізики або хімії не конкретизується, а необхідність їх спільного застосування коректно поєднується під егідою «інструментальні методи».

До інструментальних *спектральних методів* відносяться мас-спектрометрія; абсорбційна спектроскопія, яка включає електронну, видиму й інфрачервону (ІЧ-) спектроскопію (такий поділ виник через залежність від області спектра, в діапазоні якого одержують, відповідно, УФ-спектри, спектри видимої області, та в інтервалі більших довжин хвиль – ІЧ-спектри); емісійна і фотолюмінісцентна спектроскопія; спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР), спектроскопія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), люмінесцентний аналіз.

Серед інших спектральних методів найважливішими є метод **фотоелектронної** (рентгенівської) **спектроскопії**, або електронної спектроскопії для хімічного аналізу (аббревіатури РФЕС, ЕСХА, *англ.* ESCA) як різновид УФ- і рентгенівської спектроскопії, який відображає електронну структуру молекул, ідентифікує електрони за симетрією (формою) орбіталі і за належністю до певного атомного ядра зі встановленням величин енергій електронів різних типів (неподілених, внутрішніх, валентних), використовується для аналізу хімічного складу зразка.

Дуже корисною і поширеною є **спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (КР)**, або раманівська спектроскопія, за ім'ям одного з її авторів – індійського фізика Ч.В. Рамана, яка заснована на розсіюванні світла зі зміною його частоти і зменшенні енергії в порівнянні зі збуджуючим монохроматичним світлом ($\lambda = 400$ нм). У результаті одержують коливальний КР-спектр, який уявляє собою спектр поглинання неполярних зв'язків зі смугами симетричних коливань для симетричних молекул (порівняти зі ІЧ-спектроскопією, де поглинання йде за рахунок полярних зв'язків). У цьому методі інтенсивність ліній спектра є функцією явища поляризованості молекул, а не дипольного моменту як в ІЧ-спектроскопії.

Реєстрація спектрів здійснюється на світлосильних спектрографах і спектрометрах, зокрема з використанням імпульсних лазерів та ін. пристосувань, що дозволяють підвищити швидкість реєстрації спектра, зменшити розмір і масу зразків до 1 мкм і 10^{-4} г, *відп.* Явище КР для кристалів відкрили у СРСР Л.І. Мандельштам і Г.С. Ландсберг (1928 р.) і незалежно від них для рідин – індійські дослідники Ч.В. Раман і К.С. Кришнан.

До неспектральних інструментальних методів відносяться оптичні методи (**рефрактометрія, поляриметрія**), електрохімічні (**кондуктометрія, вольтамперометрія** та її різновид **полярографія**) та **калориметрія**.

Калориметрію використовують для визначення енергій хімічних зв'язків, точніше, величин ентальпій їх утворення. Речовину спалюють в спеціальних приладах – калориметрах.

Для оцінки здатності молекули до поляризації застосовують **рефрактометрію**, яка дозволяє передбачати будову молекул – число кратних зв'язків, функціональних груп, наявність спряженості, оскільки молекулярна рефракція (M_R) пропорційна електронній поляризованості. Крім того, метод використовують для ідентифікації речовини шляхом вимірювання показника заломлення при 20 °C або 25 °C для жовтої спектральної лінії натрієвого полум'я – т. зв. *D*-лінії, $\lambda = 589$ нм, позначка n_D^{20} . Прилади для вимірювання показника заломлення – рефрактометри Аббе.

Метод **поляриметрії** дозволяє встановлювати оптичну активність хіральних сполук – їх здатність обертати площину коливань плоскополяризованого світла на певний кут, т. зв. кут обертання, позначка $[\alpha]_{\lambda}^t$, де t – температура, °C, λ – довжина хвилі монохроматичного світла (обертання праворуч позначається «+», ліворуч «-»). Метод дозволяє розрізняти оптичні ізомери – енантіомери, вивчати просторову конфігурацію та механізм реакцій. Для цих цілей застосовують спектрополяриметри.

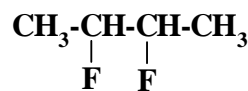
Рентгеноструктурний аналіз, або **рентгенографія**, відноситься до дифракційного аналізу, тобто метод використовує явище дифракції рентгенівських променів. Це метод визначення структури кристалів органічної речовини, рідинних кристалів, полімерів в кристалічному стані шляхом їх опромінення рентгенівськими променями; крім того, він дає цінні відомості про аморфну речовину та рідини.

До *хімічних методів* відноситься **якісний аналіз** на подвійні або потрійні зв'язки, функціональні групи, а також елементний аналіз визначення складових елементів органічних сполук – Карбону, Гідрогену, Нітрогену, Сульфуру, галогенів, Фосфору. Додатково методами кількісного аналізу аналітичної хімії – **гравіметричним** або **титриметричним**, визначають кількісний вміст складових компонентів речовини, що аналізується, напр., гравіметричний метод визначення нафти або нафтопродуктів у поверхневих водах або застосування лужного титрування для визначення ацетатної кислоти, що утворюється в результаті реакції ацилювання.

Хроматографічний аналіз – сучасний і ефективний метод поділу, очищення, аналізу суміші речовин та ідентифікації сполук, своїм народженням у 1903 р. зобов'язаний російському вченому М.С. Цвету. Дуже поширений метод дозволяє аналізувати сполуки навіть близьких за властивостями речовин, напр., амінокислот, вуглеводнів, складних гетероциклічних систем, напр., пуринів, і макроциклів – порфіринів, краун-етерів та ін.

1.5. ОСНОВНІ КОНЦЕПЦІЇ ТА ПОНЯТТЯ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

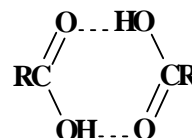
Віцинальні замісники – однакові замісники, які в сполучі розташовані поряд, на сусідніх атомах, напр., 2,3-дифлуоробутан (порів. Гемінальні замісники).



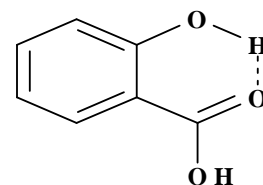
2,3-Дифлуоробутан

Водневий хімічний зв'язок – внутрішньомолекулярний або міжмолекулярний зв'язок між атомом Гідрогену й електронегативним атомом O, N, F, рідко S або Cl з утворенням стійких комплексів, що позначається кількома крапками \cdots , напр., міжмолекулярний водневий зв'язок утворюється між молекулами різних речовин: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdots\text{O}(\text{CH}_3)_2$ або ланцюговий – між однаковими молекулами – води, лінійних спиртів та ін.

$\text{ROH}\cdots\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\text{OH}$. Водневий зв'язок між молекулами карбонових кислот створює циклічні димери:



Виникнення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків можливе серед багатofункціональних сполук, напр., багатоатомних спиртів, гідрокси кислот, амінокислот в білках та ін. Наявність водневого зв'язку пояснює багато особливостей, фізичних і хімічних властивостей органічних речовин і природних біополімерів, зокрема просторовий склад, структурування, в т. ч. у тривимірну сітку, аномально високі температури кипіння (т. кип.) і топлення (т. топ.), конформації, підвищення сили кислот, здатності до дисоціації, ін.

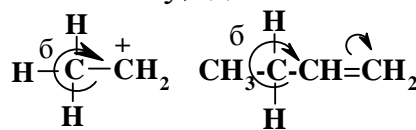


Гемінальні замісники (від гр. *hēmi* – половина) – два, зазвичай однакові, замісники, що розміщуються на одному атомі Карбону в органічних сполуках, напр.: 1,1-дибромобутан $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CHBr}_2$, порівн. Віцинальні замісники.

Гібридизація (від лат. *hybrida* – нащадки) – спосіб утворення нових гібридних орбіталей, деформованих і несиметричних за формою, шляхом комбінування (складання та змішування) первісних атомних орбіталей *s*-, *p*-, *d*-типу з наступним вирівнюванням їх за енергією та густиною. Розрізняють наступні види гібридизації: sp^3 (участь у гібридизації беруть одна *s*- і три *p*-орбіталі), sp^2 (гібридизації належить одна *s*- і дві *p*-орбіталі), *sp* (гібридизуються тільки одна *s*- і одна *p*-орбіталь), а також *sd*, *spd*, *pd*. Гібридизація сприяє більшій площині перекриття гібридних орбіталей при утворенні хімічного зв'язку, що посилює і зміцнює зв'язок, у порівнянні з участю у зв'язку негібридизованих електронних орбіталей.

Гіперкон'югація (від гр. *hyper* – над, понад + лат. *conjugatio* – сполучення) – особлива взаємодія електронних орбіталей σ -зв'язку алкілів (зазвичай C–H) і π -зв'язку або вакантної (напіввакантної) *p*-орбіталі у α -положенні зі створенням проміжного стабільного карбокатиона. Наслідком прояви гіперкон'югації, або ефекту надспряження ϵ , з одного боку, створення залежностей для багатьох реакцій органічних сполук відповідної структу-

ри, які протилежні звичайному ряду індукційного ефекту алкілів, а саме: $-\text{C}(\text{CH}_3)_3 < -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 < -\text{CH}_2\text{CH}_3 < \text{CH}_3$ (порівн. із рядом алкільних замісників, що мають $-I$ індукційний ефект). З іншого боку, для атомів Н С–Н-зв'язку, розташованих в α -С-положенні відносно подвійного зв'язку, спостерігається підвищена рухливість і реакційна здатність, напр., в етильному карбокатионі або бут-1-ені з проявою, відповідно, σ - p - і σ - π -спряження.



σ - p -спряження σ - π -спряження

Гомологічна різниця (від *гр. homologia – згода*) – CH_2 -угруповання, на яке відрізняється кожний наступний член від попереднього в будь-якому гомологічному ряду, напр., у гомологічному ряду алканів: метан CH_4 , етан C_2H_6 , ($\text{CH}_4 + \text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$) або гомологічному ряду спиртів: метанол CH_3OH , етанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, пропанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ і т. ін.

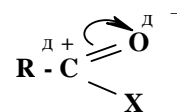
Гомологічні ряди – групи споріднених органічних сполук (гомологічний ряд алкенів, спиртів, циклоalkanів і т. ін.), які мають загальні хімічні властивості і відрізняються одна від однієї на одну гомологічну різницю (суміжні члени) або кілька груп $n\text{CH}_2$ (якщо вони віддалені на кілька членів n), напр., гомологічний ряд насичених карбонових кислот: HCOOH – метанова, CH_3COOH – етанова, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ – пропанова, ... $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$.

Дативний зв'язок – модель зв'язку, що запропонував М. Дюар (1918–1997) для комплексів перехідних металів Fe, Cr, Mn (1951). Зв'язок утворюється між π -донором органічної складової сполуки і металом, напр., у сендвічевих структурах фероцену, див. с. 29, комплексах етилену з Ag.

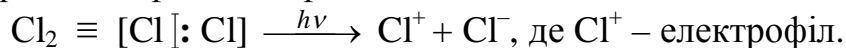
Донорно-акцепторний хімічний зв'язок – різновид ковалентного зв'язку, що утворюється між донором ($:\text{L}$) – атомом з неподіленою електронною парою й акцептором (M^{n+}) – атомом з вільною орбітальною за схемою: $\text{M}^{n+} + x(\text{:L}) \rightarrow [\text{M}(\text{:L})_x]^{n+}$. Результатом прояву механізму такого роду є утворення комплексної сполуки або комплексного йона: $\ddot{\text{N}}\text{H}_3 + \square\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$.

Електронегативність – здатність атома або угруповання атомів в молекулі притягувати до себе електрони, позначається грецькою літерою χ (хі). Поняття введено фізиком Л.К. Полінгом (1901–1994, США) у 1932 р.

Електрофіл (від *гр. elektrophilic – той, що любить електрони*) – частинка, фрагмент сполуки або сполука з електроноакцепторними властивостями, що утворює ковалентний зв'язок з нуклеофілом за рахунок вакантної або неповної електронної орбіталі, тобто внаслідок високої спорідненості до електрона. Як електрофіли виступають сполуки-окисники. За такою природою можуть бути: а) катіони H^+ , нітронію N^+O_2 , лужних металів, напр., Li^+ , Na^+ та ін.; б) сполуки з електронегативними атомами, внаслідок чого утворюються полярні зв'язки, і атоми Карбону набувають частково позитивного заряду, напр., карбонілпохідні наведеної формули, де $\text{X} = \text{H}$, алкіл, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, Hal . в) вільні радикали $\dot{\text{R}}$ або сполуки з вакантними орбіталями кислот Льюїса



– BF_3 , AlCl_3 . В залежності від того, який атом має електроакцепторні властивості, розрізняють Н-електрофіли (безоксигенові кислоти); галогени (Br^+ та ін.), С-електрофіли – карбокатиони виду $\text{R}\overset{\oplus}{\text{C}}-$; S-електрофіли – сульфопохідні, напр., $-\overset{\delta+}{\text{S}}\text{O}_3\text{H}$ та деякі ін. електрофіли. Утворення електрофілів в реакціях за їх участю (електрофільне заміщення) відбувається через гетеролітичний розрив електронної пари:



Зв'язок хімічний – сполучення атомів між собою певним чином в залежності від їх природи. За локалізацією електронної густини між ядрами, що утворюють зв'язок, розрізняють: **локалізований** (від лат *localis* – місцевий) – зв'язок з цілочисельним порядком зв'язку, тобто кратністю, та конкретною локалізацією електронної густини між двома атомами; його характеристиками є довжина, дипольний момент, просторова направленість, валентний кут, енергія зв'язку, ентальпія дисоціації; **делокалізований** – зв'язок, для якого характерний перерозподіл валентних електронів між атомами, яких більше, ніж два, їх розосередження або розмазування електронної густини за площею багатоатомної молекули – лінійної (бутадієн) або циклічної (бензен) і, як наслідок, змінювання характеру зв'язку; цей тип характерний для ненасичених, ароматичних, елементоорганічних сполук. В органічних сполуках найважливішими є наступні типи хімічних зв'язків: *ковалентний (неполярний, полярний), йонний, донорно-акцепторний, семіполярний, водневий, див. відп.* До того ж існують *даєтивний* і металевий зв'язки, ван-дер-ваальсові та гідрофобні взаємодії.

Ізомерія (від гр. *isos* – однаковий + *meros* – частка) – явище існування хімічних сполук з однаковим якісним і кількісним складом, тобто з однаковою брутто-формулою, але з різною будовою і тому різними фізичними, хімічними і навіть фізіологічно-активними і органолептичними властивостями. Термін «ізомерія» запропонував шведський хімік Й.Я. Берцеліус (1779–1848) у 1830–35 рр., хоча саме явище відкрили німецькі хіміки Ю. Лібіх (1803–1873) і Ф. Велер (1800–1882) у 1823 р. Класифікацію видів ізомерії див. 2.1.3.

Індукційний ефект (від лат. *inductio* – наведення, збудження) – це перенесення електронного впливу полярного зв'язку в молекулі на сусідні σ -зв'язки з ефектом їх поляризації, яка зменшується по мірі віддалення від атома – учасника полярного зв'язку.

Причиною виникнення індукційного ефекту є різномірність атомів, що складають молекулу, а саме, їх нетотожність за величиною електронегативності, і тому зсув електронної густини до більш негативного атома. Положення елемента в періодичній системі визначає його електронегативність: зліва направо вона збільшується ($\text{B} < \text{C} < \text{N} < \text{O} < \text{F}$), а вниз по групі – знижується ($\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$). Позначка ефекту – $(\pm)I$. Позначка часткового (ефективного) заряду – грецька літера δ . Надлишкова електронна густина

позначається δ^- , її дефіцит – δ^+ . Напрямок її зсуву позначають *прямими стрілками* \rightarrow або \leftarrow в залежності від напрямку поляризації.

Індукційний ефект діє на електронну густину хімічного зв'язку у двох напрямках, в залежності від природи замісника. У випадку електроноакцепторного (з більшою електронегативністю) замісника $X^{\delta-}$ електронна густина зміщується до замісника, і на сусідньому атомі Карбону виникає частковий, або ефективний заряд $C^{\delta+}$, тоді проявляється негативний індукційний ефект $-I$, напр., у зв'язку $>C-X: >C^{\delta+} \xrightarrow{-I} X^{\delta-}$, якщо X – галоген, O, N, S, угруповання з ненасиченими зв'язками або з повним позитивним зарядом на атомі, що сполучений безпосередньо з C: $\overset{+}{S}R_2, \overset{+}{Se}R_2, \overset{+}{N}R_3, \overset{+}{O}R_2$.

Збільшення $-I$ відбувається за умов: 1) зростання частки атомної s -орбіталі (s -АО) в гібридній молекулярній орбіталі (МО):

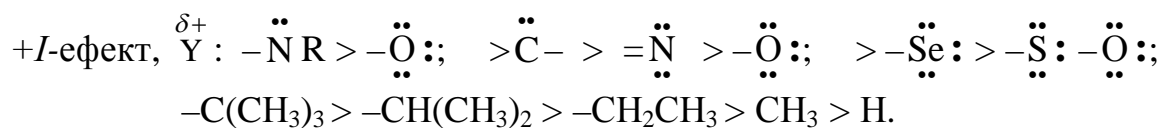
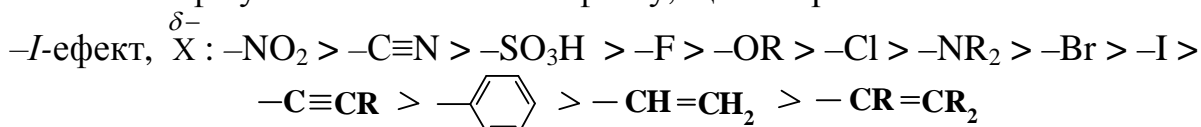
$$-I sp > -I sp^2 > -I sp^3 \text{ (але для алкілу } +I sp^3);$$

2) зростання величини електронегативності ($-I_F > -I_{Cl} > -I_{Br} > -I_I$), що наочно для одного і того ж елемента: $>C=\overset{+}{N}< >-\overset{+}{N}R_3 > -NO_2 > -NH_2$.

Для ланцюгових сполук, що містять полярний зв'язок, відбувається зсув електронної густини в напрямку полярного замісника уздовж лінії C–C атомів ланцюга. Величина ефективного заряду зменшується з віддаленням від винуватця індукційного ефекту, тобто $\delta\delta\delta^+ \rightarrow \delta\delta^+ \rightarrow \delta^+ \rightarrow \delta^-$ $CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow X$ $\delta^+ > \delta\delta^+ > \delta\delta\delta^+$, напр., для C_3H_7X , де X має $-I$:

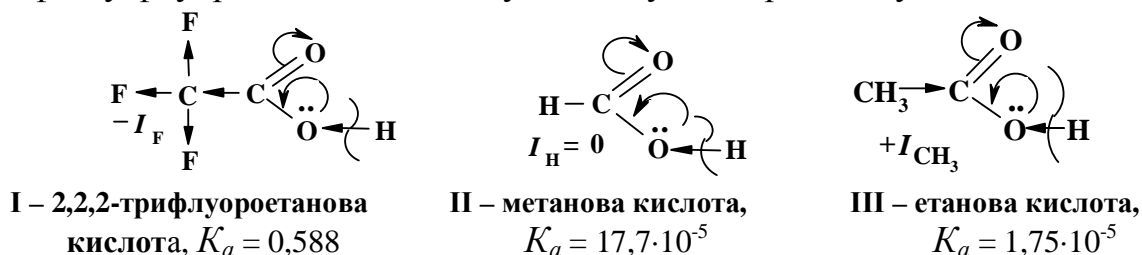
Якщо зв'язок утворює електронодонорний (з меншою електронегативністю відносно C) замісник $Y^{\delta+}$, тоді електронна густина зсувається до атома $C^{\delta-}$, і виникає позитивний індукційний ефект $+I$: $>C^{\delta-} \xleftarrow{+I} Y^{\delta+}$, напр., якщо замісник алкільний радикал, елементи B, Li, Na, K, угруповання з негативним зарядом на атомі, що зв'язаний безпосередньо з C: $-\overset{-}{N}R$ і т. ін.

Дія I -ефекту відбувається в молекулах, які не реагують, але в стані реакції з полярним або йонним реагентом він посилюється, тобто спостерігається явище поляризованості молекули. Незважаючи, що зв'язок $-C \leftarrow N$ слабополярний, умовно прийнято $I_{C-N} = 0$, саме відносно його всі замісники класифікують за величиною ефекту, що створюють.



Зменшення стабільності карбокатионів зі зменшенням величини $+I$ -ефекту спостерігають у ряду: $-\overset{\oplus}{C}(CH_3)_3 > -\overset{\oplus}{C}H(CH_3)_2 > -\overset{\oplus}{C}H_2CH_3 > \overset{\oplus}{C}H_3$.

Вплив індукційного ефекту замісника на властивості сполук можна ілюструвати на силі карбонових кислот, яка збільшується за рахунок дії $-I$ -ефекту флуоро-замісників на сусідньому від карбоксилу $-\text{COOH}$ атомі С:

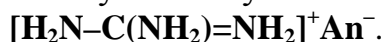


Константа дисоціації K_a (I) $>$ K_a (II), оскільки відтягування електронної густини по σ -зв'язках завдяки $-I(\text{F})$, ослаблює зв'язок О–Н і сприяє його поляризації аж до полегшення дисоціації кислоти та швидкого депротонування. І навпаки, наслідком дії $+I$ -ефекту CH_3 -замісника у $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (III) спостерігається зменшення величини K_a (III) у порівнянні з K_a її гомолога II через зменшення як поляризації зв'язку $-\text{OH}$, так і ймовірності відриву H^+ .

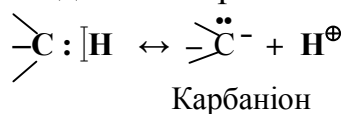
Йонний хімічний зв'язок – зв'язок, що утворюється внаслідок електростатичного притягання двох йонів, виникнення яких пов'язане з переходом валентних електронів від одного атома до іншого; характерний для сполук типових металів з типовими неметалами: $\xrightarrow{e^-} \text{Na} + \text{Br} \rightarrow \text{Na}^+ \text{Br}^-$.

Хоча йонний зв'язок більш притаманний неорганічним сполукам (кислотам, солям, лугам), він зустрічається й в органічних речовинах, напр., формування четвертинної структури білків шляхом з'єднання третинних конформацій різної будови супроводжується виникненням нековалентних взаємодій, зокрема і йонних; у свою чергу, утворення третинних структур пептидів крім різного роду гідрофобних і ван-дер-ваальсових взаємодій та водневих зв'язків забезпечується йонними зв'язками між різномірно зарядженими групами амінокислотних залишків аспарагінової, глутамінової кислот, лізину, гістидину, аргініну.

Крім того, йонізованими є вільні і кінцеві амінна і карбоксильна групи пептидних ланцюгів. Йонний зв'язок забезпечується їх електростатичним притяганням. Характерний приклад йонного зв'язку – стабільні солі гуанідину, де катіоном є позитивно заряджений гуанідин, а негативний заряд зосереджений на кислотному залишку аніона (An^-):



Карбаніон – проміжна частинка деяких хімічних реакцій з негативним зарядом, розташованим безпосередньо на атомі Карбону. Локалізація неподіленої пари електронів на Карбоні через гетеролітичне розщеплення



одного зі зв'язків С–Н перетворює молекулу на аніон з тетраедричною просторовою будовою.

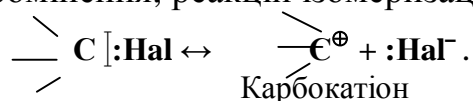
Стабільність частинок визначається як делокалізацією негативного заряду на сусідні зв'язки, так і наявністю електроноак-

цепторних замісників ($-I$ - або $-M$ -ефект). Класичний стабільний карбаніон – це аніон циклопентадієнілу. Надбання ароматичності через спряження пари електронів, що забезпечують заряд, і p -електронів подвійних зв'язків створює 6 π -електронну стійку систему.

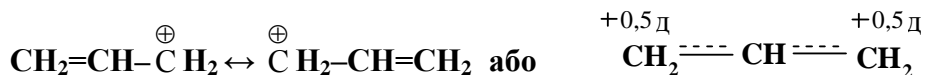


Карбени – це особливі бірадикали, які на відміну від звичайних бірадикалів з одним неспареним електроном на кожному з двох атомів $\dot{C}-\dot{C}$, мають два неспарені електрони, розташовані на одному атомі Карбону, напр, метилен-бірадикал, або карбен $\dot{C}H_2$, дибромокарбен $\dot{C}Br_2$ та ін.

Карбокатион – проміжна частинка деяких хімічних реакцій з позитивним зарядом на атомі Карбону, що має стан гібридизації sp^2 . Їх виникнення поширене під дією радіаційного опромінення, реакцій ізомеризації алканів або приєднання протона, а також за рахунок йонізації полярних



зв'язків або гетеролітичного розриву зв'язку. Просторова будова карбокатионів є плоскою, всі sp^2 -орбіталі знаходяться в одній площині з кутом між ними 120° і перпендикулярною цій площині вакантною p -орбіталлю. Стабільність частинок є незначною, тому вони дуже реакційноздатні. Підвищення стабільності можливе через мезомерний ефект ненасиченого зв'язку замісника в α -положенні до вакантної орбіталі карбокатиона і спряження, що є наслідком цього сусідства. Класичний приклад – алілкарбокатион, відносно стабільний стан якого є результатом вирівнювання електронної густини вздовж зв'язків:



Каталіз (від *gr. katálysis* – руйнування) – збудження, прискорення або сповільнення хімічних реакцій під впливом специфічних речовин – каталізаторів, які впливають на збудження або зміну швидкості хімічної реакції, але їх кількість і хімічний склад при цьому не змінюються, й вони не входять до продуктів реакції. Зазвичай каталізатори – це прискорювачі процесу, але розрізняють позитивний каталіз зі зростанням швидкості процесу й **негативний каталіз, або інгібування** – різке уповільнення реакції, навіть її зупинка під дією каталізатора. Такі каталізатори називають **інгібіторами**. Термін «каталіз» як «...явище нестехіометричного втручання «третіх тіл» у хімічні реакції», ввів Й.Я. Берцеліус (1779–1848) у 1835 р.

Катенани – (від *лат. catena* – ланцюг) – сполуки 2-х або більше циклічних молекул, зв'язаних одна з одною, як ланки ланцюга; відносяться до циклоалканових олігомерів. Найменший цикл таких молекул має не менш 26 атомів С. Кількість циклів указується у квадратних дужках, зазвичай, [2]К, молекули хіральні, існують у вигляді оптичних ізомерів. Синтез з 20 стадій вперше здійснили Г. Шилл і А. Люттрингхаус (Німеччина, 60-ті рр.).



Ковалентний хімічний зв'язок – зв'язок між двома атомами через узагальнення їхніх зовнішніх електронів за рахунок перекривання електронних орбіталей. Ковалентний зв'язок локалізується у міжатомному просторі. Наслідком його утворення є стабілізація молекули зі зменшенням її енергії. Розрізняють неполярний ковалентний зв'язок, який утворюється між однаковими атомами за рахунок неспарених електронів кожного атома з утворенням спільної орбіталі, *напр.*, в молекулах H_2 , Br_2 , і полярний – між атомами різної природи, що відрізняються електронегативністю, *напр.*, HBr . В таких сполуках спільна електронна пара зв'язку зміщується до більш електронегативного атома: $\text{H}:\text{Br}$, цей зсув електронної густини також вказується стрілкою $\text{H}\rightarrow\text{Br}$. Ковалентний зв'язок буває одинарним, або простим, позначка σ (сигма) $\text{C}-\text{C}$, кратним – подвійним, позначка π (пи) $>\text{C}=\text{C}<$ (тобто σ, π) або потрійним $-\text{C}\equiv\text{C}-$ (σ, π, π).

Компланарність (від *гр. com-* – спільно + *plane* – площина) – розташування в одній площині за умов паралельності осей атомних орбіталей, *напр.*, кільця біфенілу в кристалічному стані розташовуються в одній площині, тобто компланарні одне до одного.

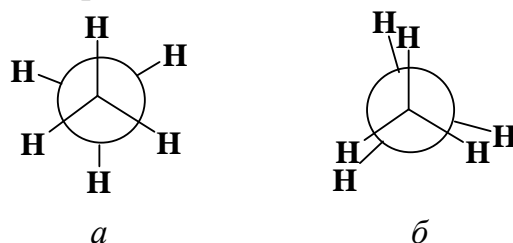
Конгенери (від *англ. congenial* – підходящий, близький) – термін для одночасного позначення ізомерних або таких, що розрізняються за числом атомів галогену в полігалогенованих конденсованих ароматичних сполуках ряду біфенілу, терфенілу, дибензо-*n*-діоксину, дибензофурану та ін.

Конфігурація (від *лат. configuratio* – розташування, надання форми) – просторова будова молекули з певним розташуванням атомів як складових структурних одиниць молекули, причому обертання навколо простих зв'язків атомів не може привести до іншої нової форми. Просторові конфігурації відбивають особливості будови органічних сполук і можуть мати форму тетраедра (метан), тригонального розташування замісників навколо подвійного зв'язку (етен) або бути площиною (етин, бензен).

Конформація (від *лат. conformatio* – форма, розташування) – просторова форма молекул органічних речовин (зокрема макромолекул біополімерів), що виникає шляхом вільного обертання певних частин молекул навколо простих $\text{C}-\text{C}$ -зв'язків без їх розриву. Відомий приклад – численні просторові конформації етану, завдяки безперервному обертанню атомних угруповань $\text{C}-\text{H}$ відносно осі $\text{C}-\text{C}$ (зображено два атоми C : один – колом, другий – крапкою). У динамічній рівновазі знаходяться багато структур конформаційних ізомерів.

Найбільш стійкі конформації мають назву конформерів, *див.* 3.1.4.

Кон'юговані, або спряжені зв'язки (сполуки) – це такі подвійні зв'язки, що в сполуках чергуються з простими зв'язками: $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$. Спо-

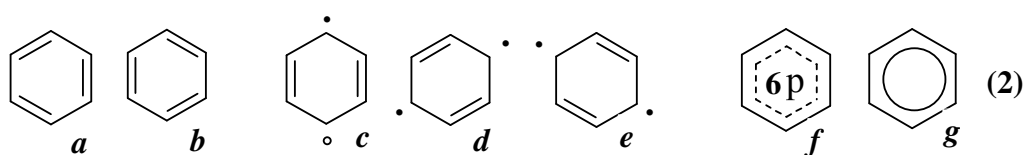
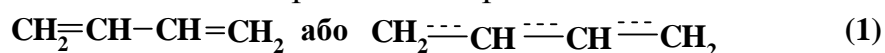


Проекційні формули етану за Ньюменом: *a*) загальмований конформер; *б*) заслонений (затінений) конформер

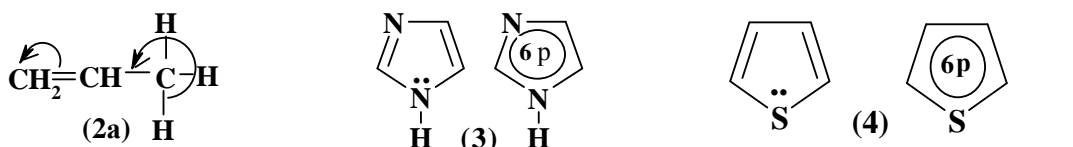
луки, що їх містять належать до конюгованих, до них відносяться 1,3-бутадієн – $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, бензен та ін.

Кумульовані сполуки (зв'язки) – алкадієнові сполуки, що містять подвійні зв'язки при одному атомі Карбону, напр., алєн $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$; подвійні зв'язки, що розташовані біля одного й того ж атома Карбону, називають *кумуляованими*, на відміну від *ізольованих* ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) і *спряжених, або кон'югованих*, див. відп.

Мезомерія (від гр. *mesos* – середній + *meros* – частина, тобто між частинами) – стан, коли дійсна структура молекули пояснюється сукупністю абстрактних граничних структур, деяких взаємопов'язаних формул, які окремо не існують, але нібито їх поєднання віддзеркалює дійсний стан молекули. Класичний приклад: спряжена система бутадієну (1) і бензену (2) – формули Кекуле *a* і *b* та структури *c*, *d*, *e*, де електрони в положеннях 3 і 6 є неспареними, але між ними існує слабка взаємодія через близьку відстань, а також системи *f* (формула Робінсона) і *g* (загальноприйнята формула бензену Полінга) з вказівкою пунктиром або колом, відп., рівномірно делокалізованих за площиною ядра 6 π -електронів подвійних зв'язків.



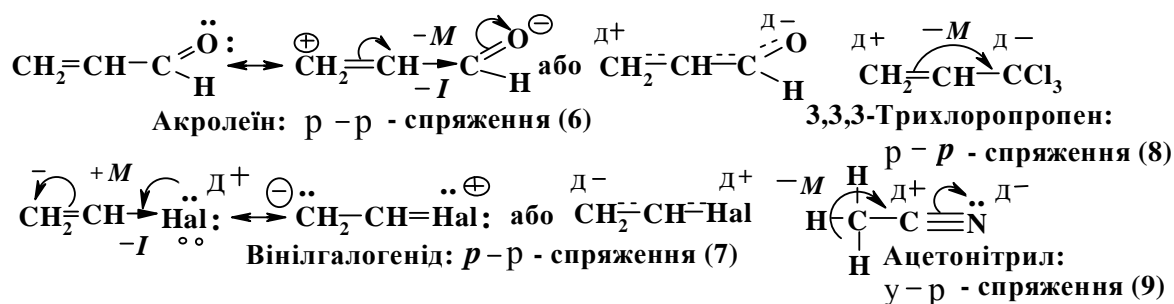
Головні учасники будь-якої мезомерної системи – це негібридизовані π -електрони подвійних (2, 2a) або потрійних зв'язків і спарені електрони гетероатомів, що не беруть участі у хімічному зв'язку: $2s^2$ -електрони Нітрогену в піролі й імідазолі (3), пара $3s^2$ -електронів Сульфуру в тіофені (4):



або негібридизовані π -електрони Карбону і $2p$ -електрони Оксигену в акролеїні (5). Всім цим системам притаманний особливий ароматичний характер зв'язку, а саме – делокалізація (вирівнювання) електронної густини за всією площиною молекули з утворенням суцільної хмари з шести p -електронів. Саме це відбиває дійсний розподіл електронів в молекулі і створює *мезомерний ефект*. Розробка концепції мезомерії належить англійському хіміку-теоретику К. Інгольду (1893–1970).

Мезомерний ефект – один з видів впливу замісника на розподіл електронної густини в компланарній молекулі; для нього є характерною здатність замісника взаємодіяти із сусіднім подвійним зв'язком з виникненням поляризації цього зв'язку, точніше, участі p -вакантних орбіталей, π - або n -електронів неподіленої пари p -атомної орбіталі замісника у створенні т. зв. π - p -, π - π -, p - π -спряження. Позначкою мезомерного ефекту і на-

пряму зсуву електронної густини, на відміну від *I*-ефекту, є *зігнута стрілка*, яка показує які електрони зміщуються і до яких зв'язків або атомів відбувається зміщення, а також літера із знаком $\pm M$. Отже, ефект проявляється як вирівнювання електронної густини в спряженій системі за рахунок впливу подвійних зв'язків функціональних груп (6), *p*-електронів галогенів (Hal, 7), або *p*-вакантних орбіталей $\overset{-M}{\text{CH}_2}=\text{CH}-\overset{+}{\text{CH}_2}$ (5) через π -*p*-спряження, а також оксигено-, сульфо-, нітрогено-, галогеновмісних функціональних груп – сильних акцепторів, напр., (8):



До спряження здатні замісники, які мають вакантну *p*-орбіталь: $\overset{+}{\text{CH}_2}$, $\overset{+}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$; неподілену пару *n*-електронів на *p*-орбіталях: $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}_2$, $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\text{CH}_3$, галогени; або π -електрони ненасичених зв'язків: $-\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $>\text{C}=\text{O}$. В молекулах алєну, алкінів, нітрилів має місце σ - π -спряження (9).

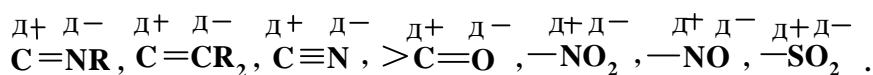
Здатність π -електронів ненасичених зв'язків взаємодіяти з електронами замісника призводить до: а) стану спряження в молекулах; б) впливу на довжину зв'язків – вони стають коротше, це посилює міцність зв'язку і зменшує загальну енергію молекули, що збільшує її стабільність і таким чином, відбивається на реакційній здатності та механізмі реакцій.

В залежності від природи замісника розрізняють **додатковий (позитивний)** характер *M*-ефекту, тобто $+M$ -ефект, якщо замісник набуває позитивного заряду і поляризує ненасичений зв'язок, це виникає як результат спряження *n*-електронів замісника, напр., галогену, і π -електронів зв'язку у вінілгалогенідах (*p*- π -спряження, 7), та **негативний** $-M$ -ефект у випадку набування негативного заряду замісником в результаті π - π -спряження (6) або вирівнювання електронної густини через її зміщення до вакантної орбіталі: π -*p*-спряження (5) або до замісників-акцепторів (8).

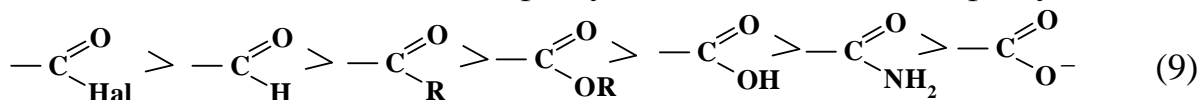
M-ефект діє в молекулі, яка не реагує, тобто ефект існує у її статичному стані, а його посилення в полярному або реакційному середовищі – це додатковий ефект *поляризованості* молекули.

Знак **мезомерного ефекту** визначається зарядом, який набуває замісник. $+M$ -ефект зміщення електронної густини в напрямку подвійного зв'язку виникає у випадку електронодонорних властивостей замісника, напр., $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}:^-$, $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\text{R}$, $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\text{R}_2$, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{R}_2$, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Hal}}$, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}_2$, $>\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}^-$, та навпаки, $-M$ -ефект зміщення електронної густини в напрямку замісника є наслідком його ак-

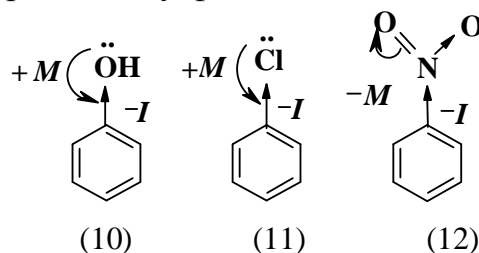
цепторних властивостей, наприклад:



Карбонільна група утворює численні похідні, які розташовуються в ряд зменшення або збільшення $-M$ -ефекту, щодо величини $-M$ -ефекту $-\text{COOH}$:

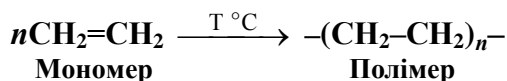


Напрямок одночасної дії індукційного і мезомерного ефекту може розрізнятися або співпадати. $+M$ -ефект, напр., галогенів, в молекулах з подвійними зв'язками (6) протилежний за напрямком $-I$ -ефекту і перевищує його за величиною, аналогічний ефект спостерігається у фенолів (10) і галогенопохідних бензену (11), де $+M > -I$ і електронні ефекти не збігаються за напрямом дії. Приклади випадків збігу напрямів дії електронних ефектів – одночасна реалізація $-M$ - та $-I$ -ефектів в молекулах акролеїну (5) і нітробензену (12).



Прояв мезомерного ефекту перебільшує за силою індукційний ефект. Відстань передачі M -ефекту спостерігається за всією довжиною спряженого ланцюга, тобто довша, ніж зсув електронної густини вздовж σ -зв'язку у випадку I -ефекту, який зникає вже через 2-3 зв'язки.

Мономер (від *гр. monos* – один + *meros* – частина) – вихідна сполука для синтезу полімерів, як в природних умовах (біополімери), так і в лабораторних (штучні полімери). Особливістю мономерів є наявність подвійних зв'язків (ізопрен, етен) або функціональних груп (аміно-, карбоксильна), завдяки яким відбувається сполучення мономерів у довгі ланцюги полімерів:



Нуклеофіл (від *лат. nucleus* – ядро + *гр. phileō* – люблю) – електроннодонорна частинка, яка має електронну пару або підвищену електронну густину. В реакціях для утворення зв'язку нуклеофіл надає електрофілові свою неподілену пару електронів, *напр.*, а) аніони Hal^- , $-\text{NH}_2^-$ в амідах, $-\text{OH}^-$ та ін.; б) ненасичені сполуки з π -електронами і ароматичні, *напр.*, алкени, дієни, алкіни, бензен; в) молекули або їх фрагменти з електронегативними атомами, які мають неподілені електронні пари, *напр.*, H_2O , спирти, феноли, гідразин та ін. Це можуть бути як C -нуклеофіли, *напр.*, карб-аніони R_3C^- , так і H - або N -нуклеофіли, *напр.*, гідрид-аніон H^- , амоніак NH_3 або аніон $[\text{AlH}_3\text{H}]^-$ в літій алюмогідриді $\text{Li}[\text{AlH}_4]$.

Олігомер (від *гр. oligos* – небагато + *meros* – частина) – різновид полімерів з відносно невеликою молекулярною масою (до 10^4), ступінь полімеризації яких сягає близько 200 ланок. У природних олігополімерів – олігосахаридів, кількість ланок у межах 2–10, *напр.*, трегалоза і сахароза,

складаються з 2-х ланок моноз, рафіноза – з 3-х, стахіоза – з 4-х моноз.

Полімер (від *гр. polymerēs* – складений з багатьох частин) – хімічні сполуки природного та синтетичного походження, що мають високу молекулярну масу від кількох тисяч до млн. Да і ланцюгову будову молекул з однаковими ланками, що багато разів повторюються. За походженням розрізняють **природні полімери** – білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди, каучук; **штучні**, *напр.*, ацетатне волокно, та **синтетичні** – поліакриламід $[-CH_2-CH_2(CONH_2)-]_n$, поліізопрен $[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]_n$, де n – ступінь полімеризації; кількість ланок мономерів у ланцюзі полімеру сягає понад 10^3 одиниць. За будовою полімери бувають: лінійні, розгалужені, сітчасті. Термін «полімер» ввів Я. Берцеліус (1833). Ін. назва полімерів – високомолекулярні сполуки (ВМС). Різновиди реакції полімеризації *див.* 1.9.1.

Поляризація (від *лат. polaris* – полярний) – взаємна деформація 2-х різнойменних йонів, які взаємодіють між собою тільки за рахунок електростатичних сил, що призводить до зменшення ефективної відстані між центрами зарядів; у випадку ковалентного зв'язку відбувається зсув електронної пари до більш електронегативного атома з утворенням диполя. Оцінкою поляризації є ступінь поляризації. Не плутати це поняття з *поляризованістю та полярністю*!

Поляризованість зв'язку – зміна розподілу електронної густини зв'язку в молекулі під дією зовнішніх чинників: реагентів, каталізаторів, розчинників або електричного поля. До поляризованості π -зв'язки схильні більше, ніж σ -зв'язки; неполярні або малополярні зв'язки більш схильні в порівнянні зі сильнополярними, також до неї схильні хімічні елементи з великими атомними радіусами. Якщо в сполуці існують M - і I -ефекти, то в реакції з полярними або йонними реагентами вони посилюються, що пояснюється саме поляризованістю.

Катіони мають меншу поляризованість, ніж аніони, що пояснюється розмірами електронних хмар: більша хмара аніону більше здатна до деформації і впливу різноманітних факторів. Серед органічних сполук у галогенопохідних алканів від Іоду до Флуору зменшується поляризованість зв'язку $\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{Hal}$, в той же час в цьому ряду полярність зв'язку збільшується. Таким чином, полярність і поляризованість доповнюють одна одну. Інша назва поляризованості – *динамічна полярність*, або *наведена полярність*.

Полярність – виникнення зміщення міжатомної електронної густини хімічного ковалентного зв'язку в молекулі до одного з її атомів завдяки різній електронегативності атомів, що утворюють зв'язок, *напр.*, у метилброміді $H_3C^{\delta+} \rightarrow Br^{\delta-}$, стрілка вказує напрям зміщення електронної пари зв'язку через більшу електронегативність Br. Стан молекули називають *статичною полярністю*, на відміну від *динамічної* – відомої як *поляризованість*.

Радикал (від *лат. radicalis* – корінний) – електронейтральні, здебільшого нестійкі, кінетично незалежні, дуже активні через наявність неспаре-

ного електрона частинки; являють собою атом або групу атомів, позначаються крапкою над символом елемента. Утворюються при гомолітичному розриві електронної пари зв'язку в молекулі речовини: $\text{Br} \vdash^{\cdot} \text{Br} \xrightarrow{h\nu} 2\dot{\text{Br}}$, тобто розрив пари приводить до утворення двох радикалів з неспареним електроном на кожному, *напр.*, σ -радикали: $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$; $\dot{\text{C}}_6\text{H}_5$; або π -радикали, при утворенні яких спостерігається зміна sp^3 -гібридизації на стан sp^2 : $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$. Їх назва – вільні радикали, вони можуть мати два або кілька неспарених електронів. У випадку двох – виникають т. зв. бірадикали, *напр.*, етен-радикал $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$. Окремий випадок – **карбени**, *див.* відп.

Перші дані про радикали належать Ю. Лібіху (1803–1873), який виявив існування радикала етилу (1834 р.) та сформував теорію радикалів. Взагалі стан органічної хімії він визначав як «хімію складних радикалів».

В органічній хімії часто зустрічається назва «радикал» для вуглеводневих залишків, які грають роль замісників в молекулах складних сполук, навіть їх позначкою є символ R \cdot . Тому треба відрізнити застосування цих термінів і розуміти їх значення і сенс: з одного боку, безпосередньо атакуючої частинки з неспареним електроном R \cdot , що визначає механізм реакції або їх виникнення в результаті йонізації речовини: $\text{R}-\text{R} \rightsquigarrow 2\text{R}\cdot$, а з іншого боку – назву замісника, *напр.*, алкілу як залишку алкану з позначкою R \cdot .

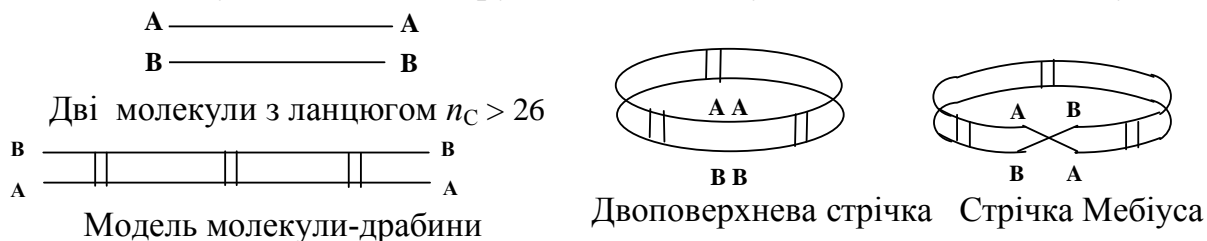
Рацемат, або **рацемічна суміш** (*r*) – еквімолекулярна суміш пари *енантіомерів*, в кристалічному стані має індивідуальні фізичні властивості, тому відрізняється від властивостей її складових компонентів, *див.* 2.1.3.

Резонансні структури – уявлення реальної структури молекули за допомогою гіпотетичних абстрактних граничних *мезомерних* формул.

Семіполярний зв'язок (*від* лат. *semipolar* – *напівполярний*) – різновид донорно-акцепторного зв'язку, коли неподілена електронна пара донора переноситься на вакантну орбіталь ін. атома, при цьому відбувається перерозподіл електронної густини з появою йонної складової на обох атомах, *напр.*, диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+-\text{O}^-$ або N-оксиди, загальної формули $\text{R}_3\text{N}^+-\text{O}^-$, ізонітрили $\text{R}-\text{N} \equiv \text{C}$. На відміну від нітрيلів $\text{R}-\text{C} \equiv \text{N}$, утворення ізонітрильної групи відбувається через двовалентний стан атома C і участі його двох електронів в утворенні зв'язку з атомом N, який надає для цього 4 електрони: два – йдуть на утворення σ - і π -зв'язків, а інші 2 спарені електрони переміщуються на вільну *p*-орбіталь, яку надає атом C.

Стереоселективність – процес утворення певного стереоізомера з двох або кількох можливих. *Напр.*, біосинтез амінокислот в природі спрямований на синтез *L*-ізомерів. Якщо в результаті реакції можливе утворення *цис*- і *транс*-ізомерів, то саме стереоселективністю пояснюється переважний синтез певного, *напр.*, *транс*-ізомера. Стереоселективність реакції – це результат певного її механізму з утворенням проміжного адукта з єдиною його можливістю перетворення у стереоспецифічний продукт.

Стрічка, лист, або драбина Мебіуса – винахід німецького математика Огюста Мебіуса, це поверхня з одним єдиним боком і одним єдиним краєм, тобто одноповерхнева смуга. Її можна уявити як перекручену смужку. Сполуку подібної структури, яка містить 2 ланцюга з 30 атомів, змогли одержати в хімії, напр., 2 молекули оксиполіетилену, які зв'язані кількома (2-3 і більше) подвійними зв'язками, що й нагадує драбину. Це ілюструє моделі молекул з кінцевими групами на одному кінці – AA, на іншому BB:



Макроциклізація з утворенням стрічки Мебіуса здійснюється, якщо з'єднання кінців паралельних молекул відбувається не звичайним чином AABV (при цьому утворюється двоповерхнева стрічка), а обертанням одного кінця драбинки-смужки і сполучення її протилежних кінців АВ ВА. Завдяки топологічній хіральності молекула існує у вигляді оптичних ізомерів, *див.* Хіральність.

Фреони – флуоро- та флуорохлоропохідні алканів, що мають властивості холодоагентів. Це газуваті або леткі рідкі речовини, напр., CCl_3F , C_2F_6 . *Син. Хладони.*

Функціональна група – специфічні угруповання різних атомів, наявність яких дозволяє класифікувати органічні сполуки за певними класами, саме ним сполуки зобов'язані своїми певними характерними хімічними властивостями; різноманітні функціональні групи *див.* у табл. 1.7.1.

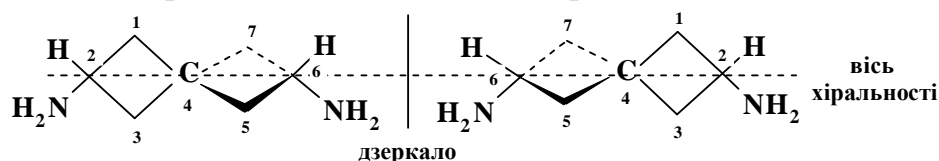
Хіральність (від *гр. cheir* – рука) – термін сучасної хімії для позначення здатності атома, що має 4 *різні* замісники, або молекули органічної речовини при будь-якій комбінації обертань у просторі бути несумісними зі своїми дзеркальними відображеннями. Це визначає можливість існування двох ізомерів, які не можуть суміщатися в тривимірному просторі, подібно до долонь рук, звідси і назва. Наявність хірального атома забезпечує молекулі існування хірального центра і прояву такого виду хіральності як **центральна**, де через наявність 4-х різних замісників навколо центра – чотиривалентного атома (C, N, метал, S) виникають 2 просторові антиподи.

Хіральні молекули є оптично активними і відрізняються знаком оптичного обертання. Однак існують оптично активні сполуки, що не містять хірального центра. Їх оптична активність виникає через наявність ін. елементів хіральності. Крім центральної, розрізняють ще **4 типи хіральності**:

- **Аксіальна** (від *лат. axis* – вісь) хіральність. Виникає через наявність осі хіральності в молекулі, обертання навколо якої є утрудненим, навіть неможливим, напр., в *орто*-заміщеному біфенілі, де кільця перебувають у перпендикулярному розташуванні один до одного й утрудненість обертань

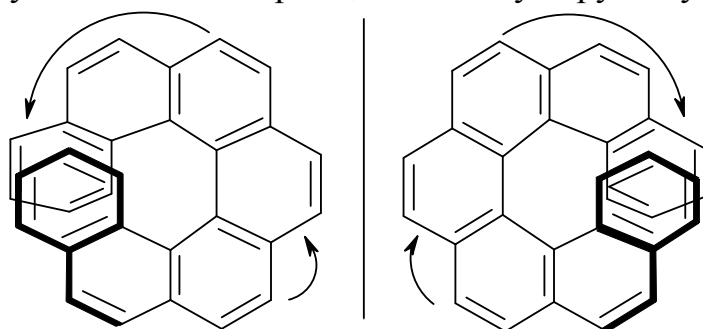
ня пояснюється стеричним ефектом замісників, ілюстрацію див. 2.1.3.Б.1.1. Аналогічна ситуація спостерігається в аленах $R_1R_2C=C=C R_2R_1$ і спіранах, що приводить до виникнення енантіомерів, які за своєю специфічністю – неможливістю вільного обертання навколо осі, відокремлюються власною назвою –

атропоізомери:



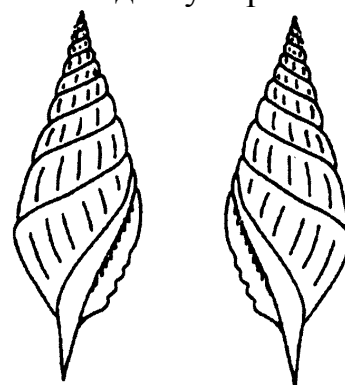
Енантіомери 2,6-діаміноспіро[3,3]гептану

•• **Спіральна, або гвинтова** – це хіральність складних багатоядерних молекул, які через специфічну будову відштовхуються певними частинами; це можуть бути кінцеві бензенові кільця ПАВ, що розміщуються обличчям до обличчя, а змушені вигини молекули нагадують спіралі з різноспрямованим обертанням, напр., у бензенових та тіофенових геліценів існує гвинтова поверхня, що нагадує пружину або гвинтоподібну черепашку.



Антиподи гептагеліцену

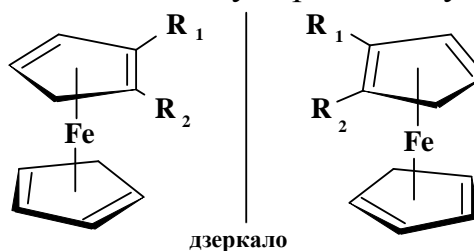
Ліво- та правообертаюча спіралі полібензенової сполуки – гептагеліцену



I Рідкісна (I) і звичайна (II) гвинтові черепашки

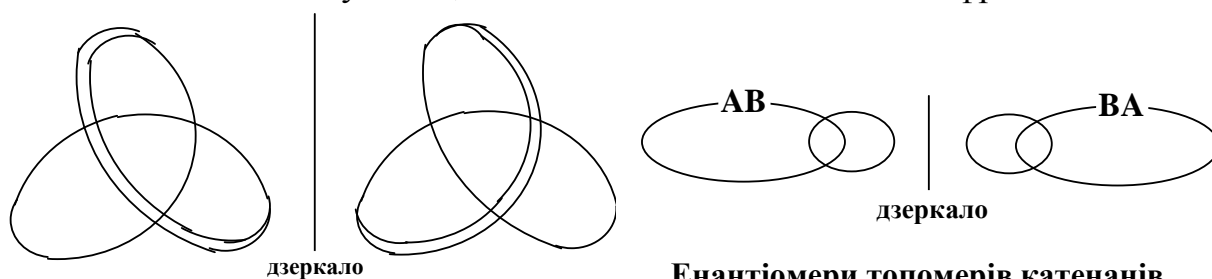
Цікаво знати, що в природі гвинтоподібні черепашки *Turbinella pirum* існують виключно закрученими зліва направо (за стрілкою годинника, форма II). Найрідкісніші «неправильно» закручені черепашки (проти стрілки годинника, I) дуже рідко знаходять в Бенгальській затоці на узбережжі Індії, Бангладеш і М'янми. Вони є предметами буддистського культу, оскільки за легендою Бог Вішну знайшов священні книги на дні моря саме в неправильній гвинтоподібній черепашці.

••• **Планарна** (від лат. *planus* – плоский, рівний) **хіральність**. Наявність в структурі молекули площинних ділянок (площини подвійного зв'язку, ароматичних бензенових або ін. ядер), відносно яких можуть розташовуватися різні замісники з обов'язковою неоднаковістю різних боків площини. До речовин такої будови відносяться металлоорганічні сполуки, π -комплексі ненасичених дикарбонових кислот, олефінів, аренів, циклів. Порушення симетрії такої площини й є причиною планарної хіральності, напр., молекули фероцену, де площина симетрії збігається з площиною циклопентадієнільного кільця.



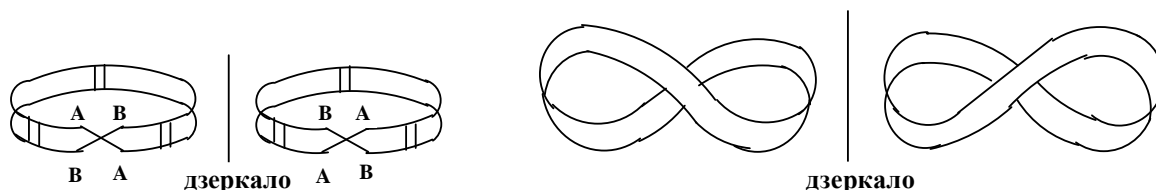
Енантіомери фероцену

•••• **Топологічна хіральність**, яку проявляють хімічні сполуки, що мають топологічне сполучення, тобто механічний зв'язок між фрагментами



Енантіомери хіральних вузлів

Енантіомери топомерів катенанів



Антиподи моделі стрічки Мебіуса

Енантіомери хіральних стрічок Мебіуса

молекули, який визначається не хімічною взаємодією, а унікальним розташуванням компонентів молекули. Хіральними є незвичайні структури **трилистих вузлів, стрічок Мебіуса, катенанів**, див. відп. Інтерес до них пояснюється їх наявністю у молекулах природних ДНК.

Цвітер-іон – йон, в якому водночас існують два протилежні заряди, тобто біполярний йон, або бетаїн. Його класичним прикладом є амінокислоти, які у кристалічному стані перебувають у вигляді цвітер-іонів. За будовою – це внутрішні солі складу $\overset{+}{N}H_3-CH(R)-COO^-$, тому їхні ІЧ-спектри характеризуються відсутністю характерних смуг карбоксильної та NH_2 -груп, а температури топлення є достатньо високими. Змішаність зарядів не дозволяє цвітер-іонам у водному розчині переміщуватися в електричному полі. При $pH > 7$ вони існують в аніонній формі $NH_2-CH_2-COO^-$, навпаки, у кислому середовищі ($pH < 7$) – у катіонній – $\overset{+}{N}H_3-CH_2-COOH$.

1.6. ГОЛОВНІ ТЕОРІЇ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Успіхи хімії взагалі і певний ступінь розвитку органічної хімії дозволили створити ще на початку XIX ст. теорії, які додавали поштовхи до прогресу цієї науки. **Теорія флогістону** як матеріального початку горючості (Г.Е. Шталь, 1703 р.) і **киснева теорія** А. Лавуазьє (1777 р.), що змінила флогістонну теорію, на початку XIX ст. безнадійно застаріли. Ранні теоретичні припущення А. Лавуазьє наприкінці XVIII ст. про двоїстість складу хімічних сполук стали основою нової хімічної теорії – **дуалізму**. Дуалістична система зводила причину хімічної спорідненості до дії електростатичних сил між частинками. Загальновизнаною дуалістичною теорією стала **електрохімічна теорія споріднення** (1812–1819) Й.Я. Берцеліуса, яку він розвив, спираючись на однойменну теорію Г. Деві, висунуту в 1807 р. На її основі був створений ряд електронегативності елементів,

побудовано класифікацію сполук, розвинені поняття про ізомерію і полімерію, поширені закони стехіометрії на органічні сполуки. У 1828 р. Ж.Б.А. Дюма (Франція) разом з П. Булле запропонували **етеринну теорію**, спираючись на відкриття в діетиловому етері, етиловому спирті та етилені радикала одного і того ж складу, т. зв. *етерину*, та здатність його атомів Гідрогену заміщуватися на ін. атоми. Пізніше (1828–1840) було створено **теорію складних радикалів**, за якою хімічні реакції органічних сполук уявлялися як перехід незмінних угруповань від одного реагенту до ін. Теорія одержала розвиток у працях О.Т. Каура (Франція), німецьких хіміків А.В.Г. Кольбе, Р.В. Бунзена, О.А. Воскресенського (Росія), а також у розробках Ф. Велера й Ю. Лібіха, які виявили, що угруповання бензоїлу $C_6H_5C(=O)-$ зберігається без змін при перетвореннях аренів у ряду:

бензойна кислота \rightarrow бензальдегід \rightarrow бензоїлхлорид \rightarrow бензоїлсульфід.

У 1835–1837 рр. О. Лоран запропонував **теорію ядер**, за якою всі органічні сполуки є похідними вуглеводнів як основних ядер, а утворення нових сполук – це результат реакцій заміщення в ядрах або сполучення інших атомів з ядрами. Однак ця теорія не набула поширення серед хіміків-теоретиків того часу.

На зміну теорії складних радикалів прийшла спочатку **унітарна теорія** (де молекула розглядалася як єдина ціла система атомів, тобто «унітарна система», 1848 р.), а трошки пізніше **теорія типів** (1851 р.), обидві належать Ш.Ф. Жерару. Теорія типів розглядала органічні сполуки як аналоги відомих сполук нескладної будови (H_2 , H_2O , H_2S і так ін.) за їх типовою структурою. Її прихильниками були Ф.А. Кекуле, Ш.А. Вюрц, А.В. Гофман. Правду кажучи, відмовитися від дуалізму та теорії радикалів вперше запропонував Ж.Б.А. Дюма, який на основі своєї теорії типів (тип $HC1$) зробив висновки щодо заміщення H на Cl (1840 р.).

Важливим внеском у теорію будови речовин було відкриття явища ізомерії Ю. Лібіхом і Ф. Велером (незалежно один від одного, 1823 р.), введення Й.Я. Берцеліусом уявлення про алотропію (1841 р.), встановлення явища гомології як загальної закономірності, що об'єднує органічні сполуки в певні ряди, і визначення гомологічної різниці $-CH_2-$ Ш.Ф. Жераром (1844 р.). Достойні уваги створення Ю. Лібіхом першої теорії каталізу (1839), поняття Е. Франкланда про «сполучену силу» – попередницю валентності (1852 р.), положення Ф.А. Кекуле про «основність», що обумовлює будову сполук, і формулювання ним **теорії валентності** у 1858 р.

«Нова хімічна теорія» А.С. Купера (1858) встановила хімічну спорідненість як фактор утворення сполук й її вищу ступінь для Карбону – 4, крім того на підставі експерименту теорія постулювала здатність Карбону до утворення $C-C$ -зв'язків.

Апофеозом створення цільної наукової теорії, яка стала основою органічної хімії і систематизувала всі попередні теоретичні уявлення в сучасну струнку систему з можливостями передбачення властивостей хіміч-

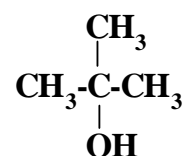
них сполук та існування нових структур, з'явилася **теорія хімічної будови органічних сполук**. Її автор – російський хімік О.М. Бутлеров, з повідомленням «Про хімічну будову речовин» виступив на з'їзді природознавців і лікарів у м. Шпейєрі (Німеччина) з наступними положеннями теорії:

- Атоми хімічних елементів, з яких складається молекула, сполучаються один з одним у певному порядку відповідно їх валентності. Хімічна будова – це порядок сполучення та характер зв'язків атомів в молекулі.
- Хімічна будова молекули, також як і її якісний і кількісний склад, визначає фізичні та хімічні властивості речовини.

Це положення не тільки пояснює сутність **структурної ізомерії** – існування сполук однакового якісного і кількісного складу, але з різною структурою, тому й різними хімічними і фізичними властивостями, але й дозволяє передбачити існування нових речовин, напр., для бутанолу можуть бути складені чотири ізомерні формули за однаковою брутто-формулою $C_4H_{10}O$, з яких існування бутан-1-олу, 2-метилпропан-1-олу (ізобутилового спирту), бутан-2-олу (*втор*-бутилового) до того часу було відомим, але 2-метилпропан-2-ол (*трет*-бутиловий, $n_D^{20} = 1,3954$, т. топ. $25,0^\circ C$, т. кип. $82,9^\circ C$) був цілеспрямовано синтезований О.М. Бутлеровим (1863 р.)

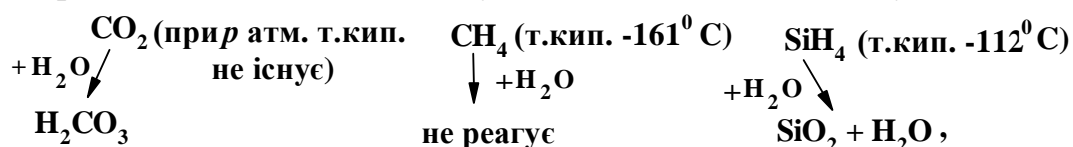
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$	$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-OH$	$CH_3-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_2-CH_3$
Бутан-1-ол	2-Метилпропан-1-ол	Бутан-2-ол
т. топ. $-79,9^\circ C$, т. кип. $117,4^\circ C$, $n_D^{20} = 1,3993$	т. топ. $-114,7^\circ C$, т. кип. $99,5^\circ C$, $n_D^{20} = 1,3949$	т. топ. $-108,0^\circ C$, т. кип. $107,5^\circ C$, $n_D^{20} = 1,3878$

для доказу існування структурного різноманіття ізомерії і значення теорії хімічної будови у передбаченні нових сполук і можливості їх синтезу. Відкриття *стереоізомерії* та її видів є підтвердженням цього положення теорії О.М. Бутлерова та його розвитку, див. 2.1.3.



2-метилпропан-2-ол

• Хімічна будова – це розподіл сил спорідненості атомів, внаслідок чого, за словами О.М. Бутлерова: «...атоми, впливаючи посередньо або безпосередньо один на одного, утворюють хімічну частинку». Взаємовплив атомів визначає, з одного боку, різноманітність хімічних і фізичних властивостей сполук, порівняйте вплив С на О і Н у CO_2 і CH_4 та Н на С і Si у CH_4 і SiH_4 :



а з іншого боку – можливість прогнозування цих властивостей.

Із сучасних позицій взаємний вплив атомів в молекулі пояснюється електронними ефектами – передачею електронного впливу шляхом зміщення електронної густини різних типів зв'язків з виникненням індукційного ($\pm I$, поляризація σ -зв'язків) і мезомерного ($\pm M$, поляризація π -зв'язків)

ефектів, *див.* 1.5. Саме $-I$ -ефектом Флуору пояснюється посилення кислотних властивостей 2,2,2-трифлуороетанової кислоти в порівнянні з етановою, *див.* с. 20, і $+I$ -ефектом CH_3 -групи – їх послаблення у пропанової кислоти ($K_a 1,34 \cdot 10^{-5}$), також у порівнянні з етановою ($K_a 1,76 \cdot 10^{-5}$).

Поширення структурної теорії будови О.М. Бутлерова на ароматичні сполуки дозволили Ф.А. Кекуле запропонувати циклічну формулу бензену (1865 р.). Наступними досягненнями теоретичної органічної хімії було введення у практику **правил**: 1) В.В. Марковникова про напрям реакцій приєднання в алкенах та ізомеризації в залежності від хімічної будови (1869); 2) О.М. Попова про вплив будови радикала на місце розриву зв'язку при окисненні кетонів і склад продуктів окиснення (1869); 3) Попова-Цинке про окиснення гомологів бензену, яке обов'язково починається з атома С, безпосередньо пов'язаного з бензеновим кільцем (1872); 4) М.О. Меншуткіна про вплив будови спиртів на швидкість реакції естерифікації.

Теоретичний базис органічної хімії в наступний період поповнився вивченням механізмів реакцій органічних сполук, теорії напруженості циклів (А.І.Ф.В. Байєр, 1885), працями А. Вернера (1893 р.), які стали зародком координаційної теорії будови комплексів.

Відкриття електрона незалежно Д.Д. Томсоном (Англія) і Е. Віхартом (Німеччина) у 1897 р. стимулювало появу статистичної електронної теорії будови атомів і молекул В. Коссея (1916), ідей Р. Робінсона про «електрополярний і мезомерний механізм» зсуву електронів у спряжених системах (1926) і класифікації електронних зсувів К. Інгольда (1929–1931) з уведенням уявлень про нуклеофіли й електрофіли. На основі електронних уявлень одержала розвиток теорія хімічного зв'язку – метод молекулярних орбіталей (МО) Ф. Хунда, Е. Ленард-Джонса, Р.С. Маллікена (1928–1932) і метод валентних зв'язків (ВЗ) Л.К. Полінга і Дж. Слейтера (1931–1934).

Паралельно розвивалися стереохімічні уявлення про будову молекул. Структурна ізомерія вже не задовольняла величезному експериментальному матеріалу: А.І.Ф.В. фон Байєр уводить поняття *цис*-, *транс*-ізомерії спочатку для циклоалканів (1888), пізніше для терпенів; працями Л. Пастера (1848), Я. Вант-Гоффа (1840), Е. Фішера (1891) відкривається і досліджується новий вид просторової ізомерії для деяких речовин – енантіомерія. Її розвиток сприяє відокремленню конформаційної ізомерії (К.С. Пітцер, М. Ньюмен, 1947) та діастеоізомерії зі створенням сучасної універсальної *R,S*-номенклатури (Р. Кан, К. Інгольд, В. Прелог, 50-і рр.).

Теоретичний фундамент органічної хімії ХХІ ст. ґрунтується на сучасних електронних і стереохімічних уявленнях, що сприяє як бурхливому розвитку органічного синтезу, так і розквіту інноваційних технологій. Рішення проблематики екології, охорони довкілля, сировини, джерел енергії органічна хімія шукає шляхом створення нових ефективних і вибіркових реагентів, селективних і безвідходних методів синтезу, суперматеріалів нового покоління та вишуканих технологій тонкого органічного синтезу.

1.7. КЛАСИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Все різноманіття органічних сполук можна класифікувати на основі різновидів карбонового ланцюга незамкненого (відкритого) і замкненого.

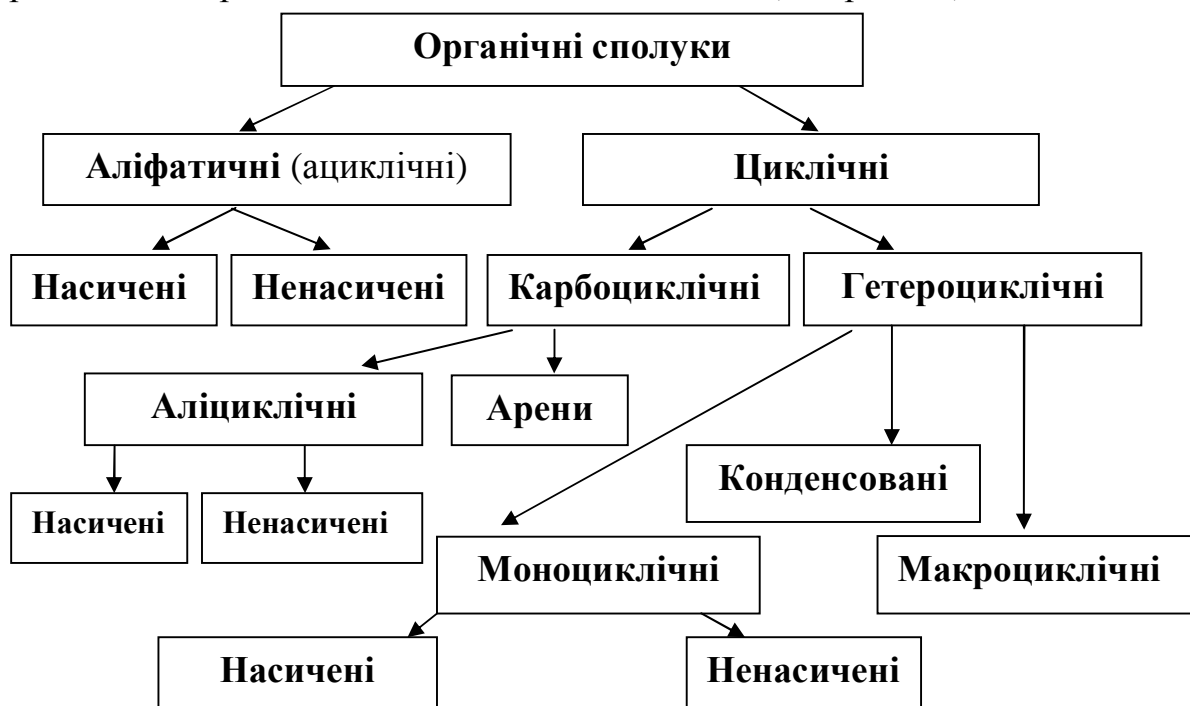
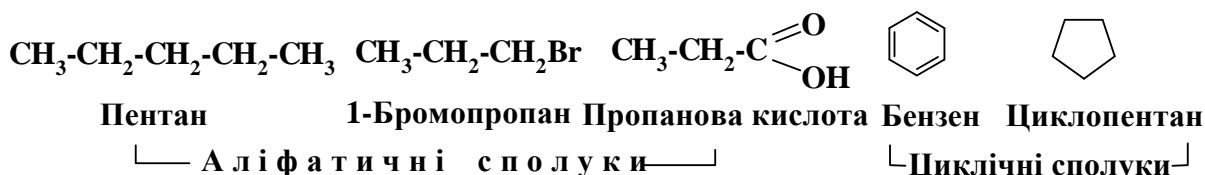
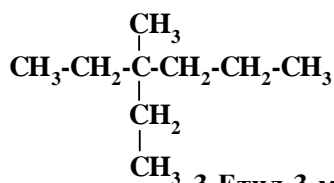


Схема 1.7.1. Класифікація органічних сполук

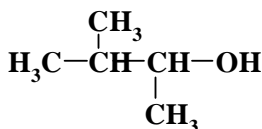
Аліфатичні (ациклічні) – це сполуки з відкритим С–С-ланцюгом, на відміну від **циклічних**, ланцюг яких із кількістю атомів Карбону не менше трьох – замкнений:



Аліфатичні сполуки, ланцюг яких не має розгалужень, називають *нормальними*, напр., бутан, або *n*-бутан $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$, а також 1-бутанол, або *n*-бутанол $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$. У випадку наявності розгалужень від головного С–С-ланцюга аліфатичні сполуки відносять до *розгалужених*.



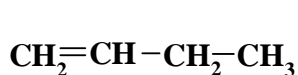
3-Етил-3-метилгексан



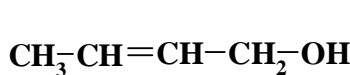
3-Метилбутан-2-ол

Якщо в сполуках атоми С сполучаються між собою тільки σ -зв'язками, то вони є **насиченими**.

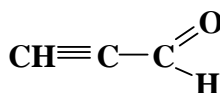
Наявність подвійних – σ - та π -зв'язків, або потрійних – σ -, π -, π -зв'язків, відносить такі сполуки до **ненасичених**:



Бут-1-ен



Бут-2-ен-1-ол



Пропіналь



Циклогексен

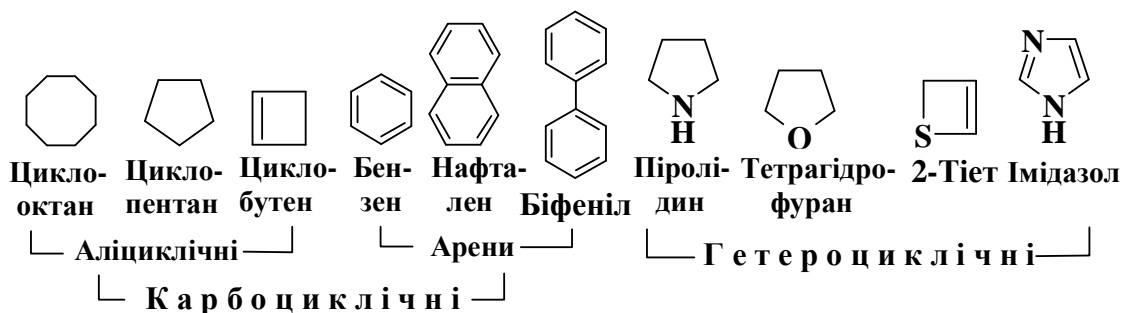
Циклічні сполуки, що містять у вузлах циклу тільки атоми Карбону, сполучені простими (σ -) зв'язками, називають **карбоциклічними**, наприклад:



Циклопропан Циклобутан

Карбоциклічні поділяються на **аліфатичні циклічні**, або скорочено **аліциклічні**, і **ароматичні**, або **арени**. Аліфатичні циклічні можуть бути насиченими (циклооктан, циклопентан) і ненасиченими, напр., циклобутен, циклогексен. Ароматичні, в свою чергу, можуть бути моноядерними (бензен) або поліядерними – конденсованими системами, що мають, меншою мірою, 2 спільних атоми С, тобто спільний зв'язок (нафтален) або ізольовані кільця, сполучені простим зв'язком (*para*-терфеніл, біфеніл).

Якщо кільця, крім атомів С, містять в кільці атоми О, N, S, Р та деякі інші, що мають назву **гетероатомів** (від *гр. hetero* – *інший*), тоді ці сполуки класифікують як **гетероциклічні**, серед них розрізняють насичені (піролідин, тетрагідрофуран), ненасичені (2-тіет) і ароматичні (імідазол):



Конденсовані арени і макрогетероцикли розглядаються у 5.1 і 5.4.1.

Серед органічних сполук найпростішими є **вуглеводні**, що складаються, відповідно назві, з двох елементів – С і Н, без включення будь-яких функціональних груп, але через різну будову і зв'язки вони мають власну класифікацію, *див.* схему 1.7.2:



Схема 1.7.2. Класифікація вуглеводнів

Слід розуміти, що для всіх класів, наведених на схемах, існують функціональні похідні, які утворюються при заміщенні атома Гідрогену у

вуглеводнях на будь-яку *функціональну групу*, наявність якої відносить сполуку до певного **класу** функціональних похідних, *див.* табл. 1.7.1.

Таблиця 1.7.1. Класифікація органічних сполук за функціональною групою (за зменшенням старшинства)

Функціональна група	Клас	Загальна формула	Суфікс в назвах за IUPAC	Префікс в назвах за IUPAC
1	2	3	4	5
$-\text{COOH}$	Карбонові кислоти Дикарбонові	$\text{R}-(\text{C}^*)\text{OON}$ $\text{R}-\text{COOH}$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	-ова (к-та) карбонова -діова к-та	Карбокси-
$-\text{SO}_3\text{H}$	Сульфонові к-ти	$\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ph}$	-сульфо- кислота	Сульфо-
$-\text{COOM}$	Солі карбонових к-т	$\text{R}-\text{COOM}$, де M - метал	Металкар- боксилат	Карбокси- лато-
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \\ \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \end{array}$	Ангідриди кислот	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \\ \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \end{array}$	Ангідрид (R-C)-к-ти	-
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \\ \text{OR}' \end{array}$	Естери (заст. складні ефіри)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{OR}' \end{array}$	R'-карбок- силат R'-R-C-оат	R'-окси- карбоніл-
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \\ \text{Hal} \end{array}$	Галогеноангідриди карбонових кислот	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{Hal} \end{array}$	(R)-карбо- нілгалоген- ід**	Галофор- мил-
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аміди карбонових кислот	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	R-карбоксамід; R-C(=O)-амід	Карбамоїл-
$-\text{CN}$	Нітрили	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	-нітрил	Ціано-
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	Альдегіди	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ R – Alk, цикло-Alk, Ph	-аль	Оксо- або карбоніл-
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	Кетони	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	-он	Оксо- або карбоніл-
$-\text{OH}$	Спирти (аліфатичні, аліциклічні) Ароматичні спирти	ROH , де R = аліфатичний R = Ph-CH₂- або Bz (бензил)	-ол	Гідрокси-
$-\text{OH}$ $-\text{SH}$	Феноли Тіофеноли	ROH , R= -C₆H₅ , Ph C₆H₅SH	-ол (фенол) (тіофенол)	Гідрокси- Тіо-
$-\text{SH}$	Тіоли, тіоспирти (заст. меркаптани)	RSH R = алкіл, алкеніл, алкініл, циклоалкіл	-тіол	Тіо- або меркапто-
$-\text{O}-$	Етери (раніше прості ефіри)	R-O-R' R = R' ; R ≠ R'	назва R + R' + «етер»	-

Продовження табл. 1.7.1.				
$-\text{O}-\text{OH}$	Гідроперокси	$\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	-гідропер- оксид	R-Гідропер- окси-
$-\text{O}-\text{O}-$	Перокси	$\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$	-пероксид	Перокси-
$-\text{NH}_2$	Аміни	$\text{R}-\text{NH}_2$	(R)-амін	Аміно-
$=\text{N}-\text{H}$	Іміни	$\text{R}-\text{CH}=\text{NH}$	-імін	Іміно-

*Якщо С карбонілу входить до головного С-С-скелета. ** (R-C)-ойлгалогенід.

1.8. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Виділення і синтез органічних речовин одразу, щоб виключити плутанину, вимагали надання їм власних назв. Так виникла перша номенклатура органічних сполук – тривіальна, або емпірична, в якій використовували для назви речовини назву джерела, з якого її одержано, напр., з тварин та продуктів їх життєдіяльності – мурашина, сечова, слизова кислоти, гуанін (від ісп. *guano* – екскременти, з гуано птахів); з однойменних рослин – лимонна, яблучна, валеріанова кислоти, індиго; з корисних копалин: нафти – нафтові кислоти, нафтени, з вугілля – кам'яновугільна смола, ґрунту (гумусу) – гумінові кислоти та ін. Деякі речовини називали за ім'ям першовідкривачів, напр., спирти Назарова, спирт Фаворського, каталізатор Фріделя-Крафтса, реактив Чугаєва, реактив Толленса, кетон Міхлера. Піровиноградна кислота отримала свою назву завдяки способу одержання – піролізу. Доходило до курйозів: барбітурову кислоту, похідні якої стали першими синтетичними препаратами зі снодійною, протисудомною і наркотичною дією, т. зв. барбітурати, її першовідкривач, німецький хімік А.І. фон Байєр, назвав за ім'ям своєї коханої Барбари. Тривіальні назви – бензол, толуол, ацетилен, ацетон та ін. – використовують і досі, вони є загальноприйнятими, а також як пам'ять про минуле хімічної науки.

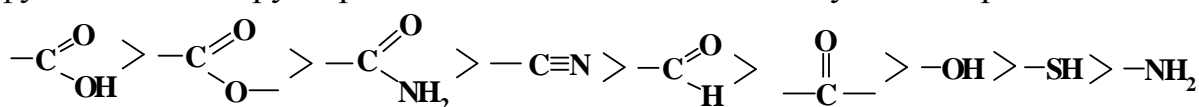
Розвиток науки вимагав системи, в якій назва сполуки будувалася б на певних правилах і логічних принципах. За всю історію органічної хімії було створено кілька номенклатур – раціональна (II половина XIX ст.), Женецька (1892 р.), Льежська (1930), систематична (з її різновидами – радикально-функціональною і замісною) номенклатура IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry – Міжнародний союз теоретичної та прикладної хімії), народженням якої був 1957 р.

Сучасною номенклатурою органічних сполук є замісна номенклатура IUPAC останньої редакції (1993 р.), яка дозволяє, з одного боку, застосування найпоширеніших емпіричних назв, які історично склалися, а з іншого – визначає назви органічних сполук за певними загальноприйнятими правилами, причому в Україні вона діє з урахуванням рекомендацій Української національної комісії з хімічної термінології та номенклатури (УНКоХіТерН). Цей тандем наближає назви хімічних елементів (Вуглець – Carbonium – назва за УНКоХіТерН Карбон) і органічних речовин (бензол – *benzen* – бензен) до латиниці або до назв певного класу (гліцерин – *глице-*

рол, де *-ол* – суфікс класу спиртів, що не віддзеркалюється в назві «гліцерин»), і в той же час створює україномовну своєрідність.

Основні принципи замісної номенклатури IUPAC:

1. Пошук і встановлення найдовшого С–С ланцюга сполуки.
2. Нумерація ланцюга відбувається в залежності від класу сполуки. У випадку ненасичених вуглеводнів початок нумерації визначає наявність подвійного або потрійного зв'язку, а для функціональних сполук – старшинство функціональної групи, саме від неї йде пошук найдовшого ланцюга, а інші молодші функціональні групи вказують у префіксі. У даному ряду функціональні групи розташовані за зменшенням ступеня старшинства:



3. В алканах нумерацію визначає положення замісників: той кінець ланцюга, до якого замісник розташований ближче, є початком нумерації ланцюга: $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3-\overset{2}{\text{C}}\text{H}(\text{Br})-\overset{3}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)-\overset{4}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{5}{\text{C}}\text{H}_3$ – 2-бromo-3-метилпентан. Якщо замісники на обох кінцях ланцюга алкану мають однакові номери, то початок нумерації визначається кількістю замісників на певному кінці ланцюга:



Як видно з останнього прикладу, кількість однакових замісників позначається помножуючим префіксом (підкреслено), у даному випадку *ди-* (*di-*) – два; взагалі використовують грецькі чисельники: *три-* – 3, *тетра-* – 4, *пента-* – 5, *гекса-* – 6, *гепта-* – 7, *окта-* – 8, *нона-* – 9, *дека-* – 10.

4. У назві між цифрою-локантом і буквою ставиться дефіс (рисочка), цифри перелічуються через кому, вся літерна частина назви пишеться разом.

5. Послідовність складання назви ненасиченої сполуки певного класу така:

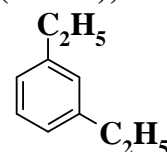
Префікс (містить локанти атомів С замісників, їх помножувачі та назви) + **корінь** (головний ланцюг) + **локант** найменшого з 2-х атомів С, між якими розташований кратний зв'язок + **суфікс** подвійних або потрійних зв'язків + **локант старшої функціональної групи** + **її суфікс** = **назва сполуки**.

В залежності від класу сполуки в назві вказується відповідний суфікс групи, *див.* табл. 1.7.1, напр., CH_3NH_2 – метанамін. Якщо сполука містить дві функціональні групи, то група, що уступає старшинство, вказується в префіксі: $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$ – 2-гідроксипропаналь або $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{OH}$ – 4-амінобутан-1-ол. **Увага:** місце локантів – **перед** префіксами і суфіксами.

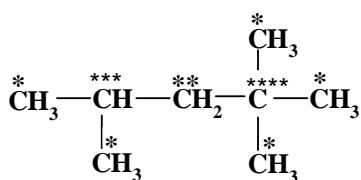
Замісники, що завжди вказуються **тільки у префіксі** – це всі галогени (F, Cl, Br, I), діазо- ($-\text{N}\equiv\text{N}$), азидо- ($-\text{N}_3$), азо- ($-\text{N}=\text{N}-$), нітрозо- ($-\text{N}=\text{O}$), нітро- ($-\text{NO}_2$), алкілокси- ($-\text{OR}$), алкілтію- ($-\text{SR}$)-групи.

Алкани мають суфікс – **-ан**; алкени – **-ен**, алкіни – **-ін**.

Ароматичні сполуки на основі бензену (бензолу) завжди в назві мають корінь «бензен», напр., 1,3-діетилбензен:

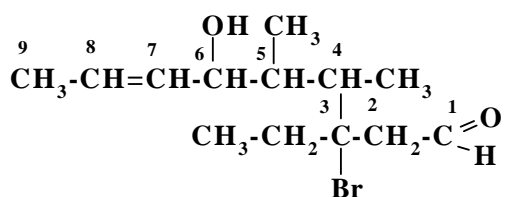


У С–С-ланцюзі атоми Карбону, сполучені з іншими С, мають власні назви:



первинні – це атоми С, що сполучені тільки з одним атомом С (помічено у формулі одною зірочкою *); *вторинні* – ті, що сполучені з двома атомами С (**); *третинні* – сполучаються з трьома С (***), *четвертинні* – з 4-ма атомами С (****).

Якщо сполука містить кілька радикалів, то вони перелічуються **за абеткою** з вказівкою локанта атома С, у якого знаходяться. Напр., складання назви за замісною номенклатурою ІUPAC: функціональна альдегідна група визначає початок нумерації (вона старше, ніж –ОН), пошук найдовшого ланцюга сполуки приводить до С–С-ланцюга з 9 атомами.



3, 4, 5, 6 – локанти атомів С, що містять замісники: бром, гідроксил, етил, метил, які перелічені за абеткою як префікси у назві; 7 – найменший локант атома С, у якого розташований подвійний зв'язок (між атомами С №7 і №8), а $7 < 8$, його вказують **перед** суфіксом (за правилами УНКоХіТерН).

Префікси з вказівкою локантів атомів С, біля яких є замісники, і назв цих замісників

3-бромо-6-гідрокси-3-етил-4,5-диметилнон-7-еналь

Префікс-помножувач

Корінь назви сполуки, найдовший ланцюг

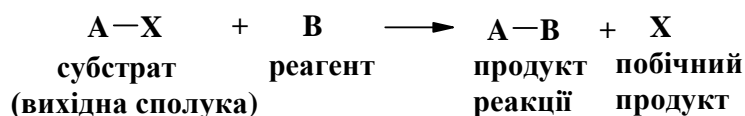
Суфікс сполук з подвійним зв'язком

Локант подвійного зв'язку

Суфікс класу альдегідів

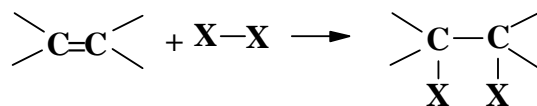
1.9. КЛАСИФІКАЦІЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ТА ЇХ МЕХАНІЗМІВ

Хімічна реакція органічних сполук характеризується певним механізмом, що виражається розривом зв'язків у вихідній реагуючій сполуці – т. зв. **субстраті**, який атакується **реагентом** – другим учасником реакції, із утворенням нових зв'язків, тобто **продукту** реакції:



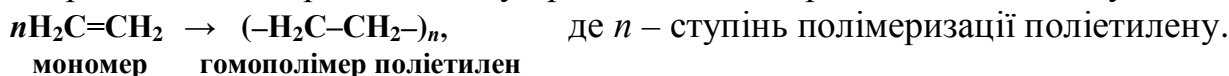
Характер перетворення зв'язків у субстраті дозволяє класифікувати реакції за наступними типами і відповідними механізмами:

I. Приєднання (від англ. *addition*, позначка *A* або *Ad*) – реакція субстрату і реагенту з утворенням тільки одного продукту; нагадує реакцію сполучення в неорганічній хімії, але зазвичай належить ненасиченим органічним сполукам за загальною схемою:

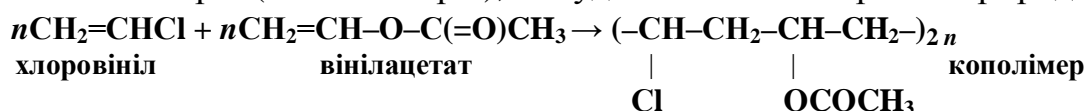


Різновидами реакцій приєднання до сполук з подвійним зв'язком є: **гідрування** – приєднання молекули водню; **гідратація** – приєднання молекули води; **гідрогалогенування** – приєднання молекули галогеноводню; **галогенування** – приєднання молекули галогену, що може уточнюватися в назві реакції як хлорування, бромовування і т. ін.).

Реакція приєднання включає такий різновид, як *полімеризацію* – приєднання великої кількості однакових ненасичених мономерів, продуктом якої є гомополімер – полімер, побудований з ланок однакової природи, наприклад, полімеризація етену приводить до одержання поліетилену:



У випадку різних мономерів відбувається кополімеризація з утворенням кополімерів (співполімерів), побудованих з ланок різної природи:

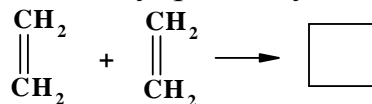


Різновидом кополімеризації є *реакція поліконденсації*.

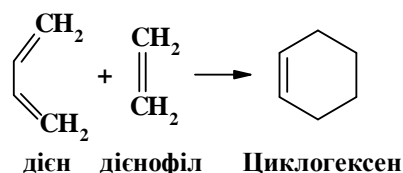
Поліконденсація – це *реакція полімеризації*, реагентами якої є мономер, що мають функціональні групи, взаємодія яких приводить до утворення, крім основного продукту реакції – полімеру, побічного низькомолекулярного продукту (напр., H_2O , галогеноводнів, амоніаку тощо):



Циклізація – теж різновид приєднання, що супроводжується замиканням циклу і має також такі *окремі випадки*, як взаємодія двох алкенів:

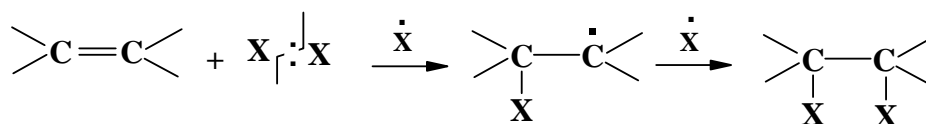


або дієну і алкену (дієнофілу), наприклад, реакція Дільса-Альдера:

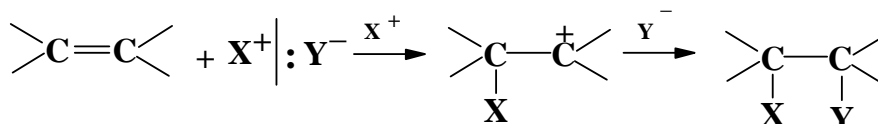


Механізм приєднання класифікують в залежності від природи реагенту та способу розриву зв'язку з утворенням атакуючої частинки електрофільної (X^+), нуклеофільної (X^-) або радикальної природи ($\dot{\text{X}}$, див. 1.5):

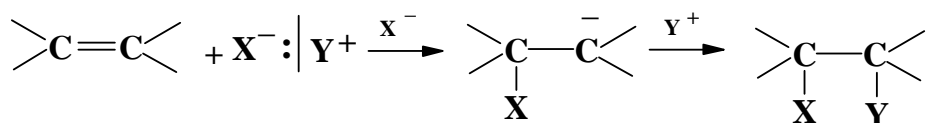
- Радикальний – A_R (гомолітичний розрив зв'язку в реагенті):



- Електрофільний – A_E (гетеролітичний розрив зв'язку в реагенті):



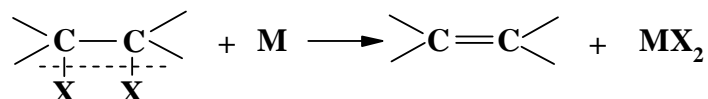
- Нуклеофільний – A_N (гетеролітичний розрив зв'язку в реагенті):



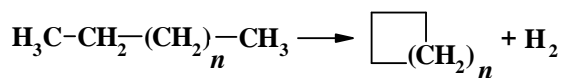
II. Заміщення (від англ. *substitution*, позначка S) – реакція заміщення у субстраті атомів Н або ін. на атоми або угруповання реагенту. Механізми заміщення поділяють у залежності від природи атакуючої частинки на:

- Радикальне заміщення – S_R : $\text{R-H} + \dot{\text{X}} \longrightarrow \text{R-X} + \dot{\text{H}}$
- Електрофільне заміщення – S_E : $\text{R-H} + \text{X}^+ \longrightarrow \text{R-X} + \text{H}^+$
- Нуклеофільне заміщення – S_N : $\text{R-X} + \text{Y}^- \longrightarrow \text{R-Y} + \text{X}^-$

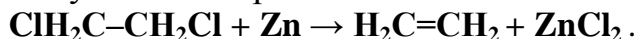
III. Елімінування, або **відщеплення** (від англ. *elimination*, позначка E) – це відщеплення від молекули субстрату двох **віцинальних** атомів (див.1.5) із утворенням подвійного зв'язку в молекулі продукту реакції:



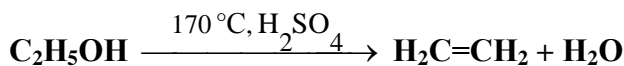
або відщеплення двох **кінцевих** атомів Гідрогену з наступною циклізацією молекули, до таких реакцій також застосовують назву **реакції циклізації**:



Характер елімінування – переважно йонний:

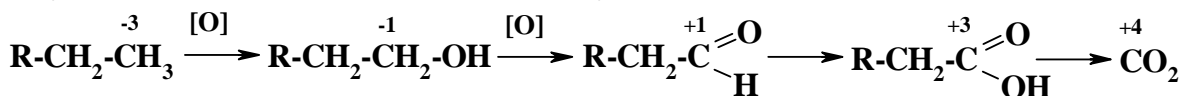


Реакція відщеплення води має власну назву – **дегідратація**, напр., відщеплення води від спиртів у присутності водовбирних речовин як каталізаторів процесу:

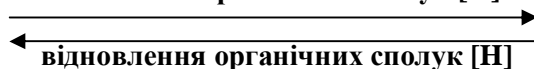


За аналогією: реакція відщеплення водню відома як **дегідрування**, а відщеплення галогеноводнів – **дегідрогалогенування**.

IV. Окиснення-відновлення – це реакції, в яких під дією реагенту-окисника (O_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 та ін.) збільшується ступінь окиснення атома Карбону в молекулі субстрату, що грає роль відновника, з утворенням продукту, що містить Оксиген. В залежності від глибини окиснення відбувається збільшення ступеня окиснення Карбону, що окиснюється, від -4 (у метані) або -3 (в ін. насичених вуглеводнях) до -1 , $+1$, $+3$, $+4$:



окиснення органічних сполук $[\text{O}]$

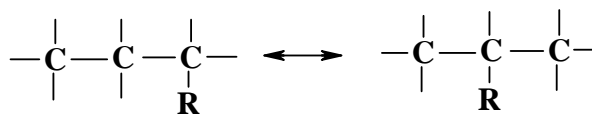


відновлення органічних сполук $[\text{H}]$

($\xleftarrow{[\text{H}]}$ – зворотна послідовність реакцій відновлення).

Реакція горіння як різновид реакції окиснення-відновлення є властивою майже всім органічним речовинам, її продуктами є CO_2 і H_2O .

V. Перегрупування, або ізомеризація – це внутрішньомолекулярна реакція переважно йонного механізму, що супроводжується зміною розташування замісника навколо атомів Карбону C–C-ланцюга органічної сполуки:



2. ОРГАНІЧНА РЕЧОВИНА: ГІПОТЕЗА ВИНИКНЕННЯ, БУДОВА, ІЗОМЕРІЯ

Речовину нашої Галактики, згідно зі сучасною гіпотезою «першопочаткового атома», створено в космічному просторі близько 15 млрд років тому з пустоти після вибуху надгустої маси, стиснутої в точку. Запропонував т. зв. «Big bang» – «Великий вибух», або як шуткують астрофізики «великий Бзиньць», бельгійський фізик Ж. Леметр у 1931 р. Наслідком теорії «Великого вибуху» є розширення Світу, або розбігання галактик.

Першовідкривачем явища розширення Всесвіту був американський астроном Е.П. Хаббл (1889–1953), який у 1920 р. виявив, що «спіральні» туманності – галактики, віддаляються одна від одної. Зараз фізиками С. Перлмуттером, А. Ріссом (обидва США) і австралійським астрономом Б. Шмідтом доведено, що розширення Всесвіту відбувається значно швидше, ніж прогнозував великий Хаббл. За фундаментальне відкриття всі вчені удостоєні Нобелівської премії з фізики у 2011 р.

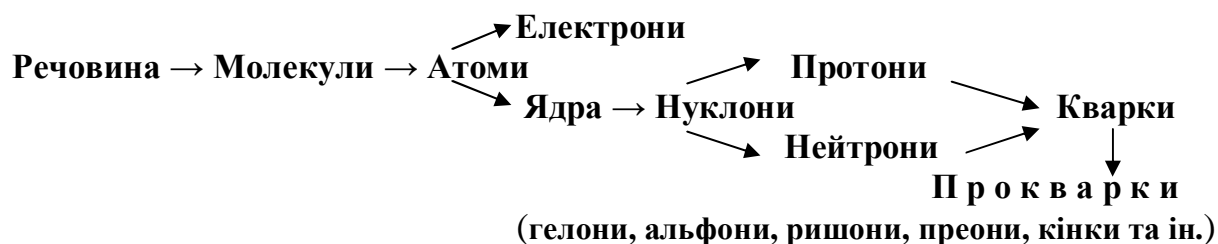
Саме «Великий вибух» став причиною утворення зірок, а наслідком їх виникнення є процеси ядерного синтезу всередині них, що пояснює випромінювання та світіння зірок.

Наприкінці життя зірок в результаті вибуху вивільнюється безліч частинок з енергією, достатньою для участі в ядерних реакціях з утворенням всіх елементів періодичної системи. Після синтезу найважчих ядер атомів деякі зірки (наднові) в залежності від типу вибухового процесу заповнюють ними міжзірковий простір. Спалах надгової зорі понад 5 млрд років тому надав матеріал для об'єктів Сонячної системи: космічний газ і пил досягли периферії нашої Галактики і, внаслідок самогравітації після згущення, утворили потужну дифузійну хмару з щільним ядром. Так виникло Сонце. Залишки космічної речовини за рахунок гравітаційних сил Сонця поступово злипалися з утворенням Землі та ін. планет. На Землі безліч ядер з відповідною електронною оболонкою в ще давні часи перетворилася в різні типи атомів через певні ядерні перетворення.

2.1. СУЧАСНА КОНЦЕПЦІЯ БУДОВИ РЕЧОВИНИ

Отже, найменшою частинкою речовини є молекула, що складається з атомів (зовсім не неподільних, хоча в перекладі з *гр. atomos – неподільний*), які характеризуються атомною масою (A), містять ядра і електрони; у свою чергу, ядра складаються з нуклонів – протонів (Z) і нейтронів ($A-Z$).

Складові речовини можна уявити за наступною схемою:



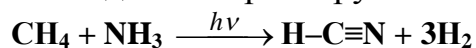
Встановлено, що нуклони – це теж не межа подільності, оскільки вони складаються з трьох кварків (гіпотетичних частинок) типів *u* (верх) і *d* (низ), які є носіями неповних зарядів (*z*): $z(u) = +2/3$ і $z(d) = -1/3$; склад протона – *uud* (сума зарядів +1), склад нейтрона *udd* (сума зарядів – 0).

Однак гіпотетично і кварки містять в собі ще менші елементарні частинки зі загальною назвою *прокварки*, напр., преони (від лат. *prae* – перед, *уперед* + *-on* – *-он* – суфікс елементарних частинок, тобто *предкварки*; термін введений у 1974 р. англійськими фізиками Д. Паті й А. Саламом) або ришони, маони, альфони, гаплони та ін. назви субкварків. Чи не нагадує Вам така організація Всесвіту рекламний трюк «2 в одному» або принцип російських матрьошок?

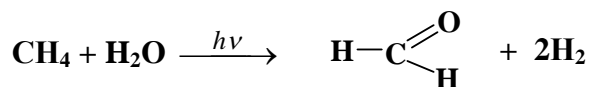
2.1.1. Виникнення органічної речовини у добіологічний період розвитку планети Земля

Але повернемося до часів нашої юної Землі, яка близько 5 млрд р. тому складалася з космічного пилу – металів, їх оксидів, карбідів, води у вигляді льоду, силіційових і сірчистих сполук й не мала атмосфери. Власна гравітація і величезний тиск створили на ній високотемпературні умови, поступовий розігрів поділив масу на ядро, мантію та кору. Леткі речовини під дією тепла сконцентрувалися на поверхні і утворили первинну атмосферу, яка містила метан CH_4 , амоніак NH_3 та пари води. Коли планета достатньо остигла, утворилася її гідросфера. Океанський простір і безжиттєві скелі під ультрафіолетовими променями безжалісного Сонця – з такого «ландшафту» починалася наша Земля.

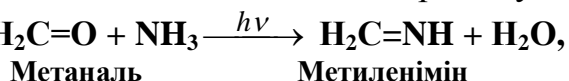
Під дією ультрафіолету в агресивній атмосфері почалися процеси з утворенням небезпечних, але початкових речовин – вихідних сполук, для майбутнього створення життя. Йдеться про отруйні газуваті речовини – ціаногідроген

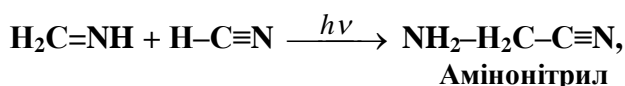


і метаналь:

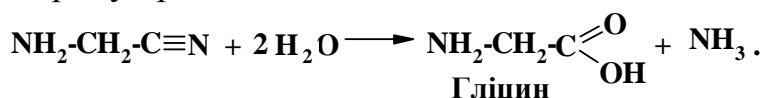


Ці синтези були першими сходинками до появи більш складних речовин – попередників майбутніх вихідних для одержання білків і нуклеїнових кислот – основних речовин життя. Ймовірний шлях виникнення амінокислот – цеглинок, з яких складаються пептиди і білки, пропонується за схемами тристадійного процесу:

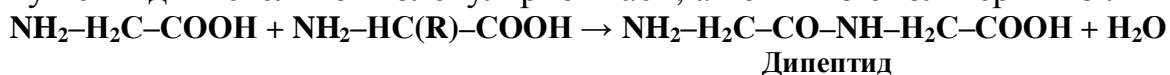




гідроліз амінонітрилу приводить до амінокислот:



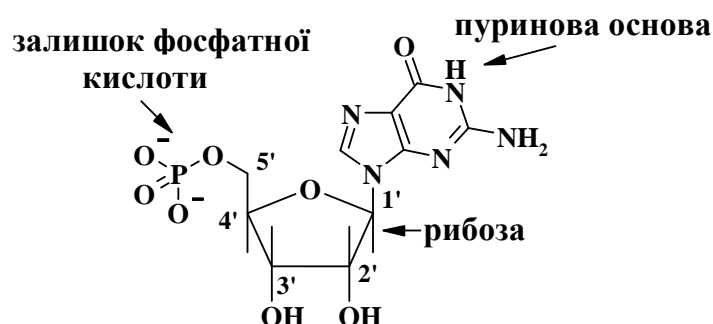
Серед найважливіших структурних 20 амінокислот білків організмів, кожна амінокислота відрізняється від гліцину різними замісниками в α -положенні. Поліконденсація амінокислот завершується синтезом спочатку пептидів невеликої молекулярної маси, а потім і біополімерів – білків:



У більш м'яких умовах можливий інший шлях реакції – полімеризація амінонітрилів з наступним гідролізом і утворенням діамінонітрилу з пептидним зв'язком $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ і, завдяки присутності двох функціональних груп, можливістю подальшого нарощування ланцюга.

Підтвердженнями загальнокосмічного походження амінокислот і їх самовільного виникнення є наступні факти: виявлення амінокислот в метеоритах (австралійський вчений К. Поннамперума, 1970) й їх лабораторний синтез зі суміші CH_4 , H_2O , H_2 , NH_3 під дією електричного розряду, що імітував природні блискавки (американський хімік С. Міллер, 1953).

Крім білків, першоосновою життя є нуклеїнові кислоти, саме вони керують синтезом білків у біосистемах. Мономерними ланками нуклеїнових кислот є **нуклеотиди**. Будова нуклеотиду включає три компоненти: 1) піримідинове або пуринове ядро; 2) залишок вуглеводу рибози в РНК і дезоксирибози в ДНК; 3) залишок фосфатної кислоти. (Двокомпонентна система – піримідин або пурин та залишок цукру – має назву **нуклеозид**.)



Гуанозин-5'-монофосфатна кислота (гуанілова)


Ще до виникнення життя утворення складових РНК і ДНК можна пояснити реакціями за участю HCN , NH_3 , H_2O із замиканням спочатку імідазольного кільця пурину, а потім піримідинового. А з метанолу й амоніаку через синтез гліколевого, а потім гліцеролового альдегідів і шляхом наступної взаємодії одержаних альдегідів утворюється спочатку ланцюгова, а потім кільцева молекула вуглеводу рибози або дезоксирибози (у останньої відсутня гідроксильна група у 2'-положенні кільцевої форми рибози).

Таким чином, ще в добіологічний період шляхом нескладних перетворень простих молекул у первинних умовах тих часів був цілком ймовірним синтез органічної речовини – амінокислот, пуринових або піримідинових основ, моноз, або простих цукрів. Це доведено лабораторними синтезами при створенні штучних умов, що існували на нашій планеті до зародження біосфери.

2.1.2. Агрегатний стан та ідентифікаційні характеристики органічної речовини

З 4-х агрегатних станів речовини: твердого, рідкого, газуватого, плазми (іноді додатково розглядають нейтронний стан), органічна речовина здатна існувати в усіх, крім стану плазми. Зараз до агрегатних станів речовини відносять ще т. зв. *квантовану рідину*, фізичний стан якої – проміжний між твердим і рідким, що являє собою текучу рідину з упорядкованою структурою. Можливо, її проявом є рідкі кристали, серед яких є численні органічні речовини. За різних фізичних умов багато органічних речовин існує в кількох агрегатних станах, напр., ацетатна кислота за умов $< 17\text{ }^{\circ}\text{C}$ – це тверда, схожа на лід речовина, звідси й назва – льодяна ацетатна кислота, а за кімнатних умов – це рідина з різким запахом і т. кип. $118\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Важливою характеристикою органічної речовини є відносна молекулярна маса, M_r – маса молекули, що виражається в дальтонах (Да), або атомних одиницях маси (а.о.м.) і дорівнює сумі атомних мас елементів – складових молекули. M_r визначають методом мас-спектрометрії. Але для певної органічної речовини вона не може бути ідентифікаційною характеристикою в останній інстанції, оскільки кілька різних речовин можуть мати однакову її величину, напр., 4 сполуки різних класів мають M_r 46 Да:

Диметилловий етер	$\text{CH}_3\text{--O--CH}_3$	Мурашина кислота	H--COOH
Етиловий спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Діоксиран	

Тому для ідентифікації органічної речовини використовують фізичні (т. топ., т. кип., показник заломлення та ін.) і спектральні характеристики УФ-, ІЧ-спектрів, а також спектри комбінаційного розсіювання та ПМР.

Склад будь-якої органічної речовини відповідає **брутто-формулі** (*від im. brutto – грубий*) – це хімічна формула, що віддзеркалює елементний кількісний склад сполуки, *напр.*, малеїнова кислота HOOC--CH=CH--COOH відповідає брутто-формулі $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Послідовність елементів при складанні брутто-формули ось така: вона починається з Карбону, слідом за ним йде Гідроген, а далі елементи розташовуються за абеткою з вказівкою кількості атомів в нижньому індексі: $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_k\text{P}_m\text{S}_n$. Брутто-формула гомологів органічних сполук відрізняється на гомологічну різницю CH_2 . Але й брутто-формула не може вичерпно характеризувати речовину, оскільки різні органічні речовини мають однакову брутто-формулу, напр., фумарова кислота відповідає такій самій брутто-формулі, як і малеїнова, *див.* 2.1.3.

Органічну сполуку з певними фізичними і хімічними властивостями може реально й остаточно характеризувати **тільки будова молекули** – розташування її атомів відносно один одного зі створенням різних конфігурацій – просторових структур. Так, чин., ми підійшли до ретельного розгляду найважливішої концепції органічної хімії – **ізомерії**. А що стосується встановлення будови молекули, то цю проблему вирішують разом декілька вищеперелічених методів спектроскопії і рентгеноструктурний аналіз.

2.1.3. Класифікація видів ізомерії

Історично відкриття явища ізомерії в 1823 р. належить німецьким хімікам Ю. Лібіху (1803–1873) і Ф. Велеру (1800–1882), які незалежно один від одного виявили існування аргентум ціанату ($\text{Ag-O-C}\equiv\text{N}$) і аргентум фульмінату (сіль «гримучої кислоти» $\text{Ag-O-N}\equiv\text{C}$) – солей однакового складу, але різних властивостей, внаслідок різної будови. До речі, існує ще один ізомер відповідного складу – аргентум ізоціанат Ag-N=C=O .

Всі види ізомерії можна класифікувати за схемою 2.1.1:

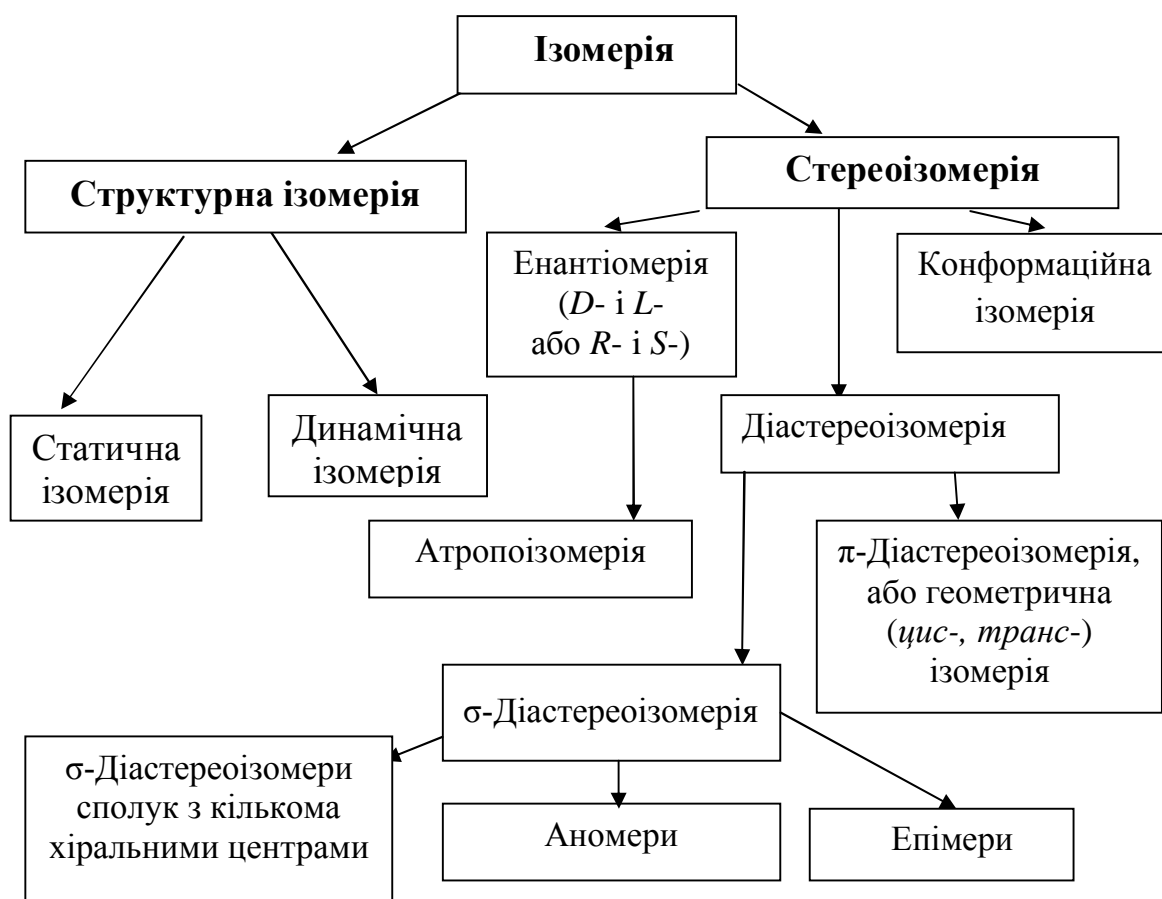


Схема 2.1.1. Види ізомерії органічних сполук

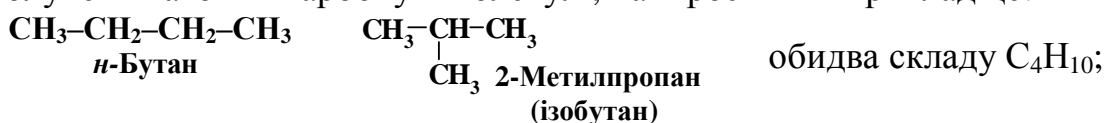
За сучасними поглядами серед органічних сполук розрізняють два основні види ізомерії: **структурну** і **стереοізомерію**.

А. Структурна ізомерія, в свою чергу, поділяється на I) *статичну* і II) *динамічну*.

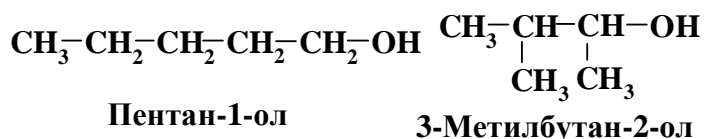
А. І. Статична структурна ізомерія пов'язана з можливостями молекули утворювати різноманітні структури, тобто різні послідовності сполучення атомів в молекулі, за яких кожна структура відповідає індивідуальній сполуці, а їх перехід одна в одну є неможливим. Структурні ізомери органічних речовин мають однакові брутто-формули, тобто однаковий якісний і кількісний склад, але різне розташування атомів у просторі – різну структуру молекул, і, як наслідок, різні фізичні та хімічні властивості.

Статична структурна ізомерія розглядає наступні варіанти видозмінення структури молекули:

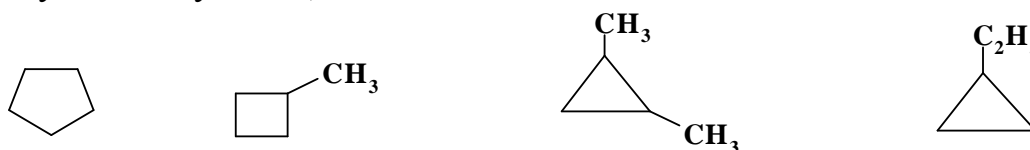
А. 1.1. Ізомерія незамкненого ланцюга С–С-зв'язків, тобто різна послідовність сполучення атомів Карбону в молекулі, найпростіший приклад це:



Структурні ізомери функціональних сполук, напр., спиртів формули $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$:

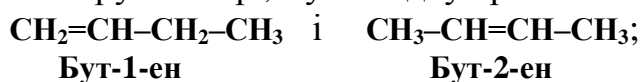


Для циклічних сполук додатково виникає структурна ізомерія циклу (всі сполуки складу C_5H_{10}):

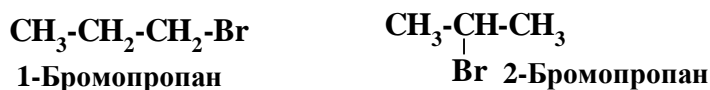


Циклопентан Метилциклобутан 1,2-Диметилциклопропан Етилциклопропан

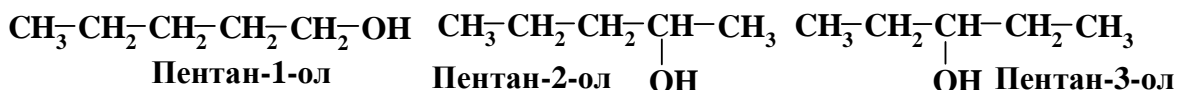
А. 1.2. Ізомерія положення подвійних або потрійних зв'язків, замісників або функціональних груп. Напр., • у випадку кратних зв'язків (для C_4H_8):



•• у випадку ізомерії положення замісників для $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$:



••• у випадку ізомерії положення функціональної групи для $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$:

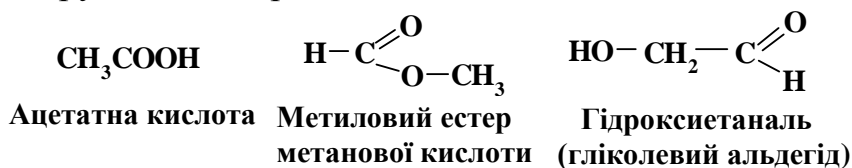


А. 1.3. Міжкласова ізомерія – відповідність одній і тій же брутто-формулі сполук різних класів, напр., міжкласові ізомери для брутто-формули C_3H_6 :

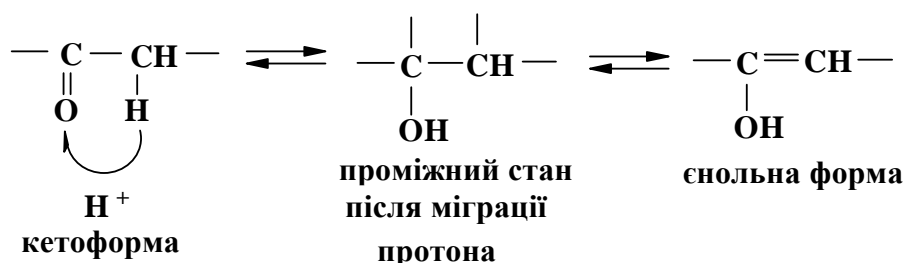


А. 1.4. Ізомерія функціональних груп – різновид ізомерії, коли в ізомерах з однаковою брутто-формулою можуть міститися різні функціональні групи, напр., для сполук брутто-формули $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ можливі структури з карбоксильною й естерною (складноефірною) групами, а також з двома функ-

ціональними групами – спиртовою і альдегідною:



А. 2. Динамічна ізомерія (від *гр. dynamis* – сила, у значенні рухливий, пов'язаний з дією сили і рухом), або **таутомерія** (від *гр. tautos* – той самий) – це структурна зміна молекули внаслідок швидкого й оборотного перенесення складових атомів, зазвичай в йонному стані, з утворенням нової молекули, причому взаємні перетворення двох ізомерів відбуваються у стані рівноваги. Серед багатьох видів динамічної ізомерії особливо поширеною є **кет-енольна таутомерія** як типова прототропна ізомерія з внутрішньомолекулярним переходом протона H^+ :



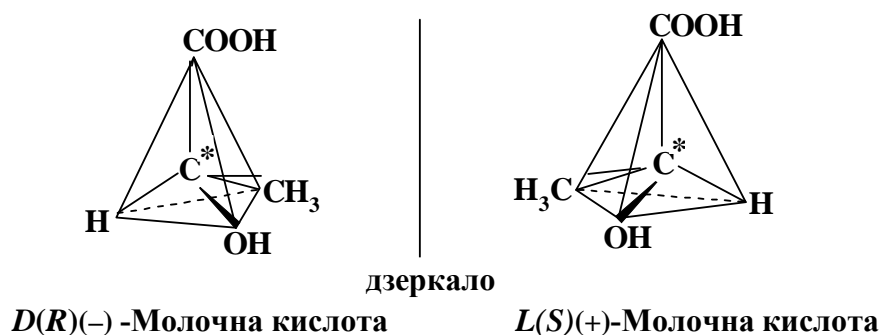
Б. Стереοізомерія (від *гр. stereos* – просторовий + *isos* – однаковий + *meros* – частка), або **просторова ізомерія** – явище існування сполук з однаковою брутто-формулою й однаковим порядком сполучення атомів, але їх різним розташуванням у просторі, тобто різною конфігурацією атомів або їх угруповань у молекулах ізомерів. Засновниками стереохімії були Ж.А. Ле Бель (1847–1930, Франція) і голландський хімік Я.Х. Вант-Гофф (1852–1911), які незалежно один від одного у 1874 р. сформулювали теорію просторового розташування атомів в молекулі з використанням тетраедричних моделей.

Стереοізомерію поділяють на **3 види**: *енантіοмерію*, *діастереοізомерію* і *конформаційну ізомерію*.

Б. 1. Енантіοмерія, або **оптична ізомерія** (від *гр. enantios* – протилежний + *méros* – частина) – вид стереοізомерії хімічних сполук, молекули яких за однакових брутто-формул і однакової послідовності зв'язків є асиметричними й дзеркальними відображеннями одна одної, тобто не суміщаються у просторі, мають 1 або кілька **хіральних** (застарілий термін «асиметричних») атомів Карбону з 4-а різними замісниками або типову хіральність (аксіальну, планарну, спіральну або топологічну, *див.* 1.5).

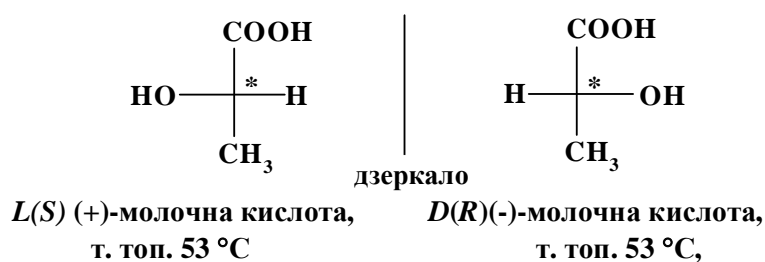
За фізичними і хімічними властивостями енантіοмери є абсолютно ідентичними, але єдине, що їх відрізняє – це здатність до обертання площини поляризованого світла на однаковий кут, але в протилежні боки (лівообертаючий ізомер – у лівий, позначка «–», правообертаючий – у правий бік, позначка «+»). Хіральний атом позначається зірочкою – C^* .

Класичним прикладом енантіомерії є молочна кислота у вигляді тетраедричних моделей:



Тетраедричні моделі енантіомерів молочної кислоти
(Зафарбований клиноподібний зв'язок направлений до читача, вперед;
незафарбований – від читача, назад)

Зручніше формули стереоізомерів зображати за допомогою проєкцій Е. Фішера (1891 р.), правила побудови яких передбачають написання головної функціональної групи зверху, головний ланцюг $\text{CH}_3\text{--C}^*\text{--COOH}$ розташовують вертикально з хіральним атомом C^* у центрі, у точці перетину горизонтальної і вертикальної ліній, а молодшу функціональну групу і Гідроген – на горизонтальній лінії, причому місцезнаходження Гідрогену (або функціональної групи OH) пов'язане з віднесенням енантіомерів до *D*- або *L*-рядів:



Еквімолярна суміш 2-х енантіомерів – рацемат (*r*) молочної кислоти, т. топ. 18 °С, (±)

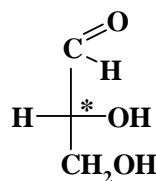
Проекційні формули Фішера енантіомерів молочної кислоти

Позначка *D*- (від лат. *dexter* – *правий*) належить енантіомеру, конфігурація якого у проєкції Фішера відповідає розташуванню атома Гідрогену ліворуч (або функціональної групи OH – праворуч); а позначка *L*- (від лат. *laevus* – *лівий*) – відповідає розташуванню атома Гідрогену праворуч, (або функціональної групи OH – ліворуч). Саме таке розташування у проєкціях Фішера належить антиподам гліцеролового альдегіду, який обрано відносним внутрішнім **еталоном** для співвіднесення оптичних ізомерів.

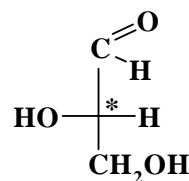
Незважаючи на довільність вибору еталону Е. Фішером, він виявився настільки обґрунтованим, що умовне розташування атомів й їх угруповань в енантіомерах відповідає їх дійсному розміщенню у просторі, що підтверджено сучасним рентгеноструктурним аналізом енантіомерів 2,3-дигідроксипропаналю (гліцеролового альдегіду). Обертання площини поляризованого світла визначають величиною питомого обертання, що познач-

чається $[\alpha]_D^{20}$, де α – кут відхилення площини поляризації, що визначається на поляриметрі за умов 20 °С відносно спектральної *D*-лінії жовтого натрієвого полум'я (λ 589,3 нм).

Суміш еквімолярних кількостей, енантіомерів утворює *рацемат* (\pm), (позначка *r*), який є оптично недіяльним і відрізняється за фізичними властивостями від енантіомерів, які його складають. Відмін-

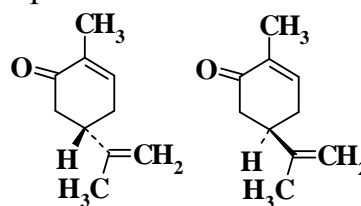


D(+)-2,3-Дигідрокси-пропаналь



L(-)-2,3-Дигідрокси-пропаналь

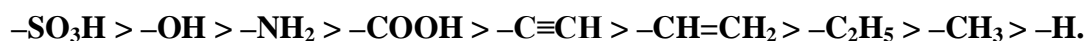
ність енантіомерів за оптичною активністю – напрямом (знаком) обертання поляризованого світла, також доповнюється фізіологічною дією на організм, напр., амінокислоти білків живих організмів переважно належать саме до *L*-ряду, а *D*-амінокислоти виявлені тільки в складі деяких антибіотиків і бактерій. Це свідчить про стереоселективність біосинтезу. Цікаво, що енантіомери відрізняються навіть за органолептичними властивостями, напр., (+)-карвон має запах кмину, а його (–)-антипод пахне м'ятою.



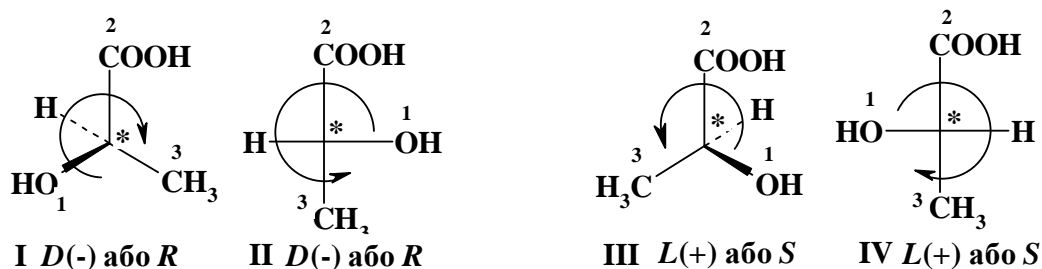
Енантіомери карвону

Увага! Напрям обертання (+ або –) не співвідносяться з *D*- і *L*-конфігураціями, див. приклади молочної кислоти і гліцеролового альдегіду.

Зараз розподіл за *D*-, *L*-символікою використовується тільки для гідроксикальдегідів, гідроксикислот, амінокислот і моносахаридів. Більш універсальною є сучасна *R*-, *S*-система. Відносно нову систему позначень для просторових ізомерів введено у 1956 р. спільно англійськими хіміками Р. Каном і К. Інгольдом, і швейцарським ученим В. Прелогом. Визначення абсолютної конфігурації молекули з віднесенням до *R*- (від лат. *rectus* – правий) або *S*- (від лат. *sinister* – лівий) конфігурації спирається на принцип пріоритетності замісників. Їх старшинство визначається за атомним номером першого з елементів, що входять до складу замісників, тобто в послідовності зменшення протонного числа (заст. атомного номера), а саме: $S > O > N > C$. Таким чином, старшинство замісників, сполучених з хіральною центром, зменшується в ряду:



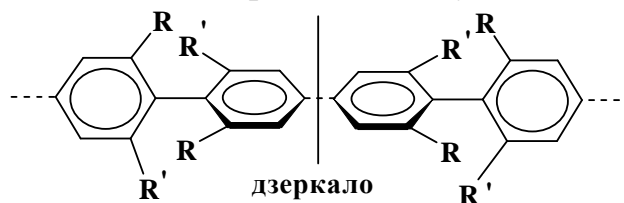
Для встановлення *R*- або *S*-конфігурації потрібно розташувати молекулу енантіомеру так, щоб дослідник дивився на хіральну вісь з наймолодшим замісником, зазвичай це C^*-H , де H розташований протилежно від дослідника у тетраедричних або клиновидних моделях молекул. Якщо замісники 1, 2, 3 зменшують старшинство за годинниковою стрілкою, то енантіомер має конфігурацію ***R***, у протилежному випадку – ***S***-конфігурацію. Встановимо абсолютну конфігурацію енантіомерів молочної кислоти у клиноподібних проекціях (I і III) і формулах Е. Фішера (II і IV):



Якщо встановлення абсолютної конфігурації відбувається з використанням проєкцій Фішера (II і IV), то після визначення замісників у порядку зменшення старшинства діє обернене правило: зменшення старшинства хіральних замісників за годинниковою стрілкою відносить енантіомер до S -конфігурації (IV), а проти годинникової – до R -конфігурації (II). При встановленні старшинства замісників у цьому випадку –H не враховують.

Знаки обертання $+$ або $-$, з одного боку, і позначки конфігурацій енантіомерів R -, S -, D - і L -, з іншого, **не корелюють** між собою: $D(R)$ -енантіомер може бути як правообертаючим ($+$), напр., 2,3-дигідроксипропаналь (гліцероловий альдегід), так й лівообертаючим ($-$), напр., молочна кислота.

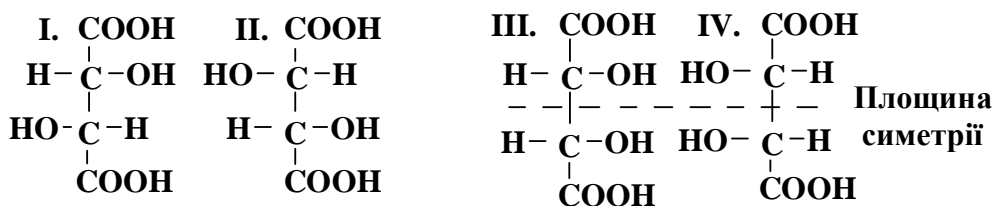
Б. 1.1. Атропоізомерія (повна назва *атропененантіоізомерія* від гр. *a* – негативна частинка + *tropos* – обертаю + *enantio* – протилежний + *isos* – однаковий + *meros* – частка) – різновид енантіомерії, коли оптична активність виникає у сполук з аксіальною хіральністю через неможливість вільного обертання навколо простого зв'язку. Тобто відсутність хіального атома C^* не обмежує причини появи оптичної ізомерії. У випадку 2,2',6,6'-заміщеного біфенілу, вісь хіральності якого помічено пунктиром, внаслідок неможливості обертання кілець з об'ємними замісниками довкола жорсткого зв'язку, що їх сполучає, виникають дві форми з перпендикулярними площинами бензенових кілець – атропоізомери, які не мають хіального атома C^* , але через аксіальну хіральність є оптично активними.



Б. 2. Діастереоізомерія (від гр. *diá* – крізь + *stereós* – просторовий + *isos* – однаковий + *meros* – частка) – один з видів стереоізомерії сполук з кількома (2 і більше) хіральними атомами Карбону. Це явище наявності в молекулах з мінімум двома хіральними атомами різних конфігурацій замісників біля одного хіального атома C і однакового їх розташування навколо іншого хіального атома C . Таке збільшення конфігурацій біля асиметричних центрів C приводить до збільшення кількості стереоізомерів.

Б. 2.1. Саме такий вид діастереоізомерії, що описаний, називається **σ -діастереоізомерією**. Загальна кількість стереоізомерів (N) відповідає математичній формулі: $N = 2^n$, де n – кількість хіральних атомів.

У випадку винної кислоти, де $n = 2$, можливі 4 наступні конфігурації замісників біля двох хіральних центрів ($2C^*$ і $3C^*$):



I *D*-(+) або *R,R*- і **II** *L*-(-) або *S,S*-винні
кислоти – *трео*-ізомери, т. топ. 170 °С

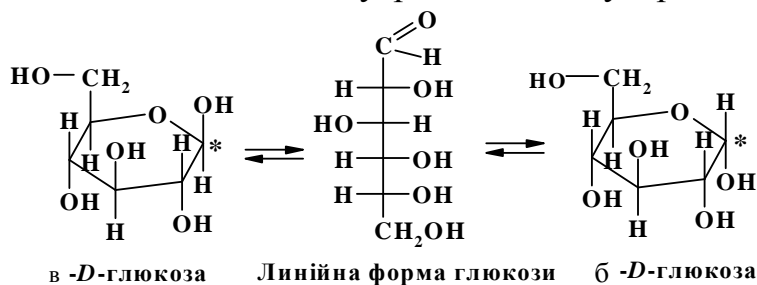
Мезо-Винна кислота,

III і **IV** – *еритро*-ізомери, (±), т. топ. 140 °С

Тоді **I** і **II** – енантіомери, які є по відношенню один до одного дзеркальними відображеннями та не мають площини або осі симетрії, їх інша назва ***трео*-ізомери**: біля хіральних атомів з одного боку розташовуються різні замісники. На відміну від них формули **III** і **IV** містять з одного боку біля хіральних атомів однакові замісники, їх назва – ***еритро*-ізомери**. Вони мають площину симетрії і не є енантіомерами, а є єдиною сполукою, яка не проявляє оптичної активності – це *мезо*-форма, позначка (±). Суміш енантіомерів **I** і **II** також є оптично неактивною, т. топ. 205 °С, і ця речовина – рацемат (*r*), має власну назву – виноградна кислота. Ізомери **I** і **III** та **II** і **III** або **I** і **IV** та **II** і **IV** є **σ-діастереоізомерами**, які відрізняються один від одного розташуванням замісників біля хіральних атомів, а також фізичними властивостями – т. топ., т. кип., розчинністю.

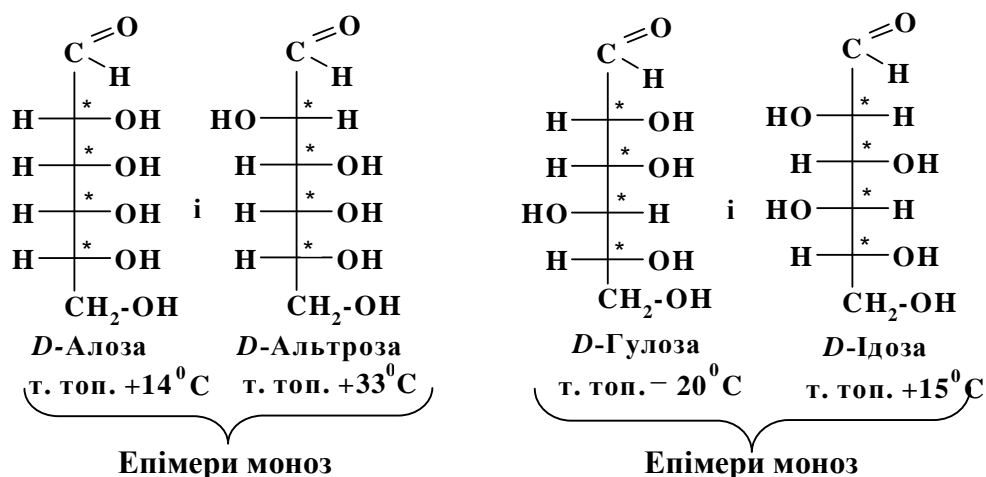
Різновидами безпосередньо σ-діастереоізомерів є **аномери** і **епімери**.

Б. 2.1.1. Аномери – діастереоізомери циклічних форм моноз (моносахаридів), що відрізняються тільки положенням глікозидного гідроксилу навколо т. зв. *аномерного* (напівацетального) атома Карбону (*) – додаткового хіального центра, який виникає внаслідок внутрішньомолекулярної циклізації монози лінійної форми. Розрізняють α- і β-форми аномерів (див. 8.3). В α-формі глікозидний гідроксил розташовується під площиною кільця, у β-формі – над площиною:



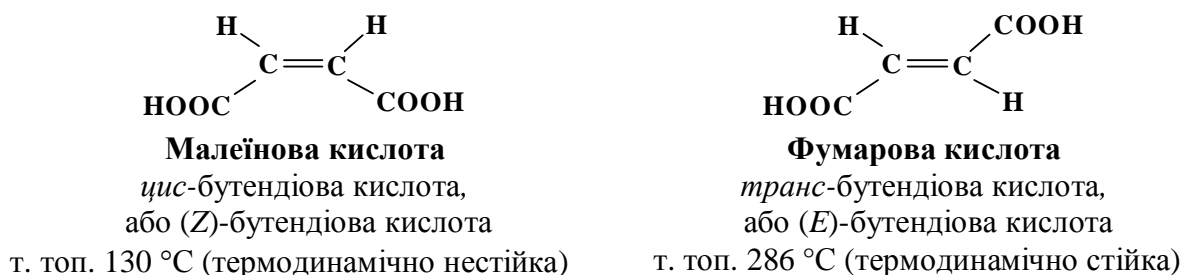
Важливість аномерних форм проявляється у таких природних феноменах як синтез крохмалю – тільки з α-аномерів глюкози, і клітковини – природного полімеру, ланки якого складаються тільки з β-аномерів, що забезпечує речовинам різні фізичні та ін. властивості.

Б. 2.1.2. У випадку сполук з кількістю хіральних атомів більше, ніж 2, а саме, моносахаридів у лінійній формі, за умови різної конфігурації навколо одного, частіше верхнього, сусіднього з альдегідною групою, хіального атома С*, спостерігається утворення **епімерів** – стереоізомерів, що можуть за певних умов взаємно переходити один в інший (*явище епімеризації*). *D*-алоза і *D*-альтроза або пара *D*-глюкоза і *D*-маноза, також *D*-гулоза і *D*-ідоза, та ін. альдоза, що відповідають однаковій брутто-формулі – це пари епімерів, що розрізняються, подібно всім ізомерам, властивостями:

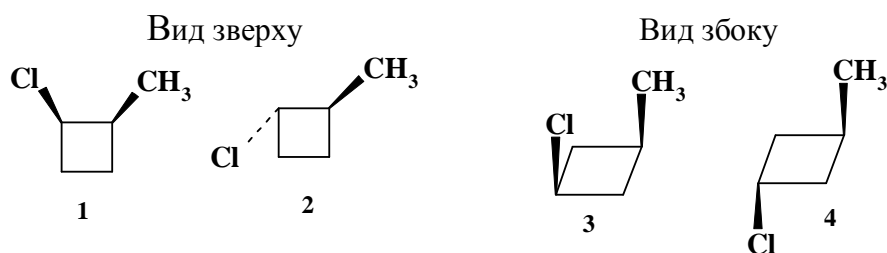


Б.2.2. Існує ще один вид стереоізомерії – **π -діастереоізомерія** – це **геометрична ізомерія**, або *цис*-, *транс*-ізомерія сполук з ізольованими подвійними зв'язками, а також сполук циклічної будови. *Цис*-, *транс*-ізомерія виникає через неможливість вільного обертання замісників навколо атомів Карбону, сполучених подвійним зв'язком або у циклоалканів, внаслідок жорсткого розміщення різних замісників над або під площиною циклу. *Цис*-, *транс*-ізомери відрізняються просторовим розташуванням замісників відносно площини подвійного зв'язку $>\text{C}=\text{C}<$, $-\text{N}=\text{N}-$ або циклу. Яскравим прикладом геометричних, або π -діастереоізомерів, є малеїнова і фумарова кислоти, тобто, відповідно, *цис*-ізомер із однаковими замісниками з одного боку відносно подвійного зв'язку і *транс*-ізомер – із тими ж замісниками, що розташовані по різні боки від подвійного зв'язку.

У ***E*-, *Z*-номенклатурі** позначка *E*- (від нім. *entgegen* – *напроти*) відноситься до геометричного π -діастереоізомеру, в якого старші замісники у атомів подвійного зв'язку знаходяться по різні боки від подвійного зв'язку і, навпаки, позначка *Z*- (від нім. *zusammen* – *разом*) належить геометричному π -діастереоізомеру, в якого старші замісники розташовані з одного боку від подвійного зв'язку, наприклад:

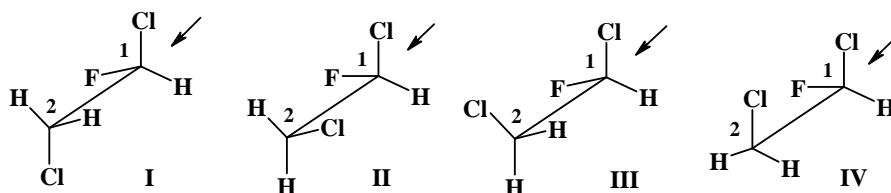


Позначки (*E*)- і (*Z*)- перед назвою пишуть курсивом у дужках, а *цис*- і *транс*- – без дужок. Старшинство замісників визначається протонним числом (заст. порядковим номером) атома угруповання, сполученого із подвійним зв'язком. Крім подвійного зв'язку, замісники π -діастереоізомерів можуть бути розташовані на одному боці або по різні боки від площини циклу, відп., *цис*- і *транс*-ізомери або (*Z*-) і (*E*-) ізомери циклоалканів:

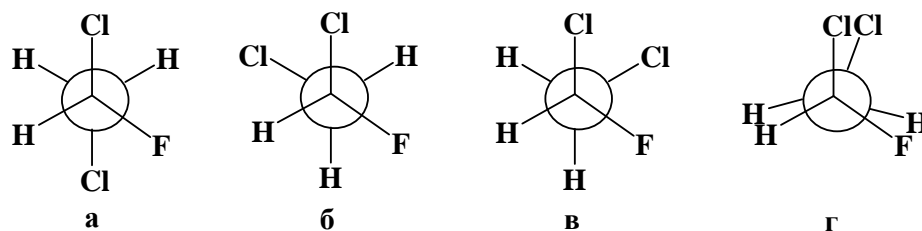


1 і 2 – *цис(Z)-* і *транс(E)-*1-метил-2-хлороциклобутан; 3 і 4 – *цис(Z)-* і *транс(E)-*1-метил-3-хлороциклобутан. Пояснення: клини (1, 2) позначають зв'язки, напрямом яких від площини паперу уперед до читача або у (3, 4) перпендикулярні площині циклу; звичайні лінії – σ -зв'язки, що лежать у площині паперу (для 1 – 4); пунктирні лінії (2) – це зв'язки циклу із замісником, який розташований під площиною циклу (паперу).

Б.3. Конформаційна (від лат. *conformatio* – форма, розташування), або **поворотна ізомерія** – вид стереоізомерії, що зумовлюється вільним обертанням атомів або атомних угруповань навколо простого σ -зв'язку, а також за рахунок вигинів зв'язків з короткочасною зміною форми молекули. Найбільш стійкі конфігурації називаються **конформерами**. Енергетично нерівноцінні конформації переходять одна в одну і знаходяться у динамічній рівновазі. Найчастіше для уявлення конформаційних ізомерів використовують перспективні формули типу «кóзел». Зображення загальмованих конформерів (I–III) і заслоненого, або затіненого, IV для 1-флуоро-1,2-дихлороетану мають такий вигляд (стрілкою відмічено напрям зору спостерігача):



У проєкційних умовних формулах, що запропоновані М. Ньюменом, молекула конформера розглядається з торця вздовж зв'язку С–С, при цьому, *напр.*, для C_2H_6 та його похідних, перший атом С позначається точкою, а другий – колом. Обертання навколо С–С зв'язку відбувається безперервно, і можливими є безліч конформаційних станів. Проєкційні формули Ньюмена загальмованих конформаційних ізомерів 1-флуоро-1,2-дихлороетану **а–в** і заслоненої конформації **г** є аналогами попередніх перспективних формул I–IV (аналогічні конформери утворюються й у етану):



Дуже цікавий феномен специфічної конформаційної ізомерії спостерігається у циклоалканів, *див.* 3.2.4.

3. АЛІФАТИЧНІ І АЛЦИКЛІЧНІ НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

До аліфатичних (від *гр. áleiphar* – олія, смола, жир) насичених вуглеводнів належать сполуки з відкритим ланцюгом – **алкани** і замкненим ланцюгом, що утворюють, в залежності від довжини ланцюга, різноманітні цикли – **циклоалкани**. В аліфатичних насичених вуглеводнях атоми Карбону між собою і з Гідроеном сполучені тільки простими σ -зв'язками.

3.1. АЛКАНИ

3.1.1. Загальна характеристика

Алкани, або **парафіни** (від *лат. parum affinis* – малоактивний, який не має спорідненості) – це сполуки гомологічного ряду метану з простими σ -зв'язками між C–C атомами ланцюга загальної формули C_nH_{2n+2} , що відрізняються один від одного на гомологічну різницю $-CH_2-$. Через лінійність ланцюгів їх також називають ациклічними, тобто нециклічними.

Надання назви «парафін» належить німецькому хіміку К. Райхенбаху (1786–1869), який у 1830 р. перегонкою букової смоли виділив суміш вищих вуглеводнів, але вважав, що це індивідуальна речовина. До середини XIX ст. стали відомі інші представники цього ряду вуглеводнів. У 1868 р. англійський вчений Х. Уетс запропонував об'єднати всі гомологи метану під загальною назвою «парафіни». Найновітніша назва класу – **карбани**.

Стан гібридизації атомів Карбону алканів – sp^3 . У метані з 4-х неспарених електронів атома C, що утворюються внаслідок збудження, один s - і 3 електрони на p -орбіталях беруть участь в утворенні 4-х гібридних орбіталей; їх вісі у просторі спрямовані до вершин тетраедра під кутом $109^\circ 28'$.

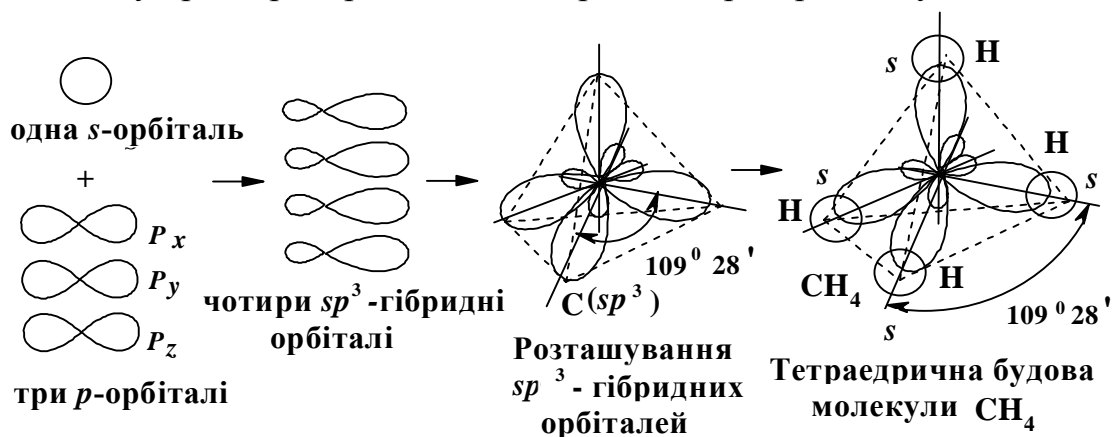
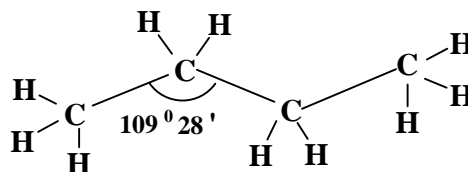


Схема 3.1.1. Утворення sp^3 -гібридних орбіталей і σ -зв'язків в метані

Просторова тетраедрична будова зберігається у всіх алканів гомологічного ряду, C–C-зв'язки утворюють між собою кут $109^\circ 28'$ і при $n \geq 2$ мають зигзагоподібну просторову форму, напр., для бутану:



Назви і формули гомологів ряду метану та їх радикалів, а також важливі фізичні властивості та кількість ізомерів представлені у табл. 3.1.1.

Таблиця 3.1.1. Гомологічний ряд алканів

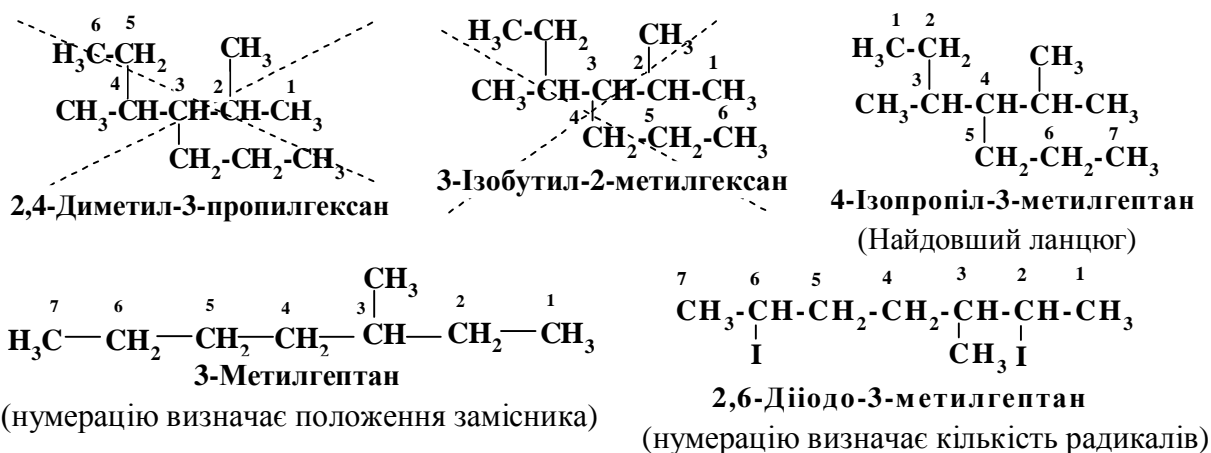
Назва	Формула	T _{кип.}	T _{топ.}	Назва і формула первинного радикала	Кількість ізомерів
Метан	CH ₄	-161,5	-184,0	Метил CH ₃ –	1
Етан	C ₂ H ₆	-88,3	-172,0	Етил C ₂ H ₅ –	1
Пропан	C ₃ H ₈	-42,2	-189,9	Пропіл C ₃ H ₇ –	1
Бутан	C ₄ H ₁₀	-0,5	-135,0	Бутил C ₄ H ₉ –	2
Пентан	C ₅ H ₁₂	36,2	-131,0	Пентил C ₅ H ₁₁ –	3
Гексан	C ₆ H ₁₄	69,0	-94,3	Гексил C ₆ H ₁₃ –	5
Гептан	C ₇ H ₁₆	98,4	-90,5	Гептил C ₇ H ₁₅ –	9
Октан	C ₈ H ₁₈	125,8	-56,5	Октил C ₈ H ₁₇ –	18
Нонан	C ₉ H ₂₀	150,8	-53,7	Ноніл C ₉ H ₁₉ –	35
Декан	C ₁₀ H ₂₂	174,0	-30...-32	Децил C ₁₀ H ₂₁ –	75
Ундекан	C ₁₁ H ₂₄	195,8	-26,5	Ундецил C ₁₁ H ₂₃ –	159
Додекан	C ₁₂ H ₂₆	214,5	-12,0	Додецил C ₁₂ H ₂₅ –	355
Тридекан	C ₁₃ H ₂₈	234,0	-6,2	Тридецил C ₁₃ H ₂₇ –	802
Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	252,5	5,5	Тетрадецил C ₁₄ H ₂₉ –	1858
Пентадекан	C ₁₅ H ₃₂	270,5	10,0	Пентадецил C ₁₅ H ₃₁ –	4347
Ейкозан	C ₂₀ H ₄₂	205,0 ¹	36,8	Ейкозил C ₂₀ H ₄₁ –	366319
Гектан	C ₁₀₀ H ₂₀₂	-	115,4	Гектил C ₁₀₀ H ₂₀₁ –	5,921·10 ⁴⁰

¹ при 15 мм рт. ст.

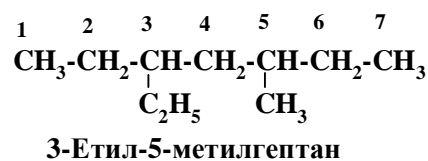
Залишок алкану, що утворюється після відокремлення від молекули атома Гідрогену, називають алкілом, або радикалом і позначають Alk або R–. Назва подібних первинних залишків утворюється шляхом заміни суфікса –ан алканів на –іл (ил), див. табл. 3.1.1. Серед вторинних радикалів, у яких суфікс –ан замінюється на –иліден або –іліден, радикал етану – етиліден >CH–CH₃, пропану – пропіліден >CH–CH₂–CH₃, для дво- і тривалентних радикалів метану зберігаються назви метилен >CH₂; і метин, відп.; ін. $\begin{array}{c} \text{>CH} \\ \text{мети́н} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{>C-CH}_3 \\ \text{ети́лідін} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{>C-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \text{пропі́лідін} \end{array}$ третинні мають суфікс –ілідин або –илідин. Як видно з таблиці 3.1.1, поява структурних ізомерів спостерігається вже з четвертого члена гомологічного ряду – з бутану. Їх число зі зростанням С–С-ланцюга сильно збільшується і сягає величезної кількості. Виникнення оптичних ізомерів починається з C₇H₁₆ (напишіть їх формули самостійно на прикладі 2.1.3.Б.1), а конформерів – з етану, див. 2.1.3.Б.3.

3.1.2. Номенклатура алканів

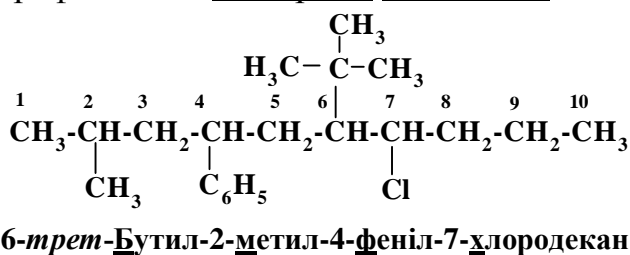
Для алканів зберігаються всі принципи складання назв замісничової номенклатури IUPAC (див. 1.8): пошук найдовшого ланцюга і правильна нумерація з того кінця, до якого ближче розгалуження. У випадку симетричних однакових замісників, алкан нумерують з того кінця структурної формули, де більше розгалужень. Назва алкана закінчується суфіксом –ан.



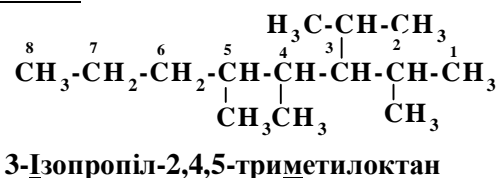
Якщо різні алкільні радикали знаходяться на однаковій відстані від кінців головного ланцюга, то вибір початку нумерації визначає радикал, назва якого перша за абеткою:



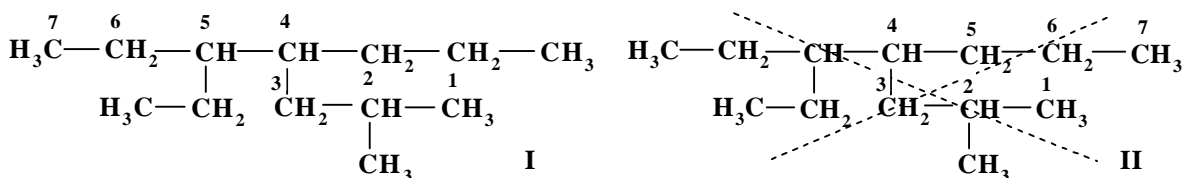
У назві алкана у префіксі замісники (радикали) перелічуються за абеткою їх назв, незважаючи на додаткові префікси *н-*, *втор-*, *трет-*, нео- (префікс **нео-** використовують для вуглеводню неопентану складу $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, тобто 3,3-диметилпропану, с. 60); префікси для ізомерних замісників **ізо-** і **нео-** пишуть разом, всі інші – через дефіс (рисочку) і *курсивом*. Номенклатура IUPAC рекомендує використовувати **правило найменших локантів**, тобто вибирати ланцюг таким **6-трет-Бутил-2-метил-4-феніл-7-хлородекан** чином, щоб локанти замісників були найменшими.



Якщо замісник називають з префіксом **ізо-**, тоді назва префікса включається до алфавітного перелічення замісників у назві сполуки, його пишемо разом, наприклад:

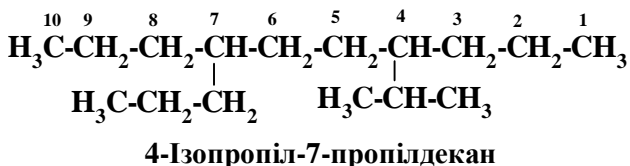


При однаковій довжині можливих головних ланцюгів обирають той, що містить більше розгалужень (тобто більше замісників), напр.:



5-етил-2-метил-4-н-пропілгептан (I), але не **4-(1-етилпропіл)-2-метилгептан (II)**: II відповідає неправильній нумерації через меншу кількість замісників (2 < 3).

При рівній кількості атомів Карбону в радикалах і симетричного їх розташування вибір початку нумерації ланцюга визначає більша розгалуженість радикала:



Якщо і радикал має складне розгалуження, то нумерацію (обведено колом) у такому громіздкому розгалуженому радикалі визначає той атом С радикала, який приєднується до головного ланцюга, а назву цього радикала в назві сполуки пишуть у дужках, всі замісники в назві сполуки перелічують з урахуванням префіксів за абеткою їх перших літер.

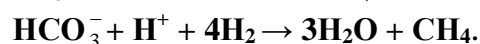
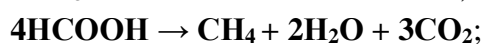
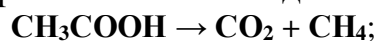


3.1.3. Знаходження в природі

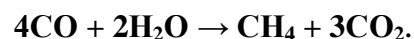
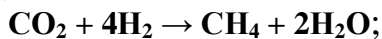
Джерела алканів – нафта, природний газ (це суміш 80–97 % CH_4 і його гомологів C_2 – C_4), торф, сланці, озокерит та рослинні й тваринні воски. Вміст в земній атмосфері CH_4 сягає $1,5 \cdot 10^{-4}$ % об. В атмосфері ін. планет Сонячної системи вміст метану і етану значно більший: на Урані близько 2 %, а на супутнику Сатурна Титані вміст рідкого метану в озерах становить 1,8 %, він бере участь у кругообігу у вигляді метанових дощів.

Метан утворюється при розкладанні рослинних і тваринних решток без доступу повітря у кам'яновугільних пластах рудників і шахт, у застояних водоймах і болотах, тому виникли й ін. його назви – рудниковий і болотний газ. Такі галузі народного господарства, як розведення худоби, вирощування рису, створення полів у тропічних джунглях і саванах, а також будь-яке спалювання біомаси, сприяють надходженню CH_4 в атмосферу.

Величезну роль в утворенні метану відіграє діяльність бактерій метаногенів – організмів групи археїв, діяльність яких спрямована на розкладання метанолу, ацетатної, мурашиної, карбонатної кислот до CH_4 :



Ці гетеротрофні форми бактерій, які також розвиваються за рахунок солей жирних кислот і нафти, метилтіолу, метиламінів, мешкають у кишківнику худоби, ціанобактеріальних матах карбонатних гідротерм, у прісних безкисневих еконішах. Їх використовують в спеціальних бродильних установках з перспективою масштабного одержання біопалива у майбутньому. Відома група автотрофних метаногенів, що поширені у підземних водах і відкладеннях мулів водойм, які здійснюють реакції:



Всі реакції відбуваються з виділенням енергії, найбільш енергоємними є перетворення CH_3OH і HCOOH , величини їх $\Delta G^\circ = -323$ і -281 кДж/моль, *відп.* Нагадаємо, що знак мінус ΔG° указує на самовільність їх перебігу.

Серед вищих алканів є БАР – феромони, напр., 2-метилгептадекан, та речовини-вологозберігачі, напр., унтриаконтан $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$, який є компонентом восків плодів і листя тропічних рослин, що тонкою плівкою вкривають їхню поверхню і протидіють випаровуванню вологи. Деякі види орхідей

приваблюють комах-запилювачів шляхом виділення алканових феромонів.

Феромони комах і деяких видів рослин – це природні речовини, які навіть у незначній кількості комахи здатні уловлювати і реагувати на них як на певну інформацію – керівництво до дії. Серед феромонів є статеві, або секс-атрактанти, сигнальні (тривоги і небезпеки), речовини-збуджувачі запилення, заманювання жертв, посилення харчової, рухливої, трудової активності. До речі, запах 2-метилгептадекану є привабливим феромоном самиць тигрового метелика; незначна кількість *n*-ундекану є здатною збирати комах деяких родин до зграї.

3.1.3.1. Нафта (тюрк. *neft*) – мінеральна рідка горюча оліїста на до-тик речовина, не розчинюється у воді, темно-бурого або чорного кольору зі слабкою флуоресценцією, легша за воду, $\rho = 0,79\text{--}0,97 \text{ кг/дм}^3$. Залягає в осадовій оболонці надр землі і океанського дна, т. зв. «кишенях»; використовується як паливо, а також як сировина для одержання низки цінних продуктів (гас, бензин, реактивне паливо, мазут та ін.).

За хімічним складом *нафта* – *складна суміш вуглеводнів* (98 %) різної молекулярної маси (від C_5 до C_{70}), головним чином – рідких вуглеводнів, в яких розчинені тверді і газуваті, зазвичай це:

- ❖ **насичені вуглеводні ряду метану** (алкани), лінійні або розгалужені;
- ❖ **циклоалкани** (нафтени) загальної формули $(CH_2)_n$;
- ❖ **ароматичні вуглеводні** – ненасичені циклічні сполуки ряду бензену, загальної формули C_nH_{2n-6} , а також у важкій нафті до 20 % смолистих і асфальтових речовин.

Крім того як домішки присутні:

- ❖ **алкени** – їх знаходження в незначній кількості відмічено у нафтах більшості родовищ, тобто відсотковий вміст дуже малий, виняток – родовища Канади, що містять суміш алкенів від C_6H_{12} до $C_{12}H_{26}$;
- ❖ **оксигеновмісні сполуки** – нафтеніві кислоти, феноли, асфальто-смолисті речовини;
- ❖ **сульфуровмісні сполуки** – гідрогеносульфур H_2S , тіоли (меркаптани) RSH , сульфіди, похідні тіофену;
- ❖ нітрогеновмісні гомологи гетероциклічних сполук (піридину, хіноліну);
- ❖ розчинені в нафті гази, вода і деякі мінеральні солі.

Елементний склад нафти: С – 80-85 %; Н – 10-14 %; S – 0,01–7 %; N – 0,01 %; О – 0–7%. Залежно від географічного розташування родовища нафта має різне співвідношення компонентів, її склад не може бути постійним. Найбільший вміст алканів у нафтах Кувейта, Грозненського (Росія), Техаського, Пенсільванського (США) родовищ; в Україні – це Бориславська нафта. Якщо переважає алкановий компонент, нафта має назву парафінова; ароматичний – ароматична (Урал, Росія); аліциклічний – циклопарафінова, або циклоалканова (Баку, Азербайджан; Каліфорнія, США); алкеновий – олефінова (Канада). Перша гіпотеза про органічне походження нафти належить німецькому вченому П.Ф. Генкелю (початок XVIII ст.).

3.1.3.2. Переробка нафти.

Переробкою нафти отримують цінні нафтопродукти, які, на жаль, також є дуже небезпечними для біосфери, як і сама нафта.

Первинна переробка нафти полягає в її перегонці. Перегонку здійснюють на нафтопереробних заводах після видалення при 40 °С попутних газів; газова фракція містить нормальні і розгалужені алкани C_1 – C_4 .

При перегонці нафти утворюються світлі нафтопродукти:

- ❖ *петролейний ефір*, або газолін (50–70 °С), що містить вуглеводні C_5 – C_7 ;
- ❖ *бензин* (70–120 °С) зі складом вуглеводнів C_6 – C_9 ;
- ❖ *лігроїн* (120–150 °С), що містить C_{10} – C_{11} ;
- ❖ *гас* (150–230 °С), складу C_{11} – C_{12} ;
- ❖ *газойль* (230–300 °С), що містить C_{13} – C_{17} ;
- ❖ *соляріві масла* (> 300 °С), C_{18} – C_{38} ;
- ❖ *мазут*, який переганяють під зниженим тиском для запобігання розкладання і виділяють *мастила – веретенне, машинне, циліндрове, вазелінове*. З мазуту деяких сортів і з мастил одержують *вазелін і парафін*.
- ❖ Залишок – *нафтовий пек*, або *гудрон*, використовують як асфальт.

Вторинна переробка нафти полягає у зміні структури вуглеводнів, що входять до складу нафти, це – **крекінг** різних видів, тобто розщеплення довгих молекул вуглеводнів на коротші, які є складовими бензину та ін. нафтопродуктів, *див.* 3.1.6.А.2.

3.1.3.3. Природний газ – суміш газуватих алканів C_1 – C_4 з домішками N_2 , Ar, He, H_2 , іноді містить CO_2 , H_2S і меркаптани. Склад природного газу залежить від родовищ, приблизне співвідношення його складових: 77–98 % CH_4 ; 0–4,4 % C_2H_6 ; 0–1,7 % C_3H_8 ; 0–0,8 % C_4H_{10} ; 1,4–12 % $N_2 + CO_2$.

3.1.4. Ізомерія алканів

Для алканів існує кілька видів ізомерії:

- **Структурна ізомерія**
 - а) C–C-ланцюга:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Пентан, або *n*-пентан

$CH_3-CH-CH_2-CH_3$
|
 CH_3
2-Метилбутан,
або ізопентан

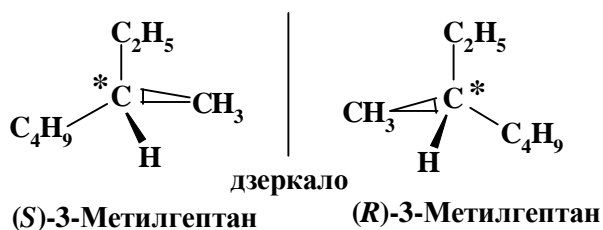
CH_3-C-CH_3
|
 CH_3
2,2-Диметилпропан, або неопентан
 - б) Ізомерія положення замісника:

$CH_3-CH_2-CH_2-Br$
1-Бромпропан

$CH_3-CH-CH_3$
|
Br
2-Бромпропан

- **Конформаційна ізомерія**, починаючи з етану, *див.* 1.5 та 2.1.3.Б.3.

• **Енантіомерія**, або **оптична ізомерія** для розгалужених алканів, можлива з гептану, тобто за умов $n_C \geq 7$. Виникає хіральний центр C^* із замісниками H, CH_3 , C_2H_5 , C_xH_{2x+1} , де $x \geq 3$.



3.1.5. Фізичні властивості

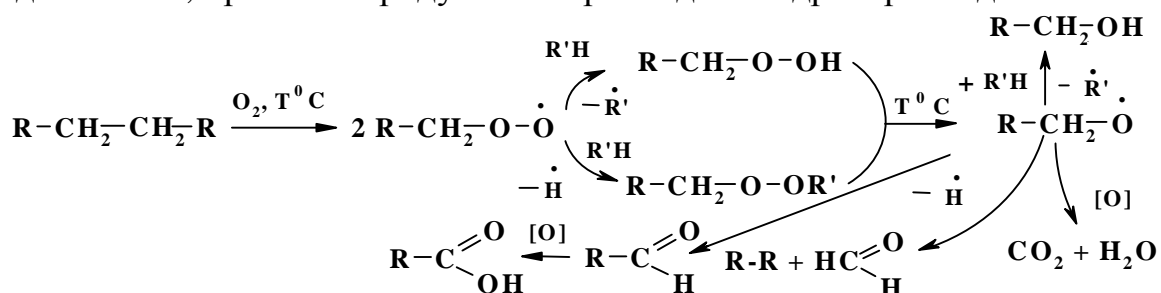
За нормальних умов ($t = 273\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 101,325\text{ кПа}$) агрегатний стан алканів зі збільшенням довжини ланцюга змінюється від газуватого $n = 1-4$ і рідкого $n = 5-14$ до твердого $n > 15$; при цьому зростають густина і в'язкість, температури кипіння і топлення, *див.* табл. 3.1.1; т. кип. і т. топ. нормальних (нерозгалужених) алканів вище, ніж їх розгалужених ізомерів. Алкани – це горючі, з високою теплотворною здатністю неполярні речовини, легші за воду, нерозчинні у воді, добре розчиняються у гідрофобних розчинниках за принципом «Подібне розчинюється у подібному». Частоти деформаційних і валентних коливань С–Н-зв'язків у ІЧ-спектрах *див.* у табл. форзаців книги. Для сигналів ПМР-спектрів характерне сильне поле.

3.1.6. Хімічні властивості

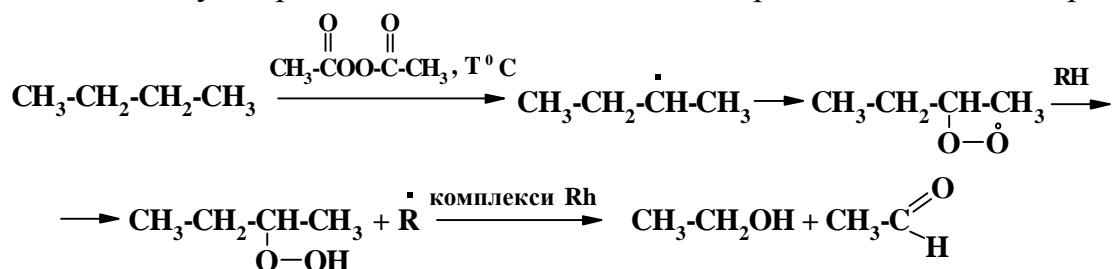
Серед органічних речовин алкани є найінертнішими сполуками, вони не реагують з кислотами, лугами, сильними окисниками, за що видатний російський хімік М.Д. Зелінський назвав їх «хімічними мерцями».

Характерними реакціями для них є **радикальне заміщення S_R** , крім того, за жорстких умов за рахунок розриву С–С-зв'язків алкани здатні перетерплювати термічний або каталітичний крекінг – **розщеплення**.

А. Реакції розщеплення. А.1. Реакції окиснення – це екзотермічні реакції часткового або повного розриву С–С-зв’язків алканів з утворенням різноманітних продуктів – інших алканів, спиртів, кетонів, альдегідів. Різновидом повного окиснення є **реакція горіння** з утворенням CO_2 і H_2O . Продуктом неповного згоряння є карбон(II) оксид (чадний газ) CO . Окиснення нижчих алканів часто проводять під тиском. Механізм окиснення – радикальний, проміжні продукти – пероксида та гідропероксида.



Зараз розроблено технології термічного окиснення алканів у промислових масштабах з використанням каталізаторів – солей або комплексів перехідних металів Mn(VI), Co(III), Rh(III), що дозволяє проводити процес при незначному нагріванні. Реакцію ініціюють пероксидні каталізatori.

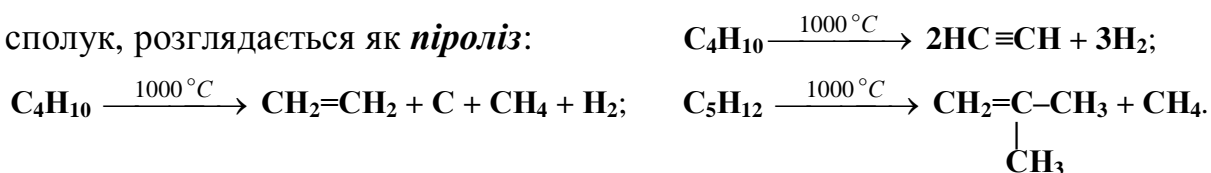


А.2. Крекінг – високотемпературна деструкція алканів з розривом їх довгих С–С-ланцюгів і утворенням продуктів дегідрування – алкенів й нових коротколанцюгових алканів, процес супроводжується ізомеризацією і циклізацією. Зі збільшенням довжини ланцюга його деструкція полегшується. Крекінг поділяється на **термічний**, що обумовлюється тільки високотемпературними умовами 540–550 °С і $p = 2\text{--}7$ МПа (відкриття російського технолога В.Г. Шухова (1853–1939), 1881 р.), і **каталітичний** – термічний процес (близько 450 °С) при атмосферному тиску із застосуванням каталізаторів, зазвичай алюмосилікатів або кислот Льюїса (BF_3 , AlCl_3).

Метою промислового крекінгу є підвищення виходу бензину з вищих фракцій нафти: $\text{C}_{16}\text{H}_{34} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{16} + \text{C}_8\text{H}_{18}$. Розгалужена його складова – ізооктан (2,2,4-триметилпентан) – це найкраще паливо для ДВЗ автомобілів.

А.2.1. Термічний крекінг алканів при нагріванні до 700–1000° з утворенням м'яких алкенів (етену, пропену), і етину (ацетилену), ароматичних

сполук, розглядається як *піроліз*:

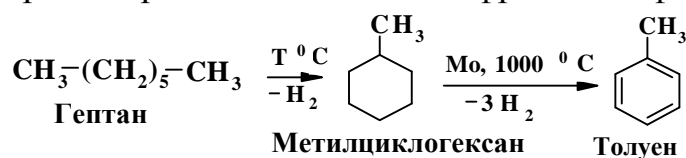


Промислового значення має реакція високотемпературного розкладання метану з утворенням простих речовин: $\text{CH}_4 \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \underset{\text{сажа}}{\text{C}} + 2\text{H}_2$,

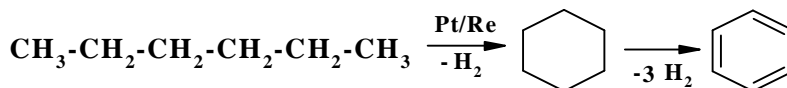
Проміжним продуктом реакції є етин C_2H_2 , але за жорстких умов процесу він швидко розкладається до С і H_2 . За термічних умов і використанні спеціальних технологічних улаштувань, що дозволяють відводити і охолоджувати ацетилен, тим самим зупинивши його розкладання, розроб-

лено його одержання з природного газу: $2\text{CH}_4 \xrightarrow{1500^\circ\text{C}} \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$.

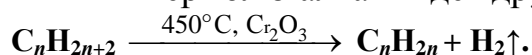
А.2.2. Риформінг – ефективне термічне розкладання важких фракцій нафти у присутності дегідруючих гетерогенних каталізаторів (Мо та ін.) з одержанням ароматичних продуктів:



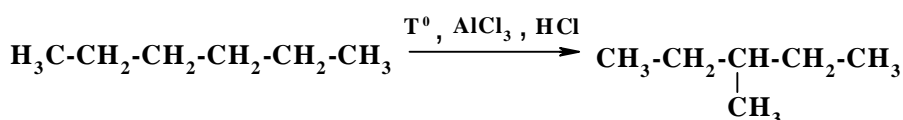
А.2.3. Різновид риформінгу з використанням платиноворенієвих каталізаторів має назву **платформінг**:



А.3. Дегідрування – реакція розщеплення зв'язків С–Н з відщепленням молекули водню. Каталітичний термоліз алканів дегідрує їх до ненасичених вуглеводнів:

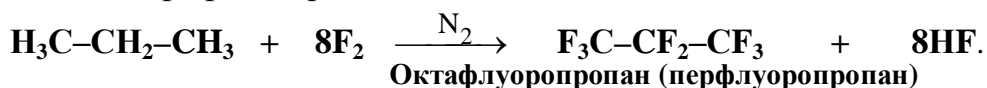


А.4. Ізомеризація – каталітична реакція утворення ізомерів при нагріванні у кислому середовищі з кислотами Льюїса:

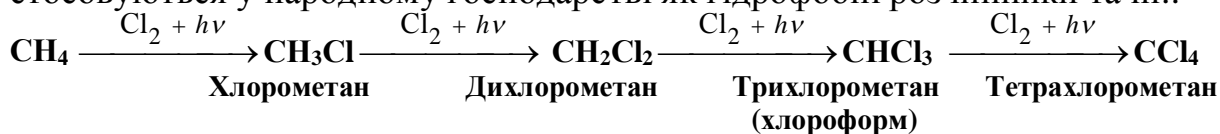


Б. Реакції заміщення. Б.1. Галогенування – реакція заміщення атомів Гідрогену в молекулах алканів на галогени, реакційна здатність яких зменшується в ряду: $F > Br > Cl > I$. Екзотермічна і вибухонебезпечна реакція флуорування не дозволяє одержати $H_3C-CH_3 + 3F_2 \rightarrow 2C + 6HF$ сажа флуоровмісні алкани:

Проведення реакції в умовах рідкого азоту призводить до моно- або поліфлуорованих продуктів (назви $H_3C-H + F_2 \xrightarrow{N_2} H_3C-F + HF$; повністю заміщених похідних вуглеводнів містять префікс *пер-*): Флуорометан

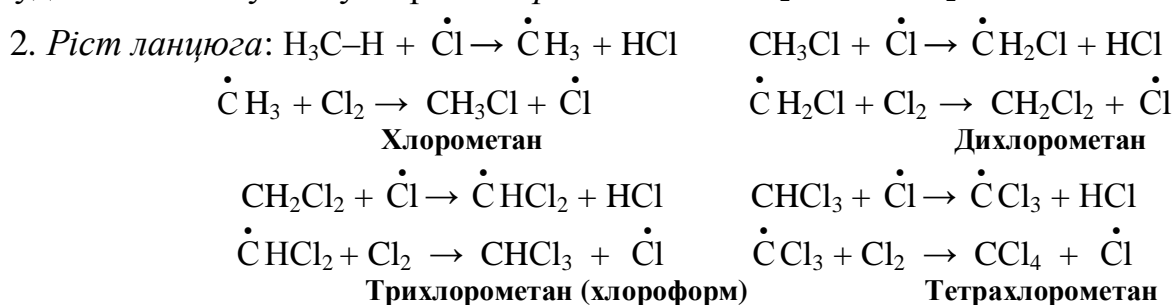


Хлоруванням одержують суміш корисних продуктів, що широко застосовуються у народному господарстві як гідрофобні розчинники та ін.:

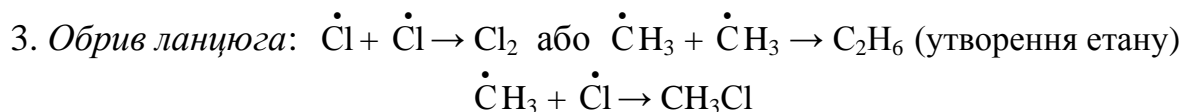


Склад хлороформу вперше встановив Ж.Б.А. Дюма; спираючись на ці дослідження, він сформував емпіричні правила заміщення H на Cl і назвав процес **реакцією металеписії** (1834 р.). Реакція є ступінчатою, її обов'язковими умовами є наявність світла або ініціювання дією пероксидів, азосполук, ін. радикалоутворювачів; механізм відноситься до радикального ланцюгового – з численним повторенням реакцій. Реакцій радикального заміщення відбуваються за наступними стадіями (М.М. Семенов, 1930 р.).

1. *Ініціювання реакції, або зародження ланцюга.* Радіоліз або фотоліз галогенів під дією УФ випромінювання через стадію збудження галогену (стан збудження позначається зірочкою, напр., Cl_2^*) і наступний *гомоліз* збудженої молекули з утворенням *радикалів*:



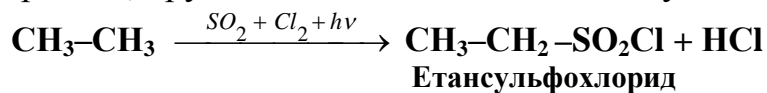
Такого роду взаємодії радикалів з молекулою з утворенням нових радикалів є **реакціями переносу радикальних властивостей**, що й сприяє росту ланцюга і утворенню суміші багатьох продуктів.



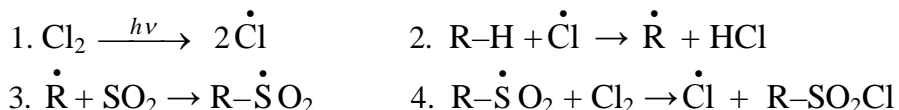
Подібні реакції взаємодії різних радикалів один з одним з утворенням молекулярних продуктів і втратою радикальних властивостей називаються **реакціями рекомбінації радикалів**.

Реакції *бромовання* й *іодування* потребують додаткової енергії і за швидкістю значно поступаються хлоруванню і флуоруванню. Для одержання іодопохідних частіше використовують **реакцію Фінкельштейна** (1910 р.) – обмін Хлору на Іод: $C_nH_{2n+1}Cl + NaI \xrightarrow{\text{ацетон}} C_nH_{2n+1}I + NaCl$.

Б.2. Сульfoxлорування – реакція Ріда, введення до алкану сульфоніхлоридної (сульfoxлоридної) групи $-SO_2Cl$ за допомогою газуватих реагентів суміші Cl_2 і сульфур(IV) діоксиду.



Вперше реакцію здійснили К. Рід і В. Хорн (Німеччина, 1936 р.). Механізм реакції – S_R (радикального заміщення), реакція відбувається за умов освітлення:

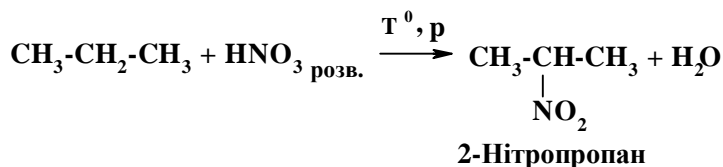


Мерзоль

Сульfoxлориди вищих алканів ($C_{12}-C_{18}$) – **мерзолі**, є дубильними речовинами і підлягають лужному гідролізу з утворенням солей відповідних сульfoxислот. Останні у вигляді солей одержали практичне застосування як миючі засоби, оскільки за структурою молекул – довгі гідрофобні «хвости» R і компактна гідрофільна сульfoxогрупа, належать до поверхнево-активних речовин (ПАР) і мають власну назву – **мерзоляти** (іноді в літературе зустрічається напис «мерсоляти»): $R-SO_2Cl + NaOH \rightarrow R-SO_2Na + NaCl + H_2O$.

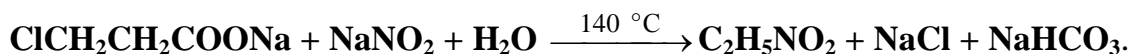
Мерзолят

Б.3. Нітрування – реакція введення нітрогрупи $-NO_2$ до молекул органічних сполук. Нітрування інертних алканів, жирно-ароматичних і аліциклічних вуглеводнів вперше здійснив російський хімік М.І. Коновалов (1888 р.) Щодо алканів, це було настільки несподіваним для хімічного товариства, що М.Д. Зелінський назвав цей процес «реакцією оживлення хімічних мерців». Механізм нітрування – радикальне заміщення, S_R ; умови реакції для нижчих алканів: 450 °C або нагрівання в запаяній ампулі до 150 °C; для вищих – 150 °C і підвищений



тиск, оскільки висока температура викликає крекінг молекули; реагент – розведена HNO_3 , її пари або NO_2 у стані димеру N_2O_4 ; вихід – невеликий.

Через сильні окиснювальні властивості HNO_3 нітрування супроводжується деструкцією $C-C$ -ланцюга з утворенням 1- і 2-нітропропану, нітроетану, нітрометану. Нітроетан вперше (1872 р.) одержав А.В.Г. Кольбе:



3.1.7. Методи одержання

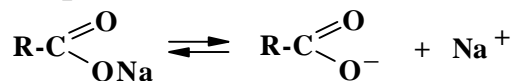
1. Промислові методи виділення індивідуальних алканів з природного газу або перегонкою і крекінгом нафти. Метан одержують сухою перегонкою торфу, деревини, кам'яного вугілля, сланців без доступу повітря.

2. Реакція Ш. Вюрца (1855 р.). Алкани одержують взаємодією галогеноалканів з металічним натрієм: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + 2\text{Na} + \text{BrC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}\uparrow + 2\text{NaBr}$.

3. Лабораторний метод одержання CH_4 і C_2H_6 сплавленням ацетатів або пропіонатів лужних металів з лугами, метод застосують і для ін. алканів:

$$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_4\uparrow + \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

4. Електроліз водних розчинів солей лужних металів карбонових кислот, відомий за ім'ям першовідкривача як **реакція А.В. Кольбе (1849).** Електролізу передуює дисоціація солі з утворенням алкілкарбокси-аніону:



Анод (+)

Катод (-)

1. Окиснення аніону: $\text{RCOO}^- - \bar{e} \rightarrow \text{RCO}\dot{\text{O}}$

Відновлення води:

2. Декарбоксилювання: $\text{RCO}\dot{\text{O}} \rightarrow \dot{\text{R}} + \text{CO}_2\uparrow$

$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$

3. Рекомбінація радикалів: $\dot{\text{R}} + \dot{\text{R}} \rightarrow \text{R}-\text{R}$.

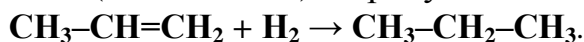
Міжелектродний простір:

Алкан

$\text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NaOH}$

Загальне рівняння процесу: $2\text{RCOONa} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}-\text{R} + 2\text{CO}_2\uparrow + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$

5. Відновлення (а) ненасичених вуглеводнів і (б) галогенопохідних алканів: а) реакція приєднання водню (відновлення) в присутності каталізаторів називається

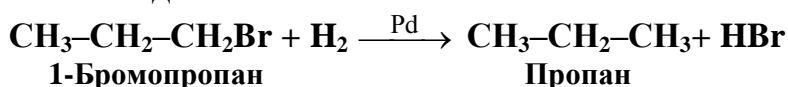


реакцією гідрування:

Пропен

Пропан

б) каталітичне відновлення галогеноалканів:



1-Бромпропан

Пропан

3.1.8. Екологічна небезпека забруднення алканами

Забруднення атмосфери. Газуваті алкани належать до *парникових газів*, вони ефективно поглинають ІЧ-випромінювання і є глобальними політантами довкілля. В порівнянні з CO_2 – головним винуватцем парникового ефекту, концентрація метану в повітрі зростає у 2 рази швидше, причому антропогенна складова забруднювача сягає 15 %. До того ж одна молекула метану поглинає ІЧ-радіації у спектральному діапазоні «вікна прозорості» у 25 разів більше, ніж молекула CO_2 . ще більшу питому абсорбцію мають фреони – газуваті хлорофлуоровуглеводні, що здатні за незначним збільшенням концентрації у повітрі викликати сильний термічний ефект. ГДК парафінів C_1-C_{10} (у перерахунку на Карбон) 300 мг/м^3 .

Дія карбон(IV) оксиду (вуглекислого газу). CO_2 – природна складова атмосферного повітря (0,05 % за масою). Утворення CO_2 відбувається при диханні тварин і людей повному згорянні деревини, вугілля, нафти, нафтопродуктів (при роботі двигунів літаків, ДВЗ автотранспорту), а також через вибухи метану в шахтах з викидом на поверхню продуктів згорання і природні катаклізми (виверження вулканів, лісові пожежі). Підвищення вмісту CO_2 небезпечне для планети у глобальному масштабі. Перші думки про

парниковий ефект належать французькому фізику Жозефу Фур'є (1827), а їх розвиток – шведському хіміку С.А. Арреніусу (1896).

Підвищення температури приземної тропосфери виникає через здатність CO_2 (а також CH_4 і навіть H_2O) затримувати ІЧ–випромінювання спектра сонячного світла, яке «утеплює» поверхню планети. Підняття температури до $4,5\text{ }^\circ\text{C}$, що прогнозується на 2050 р., здатне викликати танення льодовиків і підйом рівня Світового Океану, затоплення цивілізованих територій, зміни клімату, тобто всесвітню загрозу людству. Безпосередньо вміст до 4-5 % CO_2 у повітрі викликає подразнення слизових оболонок дихальних шляхів, очей, підвищення тиску крові, шум у вухах, головну біль.

Дія карбон(II) оксиду (чадного газу). Природні джерела CO – гірські породи, особливо кам'яне вугілля. Утворення високотоксичного чадного газу CO на Землі відбувається при неповному згорянні алканів природного походження та ін. органічних речовин: $2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Космічну природу CO доводить його вміст в атмосфері Сонця, комет, метеоритів. При незначному вмісті CO в атмосферному повітрі ($0,2\text{ млн}^{-1}$, тобто 0,2 частин на млн за об'ємом), його антропогенний викид (викидні гази ДВЗ, продукти згоряння різного роду палива, тютюновий дим) становить $3,5 \cdot 10^8$ т/рік з перебуванням у приземному шарі до 3-х років. Отруйна дія CO пояснюється утворенням міцного комплексу з порфіриною складовою гемоглобіну крові – карбоксигемоглобіну, і витісненням O_2 з нормального дихального процесу, що призводить до кисневого голодування організму, ураження ЦНС, смерті від ядухи. ГДК_{сд} (CO) 3 мг/м^3 . Навіть при вмісті 10^3 млн^{-1} токсичність CO проявляється втратою свідомості через 1 годину і смертю через 4 години.

Забруднення навколишнього середовища нафтою. Будучи безцінною сировиною для хімічної, полімерної, нафтопереробної і паливної промисловості, необхідною для сучасного транспорту, більш того – лікувальним препаратом (знаменита нафталанова нафта), нафта є небезпечним політантом довкілля. Щорічно у води Світового Океану надходить до 15 млн т нафти. Забруднення водойм нафтою веде до загибелі риб і птахів, збідненню флори і фауни, знижує вміст розчиненого кисню і рН води, змінює газовий і температурний режим водойм через утворення поверхневої плівки, призводить до накопичення токсичних нафтових кислот. Встановлено токсичний і, деякою мірою, наркотичний вплив нафти на організм, ураження серцевосудинної та нервової систем людини, а також канцерогенний ефект конденсованих вуглеводнів типу бенз[а]пірену.

ГДК нафти у воді – $0,3\text{ мг/дм}^3$, багатосірчистої – $0,1\text{ мг/дм}^3$; для вод рибогосподарського використання – $0,05\text{ мг/дм}^3$; ГДК нафтових кислот – $0,3\text{ мг/дм}^3$; нафтопродуктів – $0,1\text{--}0,3\text{ мг/дм}^3$.

Нафтопродукти перебувають в природних водах у різних міграційних формах: розчиненій, емульгованій, сорбованій на твердих частинках завислих речовин і донних відкладеннях, у вигляді плівки на поверхні.

В результаті міграції нафти відбувається перерозподіл між основними формами міграції і зменшення її вмісту в плівці в результаті випаровування, хімічного, біохімічного, а також мікробіологічного окиснення. За сучасними даними нафтові вуглеводні становлять 120–26600 мкг/дм³ (річки Московської області) і 1080–2070 мкг/дм³ (води Дніпра, м. Херсон).

Самоочищення водойм від нафтового забруднення. Відомо більш як 200 видів бактерій і грибів, які з різною швидкістю і вибірковістю утилізують вуглеводні, окиснюючи їх у процесі метаболізму до CO₂ і H₂O. Із частиною забруднюючих воду нафтопродуктів океан справляється самостійно за рахунок процесів самоочищення: випаровування, емульгування, розчинення, седиментації, утворення нафтоагрегатів, окиснення під дією УФ променів або каталізаторів, напр., Ванадію; однак це потребує тривалого часу і неминучих жертв – мешканців водойм. Плівка бензину повністю випаровується з поверхні водойми впродовж 6 год; половина об'єму сирої нафти – впродовж трьох тижнів; нафта розчиняється і осаджується на завислих часточках, переміщується з бульбашками повітря у воді, а також руйнується під впливом зовнішніх чинників і бактерій, швидкість бактеріальної деградації значно вище швидкості хімічного руйнування.

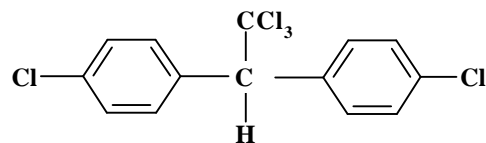
Забруднення галогенопохідними алканами. Фреони-11 і -12 складу CFCl₃ і CF₂Cl₂, фреон-133 (CF₃–CH₂Cl), 1,1,2,2-тетрафлуоро-1,2-дихлоретан CF₂Cl–CF₂Cl, 1,1,1-трихлоретан CH₃CCl₃ та інші є винятково антропогенні домішки в атмосфері. Вони використовуються як холодоагенти у холодильниках і кондиціонерах, розчинники, розпилювачі дезодорантів. При попаданні в атмосферу (до 2 млн т на рік, при часі перебування в атмосфері від 55 до 120 років) вони сягають озонового шару і руйнують молекули озону, через що виникають озонові діри. Виникає ситуація незахищеності Землі від руйнуючої дії сонячного ультрафіолету та космічної радіації. Процес руйнування озону фреонами відображається рівняннями:



Серед галогенопохідних алканів забруднюючими агентами, що потрапляють у довкілля, можуть бути розчинники CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄ і засоби захисту рослин, серед яких особливо небезпечними є 2,2-ди(*n*-хлорофеніл)-1,1,1-трихлоретан (ДДТ) і бромометан CH₃Br. Бромометан – це інсектицид (дія проти комах), фунгіцид (проти грибів) і родентицид (проти гризунів: ховрахів, тушканчиків); він діє на обмін речовин і центральну нервову систему (ЦНС) ссавців, окиснює ферменти, цистеїн, пептид глутатіон.

У свій час ДДТ відіграв значну роль як інсектицид у боротьбі проти епідемії малярії (переносники комарі), тифу (переносники воші) і сонної хвороби (муха цеце). Синтез ДДТ здійснив у 1873 р. австрійський хімік О. Цейдлер. Уперше його високу токсичність проти комах встановив швейцарський хімік П.Г. Мюллер (1899–1965) у 1939 р. Однак разом з ефективністю дії препарат має дуже високу *персистентність* – стійкість

до деградації і розкладання в умовах довкілля, що і було причиною його накопичення в небезпечних концентраціях у продуктах. ДДТ добре розчинюється в жирах, тому швидко проникає в організм навіть



ДДТ (аббревіатура назви за раціональною номенклатурою 4,4'-дихлородифенілтрихлорометилметан)

крізь шкіру, кількісно сорбується глинами, накопичується у перегній хвойних лісів і у восковій речовині глиці. Відкладення в мембранах нервових клітин з порушенням транспорту йонів робить ДДТ високотоксичною контактною отрутою для ссавців і людини.

Сучасні дані свідчать, що вміст галогеновуглеводнів у водних об'єктах Росії й України збільшується. За даними 1998 р. їх рівень відповідав 0,1–48 мкг/дм³ (річки Московської області), 2,3–645 мкг/дм³ (Каховське водосховище), 40–60 мкг/дм³ (Дніпро, у районі м. Херсон).

3.2. ЦИКЛОАЛКАНИ – АЛІФАТИЧНІ ЗАМКНЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

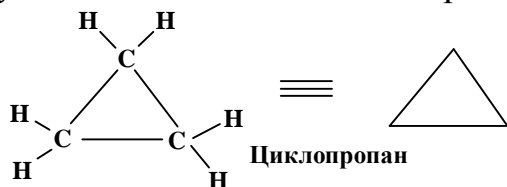
3.2.1. Загальна характеристика

Назву аліфатичних карбоциклічних сполук «циклоалкани» засновано від *гр. kyklos* – коло + *алкани*. Це насичені вуглеводні замкненої будови з різною кількістю атомів С у циклі, сполучених простими σ -зв'язками С–С. Інші назви – циклопарафіни, або аліциклічні (аліфатичні циклічні) вуглеводні, циклани, поліметилени, а також нафтени.

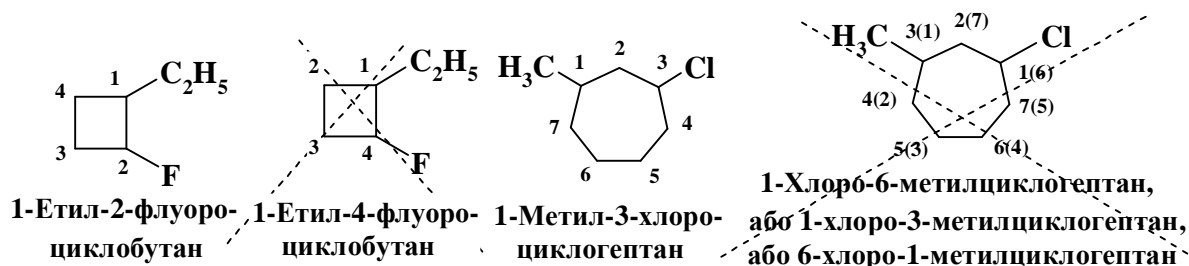
Загальна формула циклоалканів – $(\text{CH}_2)_n$, $n \geq 3$, напр., циклопропан ($n = 3$), циклобутан ($n = 4$), циклогептан ($n = 7$). Гібридизація атомних орбіталей С – sp^3 . Через різну стійкість циклів їхні хімічні властивості дуже відрізняються, тому навіть при наявності загальної формули і гомологічної різниці $-\text{CH}_2-$ відносити їх до гомологічного ряду можна тільки умовно.

3.2.2. Номенклатура циклоалканів

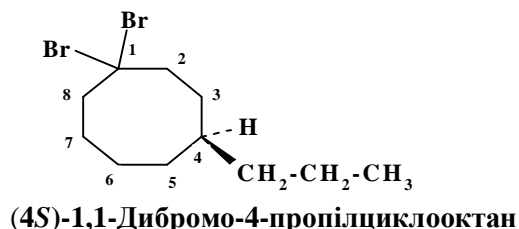
Назви моноциклоалканів утворюються від відповідних алканів з додаванням префікса *цикло-*. Для спрощення прийнято зображати циклоалкани у вигляді геометричних фігур, тобто трикутника, квадрата, п'яти-, шести-, семикутників, розуміючи, що в їхніх кутах розташований атом С, сполучений з двома атомами Гідрогену, тобто угруповання – $>\text{CH}_2$.



Наявність замісників у циклі визначає нумерацію циклу безпосередньо від атома С, що має замісник; наявність кількох замісників вимагає застосування правила найменших локантів, а нумерація і перелічення замісників у назві сполуки відповідає їх послідовності за абеткою:

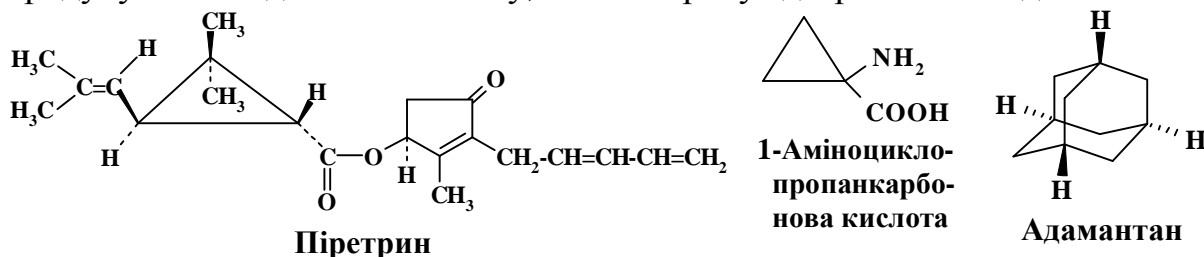


Просторове розташування замісників у циклоалканах з хіральним атомом С вказується в назві оптично активного циклоалкану за *R,S*-системою, напр.:

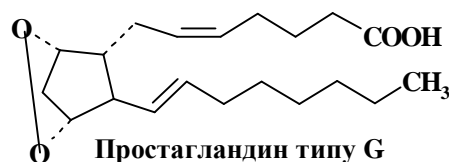


3.2.3. Знаходження в природі

Циклоалкани мають різноманітне природне походження. Першовідкривачем циклоалканів у нафті у 1883 р. був російський хімік В.В. Марковников (1837–1904), який дав їм назву «нафтени». Циклопропан є складовою природних інсектицидів контактної дії – піретринів, а також гербіцидів (напр., 1-аміноциклопропанкарбонова кислота), дія яких базується у продукуванні ендогенного етену, який скорочує дозрівання плодів.



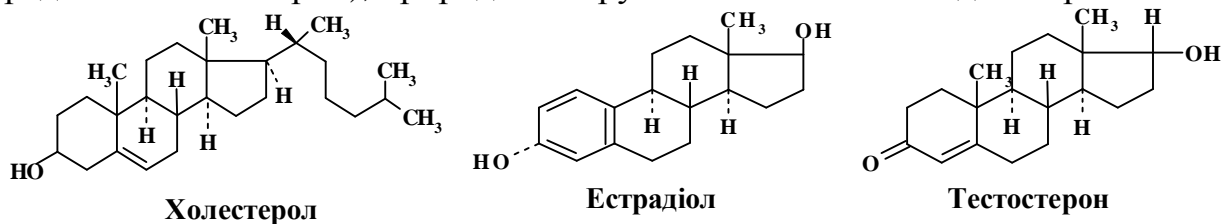
Циклобутан входить до складу анемоніну, що містить отруйна рослина анемона; циклопентан є складовою простагландинів – біорегуляторів ліпідної природи. Останні належать до короточасних клітинних надгормонів, що регулюють багато функцій організму, є різносторонніми ФАР, впливають на активність ферментів, знайдені в усіх тканинах ссавців, акул, морських безхребетних, коралових поліпів. Цікаво, що вони не накопичуються в органах, а синтезуються організмом у різних органах і тканинах як відгук на біологічний подразник.



Адамантан, знайдений у моравській нафті, має карбоновий скелет подібний до структурної одиниці алмазу, містить три конденсованих циклогексанових кільця в конформації крісла, які розташовані в трьох площинах; має високу симетрію, дуже високі т. топ. і густину. Синтез адамантану вперше (1941) здійснено швейцарським хіміком В. Прелогом (1906–1998).

Циклогексанові і циклогексенові структури містяться в багатьох ефірних оліях, скипидарі, антибіотиках (стрептоміцин), вітамінах А, D і Q, терпенах (ментол, камфора, лімонен), а конденсовані циклогексани і цик-

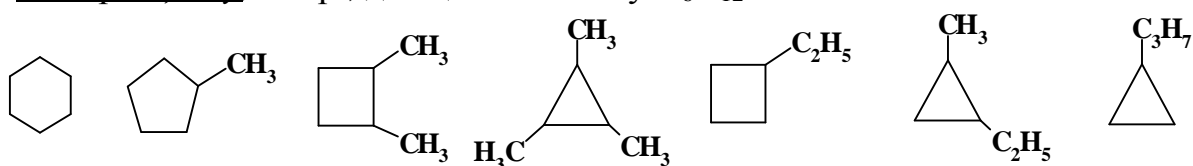
лопентани – у структурах стероїдних алкалоїдів, сапонінів, жовчних кислот, холестеролу (*заст.* холестерину), жіночих і чоловічих гормонів (естрадіол та тестостерон), природних отрут і токсинів земноводних і риб.



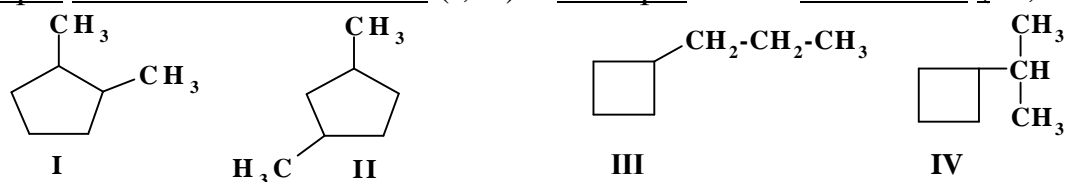
3.2.4. Ізомерія

З основних видів ізомерії для циклоалканів можливі всі види, а саме:

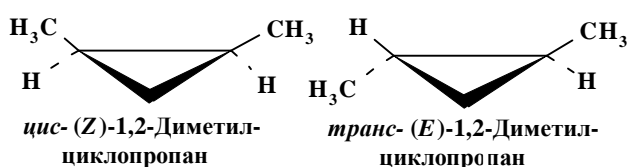
- ізомерія циклу, напр., для циклогексану C_6H_{12} :



- ізомерія положення замісників (I, II) й ізомерія самих замісників (III, IV):



- геометрична (цис-, транс-):

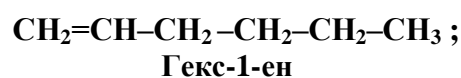
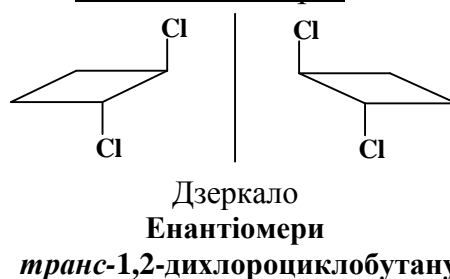


Геометричні ізомери 1,2-диметилциклопропану

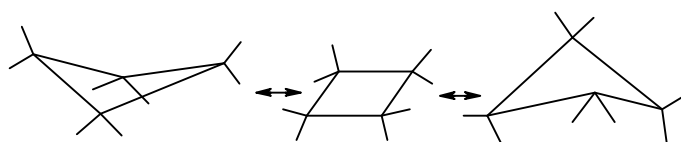
- міжкласова ізомерія – замкнена (циклічна) або лінійна ненасичена структура:



- оптична ізомерія:



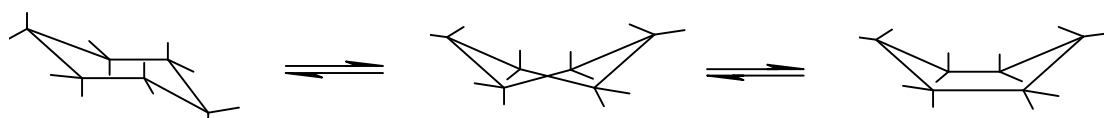
- конформаційна ізомерія. У циклоалканів тільки циклопропан має плоску будову, вже циклобутан існує у вигляді викривлених конформерів:



- у циклопентану кілька конформацій у формі конверта:



- для циклогексану відомі конформації крісла, твіст і ванни, або човна. Найбільш стабільною є конформація крісла.

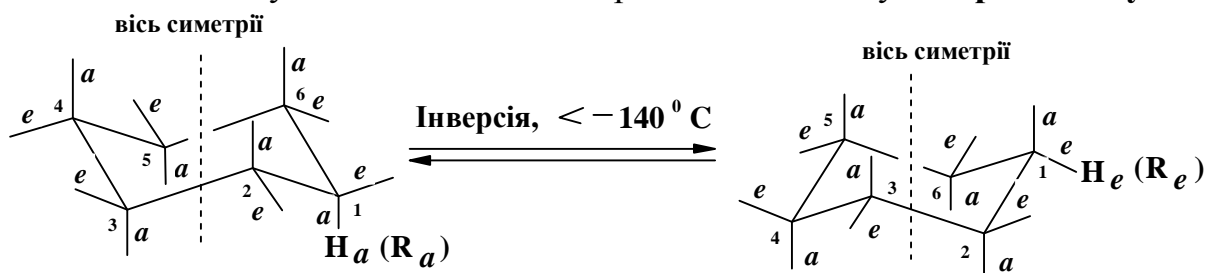


Крісло

Твіст (викривлена ванна)

Ванна, або човен

Конформації циклогексану представлено у порядку зниження стабільності, енергетично найвигіднішою є конформація крісла. З 12 атомів Гідрогену в конформації крісла містяться 2 види. Шість атомів Н розташовані над і під площиною кільця в аксіальному положенні (позначка a , H_a), зв'язки С–Н паралельні один одному і осі симетрії, що перпендикулярна площині розташування 1-го, 3-го, 5-го атомів С. Останні шість розміщуються над і під площиною у екваторіальному положенні (e , H_e), спрямованому під кутом $109^\circ 30'$ до цієї ж осі. Конформер крісла швидко (10^6 раз/с) переходить з однієї форми крісла до іншої, рух нагадує підйом і зниження гойдалки; одночасно змінюється розташування атомів Н: аксіальні стають екваторіальними, потім повертаються до «початкового» стану і так до нескінченності. Рух подібних взаємопереходів має назву **інверсії циклу**:



У заміщеному циклогексані вигіднішим є екваторіальне розміщення замісника через його енергетичну і просторову вигідність, до того ж e -положення сприяє мінімальній взаємодії атомів (Н або замісників); збільшення кількості замісників в молекулі вимагає їх найдальшого розташування.

Існування інверсії доведено сукупністю методів фізико-хімічного аналізу. Умови їх проведення дуже складні, оскільки гальмування інверсії потребує надто низьких температур експерименту.

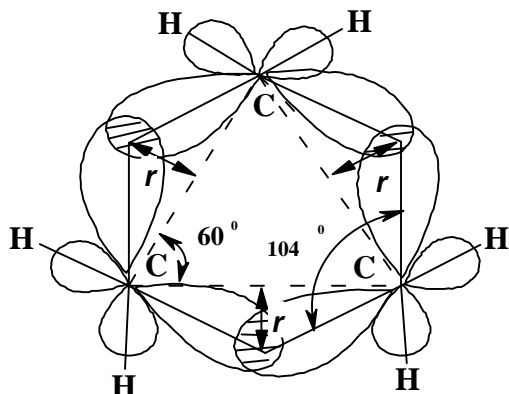
3.2.5. Фізичні властивості

За агрегатним станом (кімнатні умови) циклоалкани C_3H_6 і C_4H_8 є газами, C_5 – C_{11} – рідинами, з C_{12} – це тверді речовини з низькими т. топ. ($^\circ C$), напр., $61,6^\circ$ (циклододекан), $23,5^\circ$ (циклотридекан), 54° (циклотетрадекан), $62,1^\circ$ (циклопентадекан). Зі зростанням циклу поступово збільшуються т. кип.; зміни т. топ. і густини є стрибкоподібними. До того ж величини цих характеристик вищі, ніж у відповідних алканів. Енергія напруги циклу зменшується від $37,7$ кДж/моль (циклопропан) і $28,4$ кДж/моль (циклобутан) до 0 (циклогексан), потім зростає до $3,7$ (циклогептан) і далі коливається в діапазоні $1,25$ ($C_{12}H_{24}$) – $5,9$ (C_9H_{18}) і повертається до 0 у $C_{14}H_{28}$.

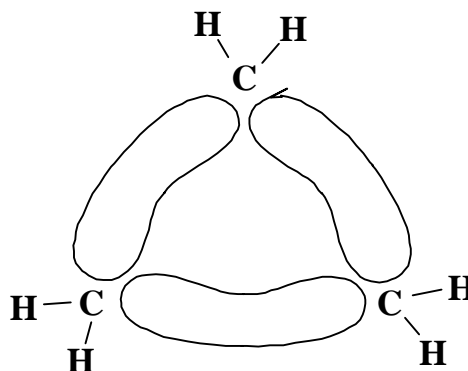
Інтенсивні смуги CH_2 -груп ІЧ-спектрів спостерігаються в інтервалі хвильових чисел 1440 – 1470 cm^{-1} . ПМР-спектри незаміщених циклоалканів містять тільки один сигнал в області $1,5$ м. ч.

3.2.6. Будова і хімічні властивості

Найбільш активними серед циклоалканів є циклопропан і циклобутан, що пов'язане з високою енергією напруги циклу. Особливістю цикло-



Плоска будова молекули циклопропану з перекриттям sp^3 -гібридних орбіталей під кутом 104° (за А. Коулсоном і Е. Моффітом)



Розподіл електронної густини між атомами С з утворенням τ -зв'язків («бананових») в молекулі циклопропану

пропану є своєрідність його зв'язків, які відрізняються від простих σ -зв'язків. Вважають, що sp^3 -атомні орбіталі С-С-зв'язків у циклі мають частково sp^2 -гібридний характер, що нагадує характер π -зв'язку; це підтверджують рівні потенціалів йонізації електронів вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) циклопропану і потенціалу йонізації π -електронів ВЗМО етилену (10,5 еВ). Трикуткова форма молекули передбачає розміщення С під кутом 60° , що суперечить квантово-механічним дослідженням циклопропану, за якими кут дорівнює 104° . Такий тип зв'язків виділяється спеціальною назвою – **τ -зв'язок**, або «банановий» через їх своєрідну зігнутість.

Форма «банана» не дозволяє орбіталям розміщуватися вздовж осі С-С, а відбувається відхилення від неї на деяку відстань r , трохи подібно p -орбіталям π -зв'язку алкенів (відхилення яких сягає 90°), саме це, а також неефективне перекриття робить τ -зв'язки слабкіші σ -зв'язків і пояснює слабкість зв'язків у циклопропані і його схильність до реакцій приєднання.

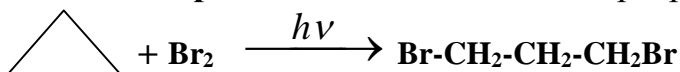


ефективне перекривання
у σ -зв'язків



неефективне перекривання
 π -зв'язків

1. Реакція приєднання галогенів, галогеноводнів, води, мінеральних кислот, напр., сульфатної, супроводжується розкриттям циклу; в залежності від реагенту й умов процес відбувається за механізмом A_R або A_E , напр., **радикальне приєднання** галогенів A_R з розривом циклу C_3H_8 :



або **електрофільне приєднання** A_E HAl , мінеральних кислот, води:

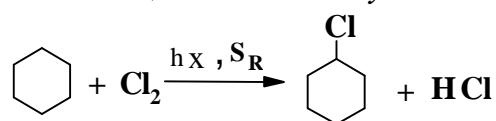


Циклобутан важко реагує, для циклопентану і вищих циклоалканів реакція йде за механізмом заміщення S_R , див. далі.

Різновидом реакції приєднання є **каталітичне гідрування** нижчих циклоалканів з утворенням відповідних алканів, причому збільшення циклу вимагає більшої температури реакції, що свідчить про зростання міцності циклу. Циклогексан не піддається гідруванню при 50 °C на Pd, а при 300 °C спостерігається дегідрування – відщеплення водню з утворенням бензену, т. зв. зворотний каталіз (М.Д. Зелінський, 1910).

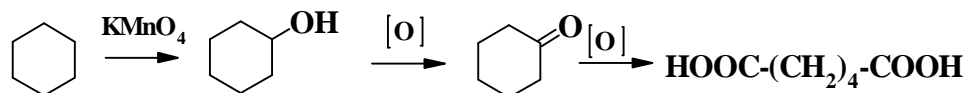
2. Реакція радикального заміщення S_R , є характерною для циклоалканів усіх розмірів. Слід зауважити, що в порівнянні з аналогічною реакцією алканів кількість ізомерів у випадку циклоалканів значно менша. Для гексану можливими були б три продукти монозаміщення *n*-гексану:

1-хлоро-, 2-хлоро- і 3-хлорогексан, без обліку 18 хлорозаміщених його структурних ізомерів, але при заміщенні циклогексану виникає тільки один продукт – хлороциклогексан. Реакції сприяють освітлення або присутність пероксидних ініціаторів.



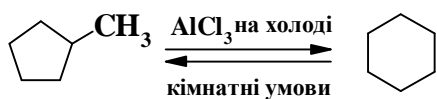
Реакції сприяють освітлення або присутність пероксидних ініціаторів.

3. Реакція окиснення також відбувається в залежності від будови циклоалкану. Нижчі циклоалкани не взаємодіють навіть із сильними окисниками, вищі – у жорстких умовах окиснюються з розривом циклу до дикарбонових кислот через стадії утворення проміжних продуктів окиснення:



4. Ізомеризація циклоалканів – це реакції звуження або розширення циклу при нагріванні або каталітичній дії металів чи кислот Льюїса. Ізомеризація вперше вивчалася російським хіміком М.Д. Зелінським, який встановив оберненість дегідро- і гідрогенізації в залежності від температури:

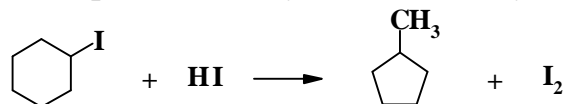
Ізомеризація з розширенням циклу:



Метилциклопентан

Циклогексан

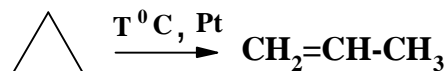
Ізомеризація зі звуженням циклу:



Іодоциклогексан

Метилциклопентан

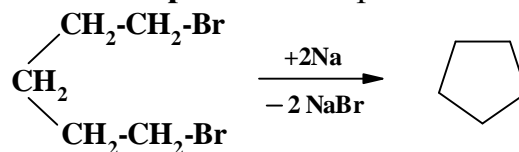
Через унікальність будови реакційна поведінка циклопропану відрізняється від ін. циклоалканів: за умов каталітичного нагрівання він розщеплюється з утворенням пропену:



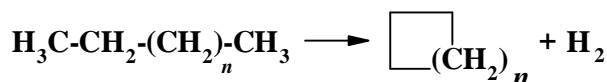
3.2.7. Методи одержання

1. Промисловий метод виділення циклоалканів з природного джерела – нафти (краще з циклопарафінової, напр., Сураханського родовища, Азербайджан, із вмістом нафтенів – 21,3 %).

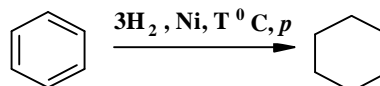
2. Лабораторний метод – аналог реакції Вюрца для одержання алканів. Дія лужних, лужноземельних металів або Zn у спиртовому розчині на галогенопохідні алкани із замісниками на кінцях молекули замикає цикл:



3. Дегідроциклізація аліфатичних спиртів, або дегідрогенізація алканів з одночасною циклізацією:



4. Гідрювання бензену та його похідних:



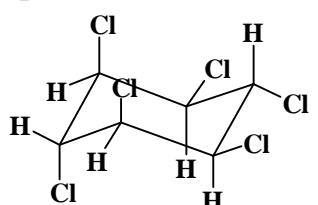
5. Піроліз солей дикарбонових кислот або безпосередньо дикарбонових кислот у присутності оксидів лужноземельних металів (Ca, Mg, Ba), а також ZnO з наступним каталітичним відновленням циклічного кетону, що утворюється. Метод застосовується з метою одержання вищих циклоалканів:



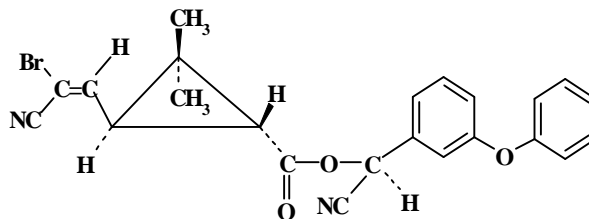
3.2.8. Екологічна небезпека забруднення циклоалканами

Оскільки основним джерелом циклоалканів є нафта та виділені з неї нафтопродукти й органічні розчинники циклічної будови, то небезпека забруднення довкілля пов'язана із забрудненням саме цими інгредієнтами, особливо паливом, зокрема ракетним, що містить переважно циклоалкани.

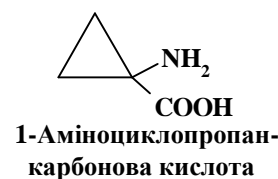
Особливу увагу слід приділити небезпеці забруднення пестицидами циклічної будови. Найбільш поширеними інсектицидами є гексахлоран (1,2,3,4,5,6-гексахлороциклогексан, ГХЦГ, точніше γ -ізомер з положенням атомів Cl в аксіальних і екваторіальних положеннях *aaaaee*, також відомий за назвою ліндан), альдрин (токсичний для теплокровних), гептахлор, хлордан, гербіцид регуляторної дії – 1-аміноциклопропанова кислота, штучні піретрини – перметрин, декаметрин, або децис. Вони є високотоксичними для ссавців: ЛД₅₀ ліндану 25–200 мг/кг (ГДК_П 0,05 мг/м³), він має шкірно-резорбтивну дію, але швидко виводиться з організму в порівнянні з технічним лінданом (ГДК_В 0,02 мг/дм³). Серед штучних піретринів гербіцид піретрин О є безпечним для людини, але особливо токсичний для риб і комах.



Гексахлороциклогексан
(гексахлоран, або ліндан)



Декаметрин (дельтаметрин, або децис)



1-Аміноциклопропан-
карбонова кислота

Через використання циклоалканів як розчинників (C_6H_{12} , C_7H_{14}), засобів для наркозу (циклопропан), як вихідного продукту для одержання капролактаму (на основі останнього одержують синтетичне поліамідне волокно капрон) і як сировину (напр., циклогексан) для одержання мономерів деяких пластмас, слід урахувувати можливість забруднення від відповідних виробництв або шляхів застосування.

4. АЛІФАТИЧНІ НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

До цієї групи органічних сполук належать сполуки з подвійним або потрійним зв'язком, які утворюють відповідні гомологічні ряди **алкенів**, або *заст. олефінів* (від лат. *olefinus* – олієподібний) і **алкінів**, або вуглеводнів ацетиленового ряду. Наявність двох подвійних зв'язків у сполуках відносить їх до **алкадієнів**, а кількох – до **алкаполієнів**; кілька потрійних зв'язків також відбивається у назвах, а саме – **алкадіїни**, **алкаполіїни**.

4.1. АЛКЕНИ ТА АЛКАДІЄНИ

Алкенами називаються аліфатичні ациклічні ненасичені сполуки, що містять подвійний зв'язок і відповідають загальній формулі гомологічного ряду C_nH_{2n} . Родоначальник ряду – етен (етилен) $CH_2=CH_2$, наступні члени – пропен $CH_2=CH-CH_3$, бутен $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ та ін., назви яких походять від відповідних алканів із заміною суфікса **-ан** на **-ен**.

Стан **гібридизації** атомних орбіталей Карбону – sp^2 (див. 1.5); просторова будова – тригональна (таке розміщення атомів в молекулі відповідає мінімальному відштовхуванню електронних хмар, що утворюють зв'язки), кут між гібридизованими орбіталями, що розміщені в одній площині, дорівнює 120° . σ -Зв'язки розташовані у площині молекули етену, π -зв'язок утворюється за рахунок перекриття двох $2p_z$ негібридизованих орбіталей і розташовується у площині, перпендикулярній σ -зв'язку С–С.

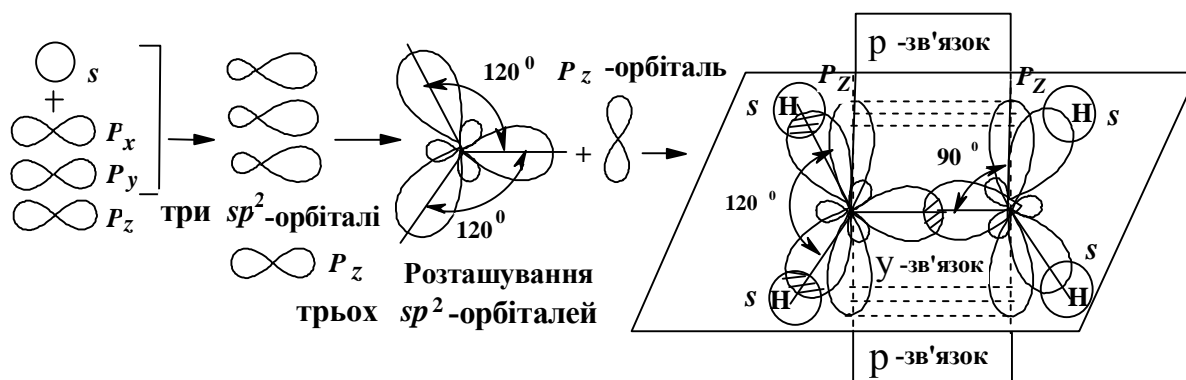
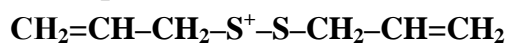


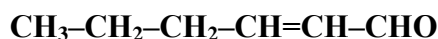
Схема 4.1.1. Утворення sp^2 -гібридних орбіталей, σ - і π -зв'язків в етені

Природа подвійного зв'язку обумовлює його електронодонорну сутність і схильність до поляризації під дією замісників або зовнішніх факторів. У порівнянні із σ -зв'язком, з енергією розриву $E_{\sigma \text{ роз.}} 331,2 \text{ кДж/моль}$, π -зв'язок слабкіший ($E_{\pi \text{ роз.}} 260,4 \text{ кДж/моль}$), що й віддзеркалюється на під-

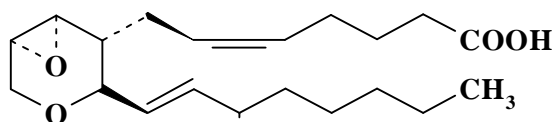
що входять до складу гемоглобіну і міоглобіну крові, хлорофілу рослин, похідних коринів, серед яких вітамін В₁₂. Ненасичені ланцюги залишків полієнових кислот присутні у молекулах рослинних олій, біорегуляторів ліпідної природи – простагландинів (формулу *див.* 3.2.3) і тромбоксанів, є складовими деяких рослинних токсинів (цикутотоксин, енантотоксин), фітонцидів – рослинних антибіотиків (напр., аліцину часнику) та ін. БАР.



Аліцин



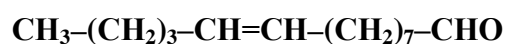
Гекс-2-еналь



Тромбоксан

Екологам цікаво знати, що як хемомедіатор етен виділяється рослинами (напр., південноафриканською акацією), листя яких поїдають антилопи. Підвищення вмісту С₂Н₄ у повітрі має регуляторну функцію: сигналізує ін. деревам про необхідність посилення синтезу таніну – блокатора ферментів печінки тварин. Танін запобігає поїданню листя антилопами і рятує дерева від загибелі через надмірну чисельність жуйних тварин.

Оксигеновмісні похідні алкенів, а саме, вищі ненасичені аліфатичні спирти, альдегіди, естери з ланцюгами різних довжин і різного положення подвійних зв'язків є феромонами комах і чутливими хеморецепторами. Серед них атрактант бавовняної совки, бомбікол тутового шовкопряду, здатний при концентрації 10⁻¹² мкг/см³ викликати відповідну реакцію самця, гекс-2-еналь – феромон тривоги і захисту деяких видів клопів і мурашок.



(E)- Тетрадец-9-еналь

(феромон бавовняної совки)



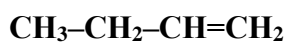
(E), (Z)-Гексадека-10,12-дієн-1-ол

(феромон тутового шовкопряду, бомбікол),

4.1.3. Ізомерія

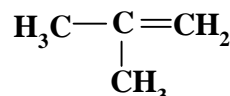
Для алкенів характерні як структурна, так і π-діастереоізомерія з їх наступними видами:

- ізомерія ненасиченого ланцюга (на прикладі ізомерів бутену С₄Н₈):



Бут-1-ен

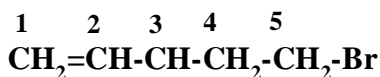
т. топ. -185,35 °С



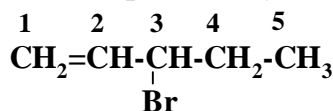
Метилпропен (ізобутен)

т. топ. -140,42 °С

- ізомерія *положення* замісників (обидва ізомери складу С₅Н₉Br):



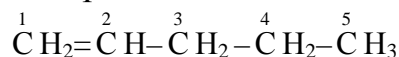
5-Бромопент-1-ен



3-Бромопент-1-ен

та ін.

- ізомерія *положення* подвійного зв'язку (для С₅Н₁₀):

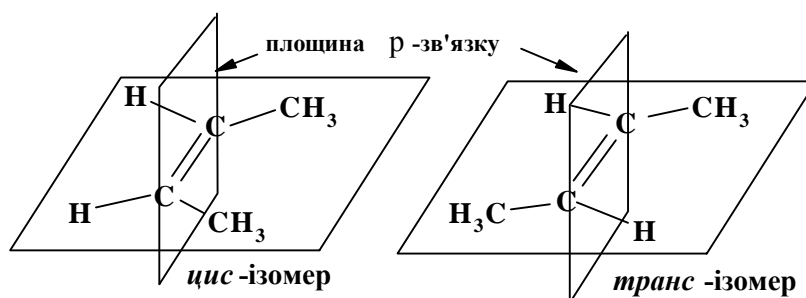


Пент-1-ен, т. кип. 30 °С



Пент-2-ен, т. кип. 36,9 °С

- геометрична (*цис*-, *транс*- або *E*-, *Z*-) ізомерія для С₄Н₈:



цис-(Z)-Бут-2-ен

транс-(E)-Бут-2-ен,

т. кип. 3,7 °C, $\mu = 0,33 \text{ D}$, $d_4^{20} = 0,6213 \text{ г/см}^3$ т. кип. 0,9 °C, $\mu = 0 \text{ D}$, $d_4^{20} = 0,6042 \text{ г/см}^3$

4.1.4. Фізичні властивості

За агрегатним станом перші гомологи ряду етену $\text{C}_1\text{--C}_4$ (включаючи всі ізомери бутену) є газуватими речовинами; алкени з ланцюгом $\text{C}_5\text{--C}_{17}$ – рідини; вищі олефіни – тверді речовини. Зі зростанням ланцюга збільшуються температури топлення та кипіння. Зазвичай ізомери з кінцевим подвійним зв'язком киплять нижче, ніж ізомери з внутрішнім подвійним зв'язком; т. кип. *цис*-ізомерів вище, ніж *транс*-ізомерів, але навпаки, т. топ. *транс*-ізомерів вище, ніж у *цис*-ізомерів. *Цис*- і *транс*-ізомери відрізняються термодинамічною стійкістю (*транс*-ізомери більш стійкі, ніж *цис*-), значеннями густини (d_4^{20}), і дипольних моментів (μ). В порівнянні з алканами, алкени мають значно менші т. кип. та величини потенціалів йонізації. Легка йонізація алкенів пояснюється звільненням електрона з π -орбіталі і утворенням катіон-радикалу етену будови $[\text{CH}_2=\text{CH}_2]^{\oplus}$.

Максимум поглинання в УФ-спектрах алкенів відповідає діапазону 189–205 нм. Характеристичні частоти валентних (C–H) і деформаційних коливань C=C-зв'язку див. в табл. на форзацах книги.

4.1.5. Хімічні властивості

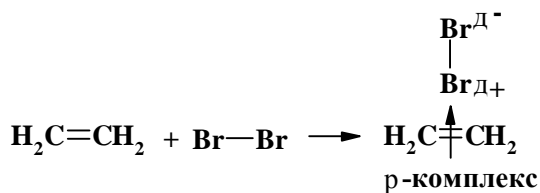
1. Наявність подвійного зв'язку визначає характерні для алкенів хімічні **реакції електрофільного приєднання A_E (a-z)**:

а) приєднання галогенів, або реакція галогенування (якісна реакція через знебарвлення бромної води): $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$
1,2-Дибромоетан

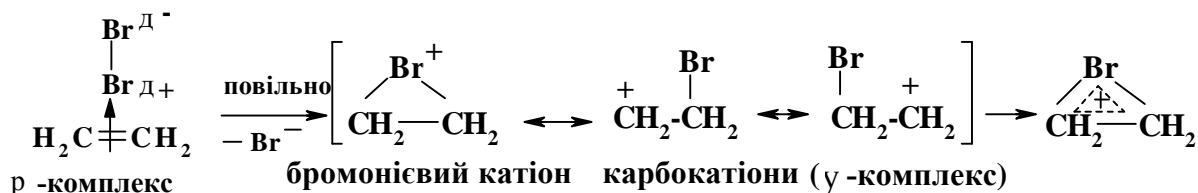
Активність галогенів знижується в ряді: F_2 (реагує з вибухом) $> \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$.

Механізм реакції електрофільного приєднання галогенів, галогеноводнів, води, кислот та ін. реагентів відбувається шляхом кількох стадій:

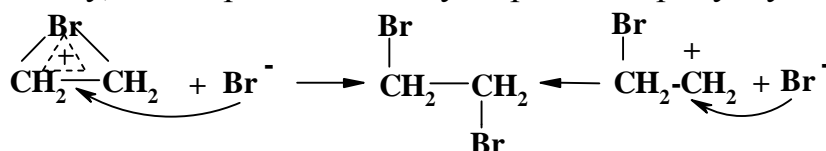
I. Взаємна поляризація при наближенні молекули бромов до алкену з утворенням слабкого зв'язку з боку позитивної частини поляризованої молекули бромов і π -системи етену – з формуванням т. зв. π -комплексу (процес повільний).



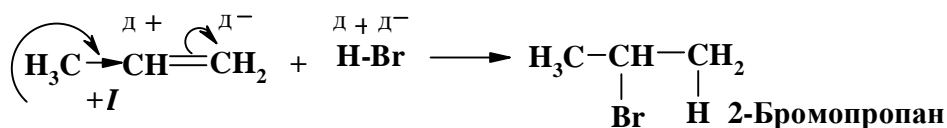
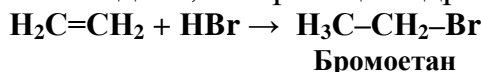
II. Перегрупування π -комплексу в карбокатион, або σ -комплекс; за будовою – це стабільніший циклічний бромонієвий катіон, стійкість якого пояснюється електронним октетом зовнішнього шару всіх атомів пласкої циклічної системи бромонієвого катіону в порівнянні з його відкритими аналогами. Процес супроводжується гетеролітичним розривом зв'язку $\text{Br}^- : | \text{Br}^+$ і відщепленням Br^- :



III. Швидка нуклеофільна атака аніона Br^- , його приєднання до бромонієвого катіона (σ -комплексу) або карбокатиона з утворенням продукту – 1,2-дибромоетану:



б) приєднання галогеноводнів, або реакція гідрогалогенування:



(Маленькою зігнутою стрілкою вказується зсув електронної густини подвійного зв'язку під дією замісника CH_3- , що має $+I$ -ефект і поляризує алкен; пряма стрілка вказує напрям зсуву електронної густини σ -зв'язку, обумовленого $+I$ -ефектом CH_3 -групи; колоподібна стрілка позначає ефект σ - π -гіперкон'югації.)

У випадку гідрогалогенування несиметричних алкенів процес приєднання відбувається за **правилом Марковникова**: «Гідроген галогеноводню приєднується до найбільш гідрогенізованого атома Карбону алкену».

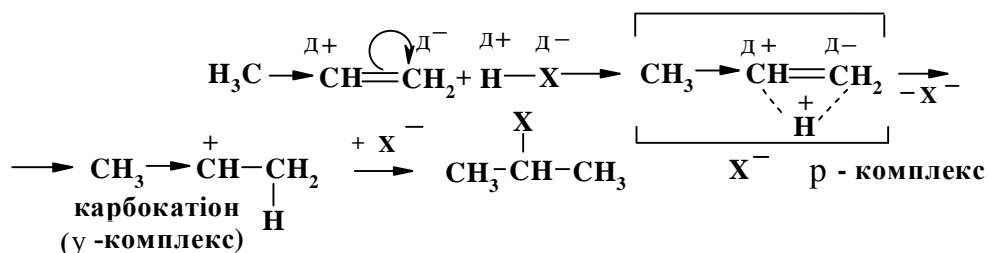
Правило напряду приєднання галогеноводнів у полярних реакціях до несиметричних моноєнів пояснюється наступним механізмом електрофільного приєднання:

I. Алкільна група несиметричного алкену через $+I$ -ефект та ефект надспряження має електронодонорні властивості, тому відбувається внутрішня поляризація субстрату зі зміщенням електронної густини до $=\text{CH}_2$.

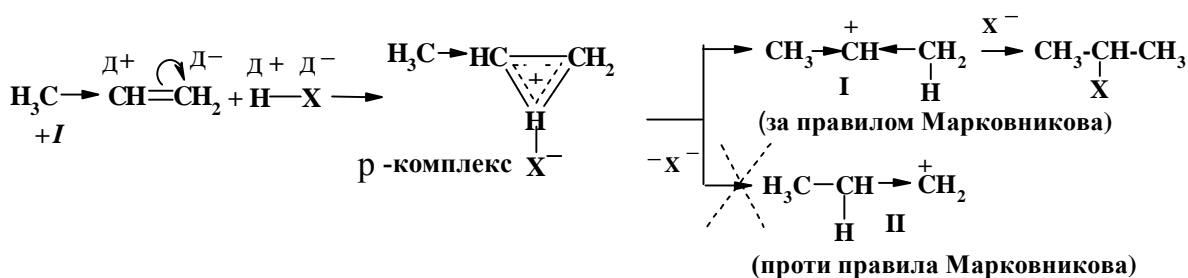
II. Через полярність зв'язку в галогеноводнях та ін. полярних молекулах типу HX утворюється електрофільний агент $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{X}^{\delta-}$.

III. Між субстратом (алкеном) і реагентом HX відбувається реакція з утворенням спочатку π -комплексу, потім повільним його перегрупуванням у карбокатион через розрив зв'язку в складовій $\text{H}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$ і, нарешті, приєднання протона H^+ , до атома С з надлишком електронної густини.

IV. Каскад перетворень закінчується реакцією карбокатиона з аніоном X^- :

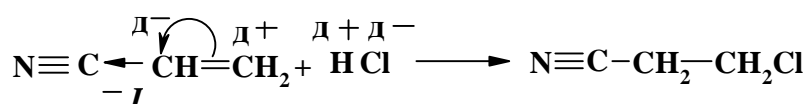


Справедливості заряди потрібно розглядати 2 напрями приєднання протона в реакціях взаємодії полярних молекул з алкенами: можливість утворення карбокатионів I (вторинного) і II (первинного). Перевага утворення вторинного карбокатиона I обумовлена нижчою енергією активації



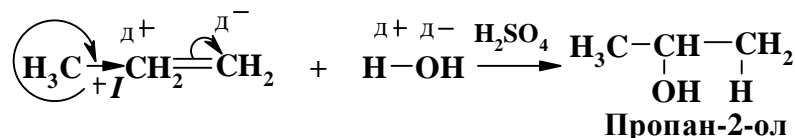
та більшою швидкістю утворення, оскільки через дію електродонорних метильних груп за +I-механізмом вторинний катіон I стабільніший, ніж первинний: $+I(-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2) > +I(-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3)$, (див. 1.5 «Індукційний ефект»).

У випадку полярних угруповань ($-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ та ін.) біля подвійного зв'язку в молекулах алкенів електрофільне приєднання відбувається проти правила Марковникова, що пояснюється електроноакцепторним впливом такого типу замісників та зміщенням електронної густини в їх бік, тобто протилежною поляризацією алкену з утворенням проміжного первинного карбокатиона, більш стійкого, ніж вторинний, оскільки дестабілізаційна дія замісника в останньому виявляється слабкішою:

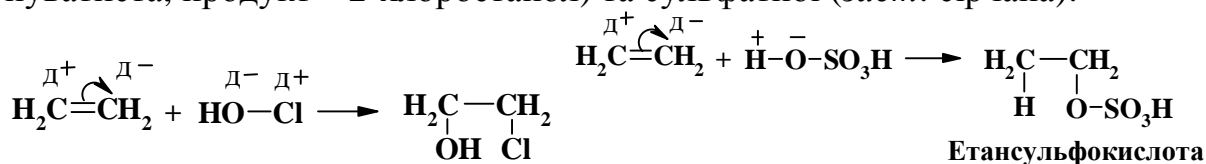


Зростання сили кислот в ряду $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ сприяє збільшенню швидкості гідрогалогенування;

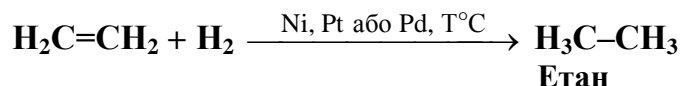
в) приєднання води, або реакція гідратації:



г) приєднання кислот на прикладі хлоратної(I) (заст. назва – хлорнуватиста, продукт – 2-хлороетанол) та сульфатної (заст. сірчана):

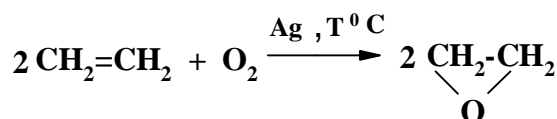


2. Приєднання Гідрогену – це реакція каталітичного гетерогенного гідрування під тиском або за термічних умов при 200 °С:

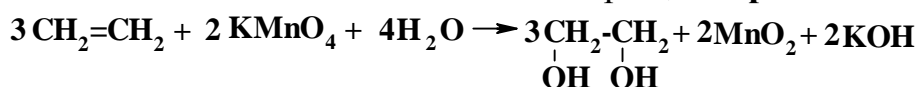


Особливістю реакції є її стереоспецифічне проходження на поверхні металу-каталізатора для *цис*-ди- або *цис*-тетразаміщених алкенів з виходом продуктів *цис*-приєднання, що пояснюється однобічним утворенням комплексів метал-Н₂, поступовим ослабленням зв'язку Н–Н і приєднанням атомарного Н за подвійним зв'язком до алкену.

3. Реакції окиснення. В залежності від природи окисника окиснення алкенів приводить до різних продуктів: **а)** при каталітичному окисненні киснем утворюються гетероциклічні сполуки – **оксирани**, реакція має власну назву – **епоксидування**;

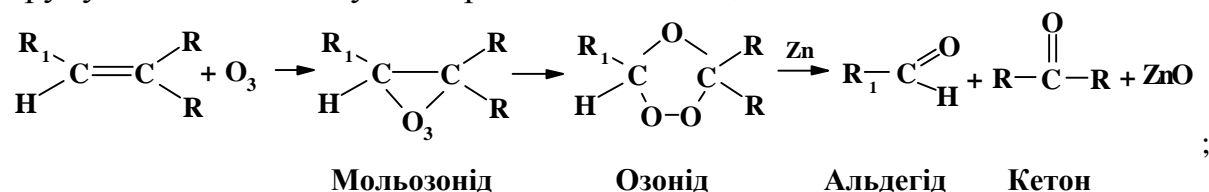


б) водний 1 % розчин КМnО₄ у слабколужному середовищі окиснює алкени до гліколей, тобто дозволяє ввести до молекули гідроксильні групи; назва подібних реакцій – **гідроксилювання**, до того ж реакція є якісною на алкени, оскільки спостерігається знебарвлення фіолетового розчину КМnО₄. Вперше реакцію здійснив російський хімік Є.Є. Вагнер (1888), тому вона носить його ім'я – окиснення за Вагнером, або **реакція Вагнера**:

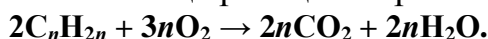


Використання концентрованих розчинів КМnО₄ та ін. сильних окисників дозволяє окиснювати алкени до альдегідів і навіть до карбонових кислот;

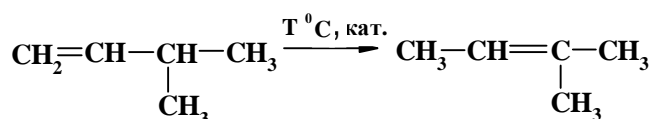
в) використання озону як окисника і одержання озонідів здійснив німецький хімік К.Д. Гаррієнс (1904). Приєднання озону О₃, або реакція **озонолізу**, через стадію одержання вибухонебезпечного мольозоніду, його перегрупування до озоніду та гідроліз останнього, має загальний вигляд:



г) найбільш енергійне окиснення – це реакція згоряння алкенів:

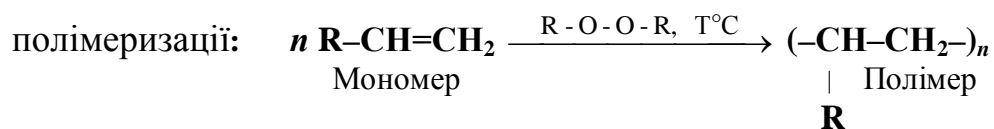


4. Ізомеризація алкенів за умов нагрівання в присутності каталізаторів (мінеральні кислоти, кислоти Льюїса) – це реакція зміни розташування подвійного зв'язку в молекулі алкену:



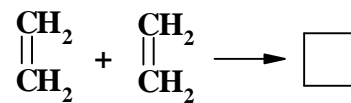
5. Реакція полімеризації – це реакція утворення довгих ланцюгів високомолекулярних сполук (ВМС) через розкриття подвійних зв'язків мо-

лекул алкенів і приєднання їх одна до одної за рахунок утворення нових σ -зв'язків. Молярна маса *полімерів*, див. 1.5, сягає величезних значень аж до 1 млн. Якщо реакція відбувається під дією ініціаторів радикалів (пероксидні сполуки), то здійснюється реакція приєднання за радикальним механізмом A_R , як різновид ланцюгової полімеризації з $n > 1000$, де n – ступінь полімеризації:

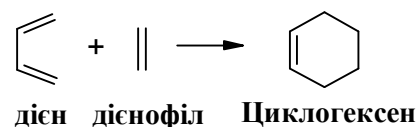


Крім радикального приєднання, полімеризація може відбуватися за катіонним, аніонним, йонно-координаційним механізмом у залежності від природи ініціатора процесу. У випадку невеликих значень ступеня полімеризації, $n \leq 350$, тобто утворення низькомолекулярних полімерів, їх називають **олігомерами**, до яких належать ди-, три-, тетра-, декамери тощо. Серед поширених полімерів слід зазначити поліетилен (мономер етен), поліпропілен (мономер пропен), каучуки на основі 1,3-бутадієну, хлоропрену й ізопрену та багато ін. сучасних матеріалів на основі ВМС.

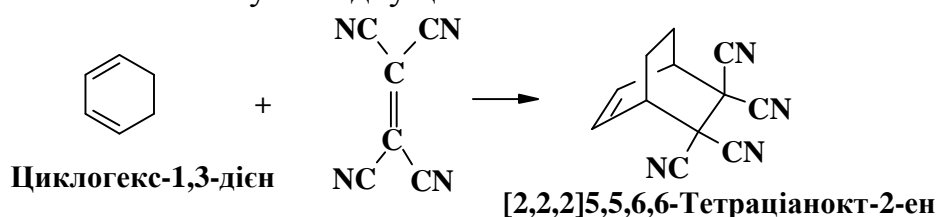
6. Реакція Дільса–Альдера – це реакція 1,4-циклоприєднання алкенів до дієнів з утворенням продуктів циклічної будови. При цьому не відбувається відщеплення ніяких побічних продуктів. У найпростішому вигляді димеризацію етену, який може розглядатися як «цикл» з $n = 2$, можна вважати $[2\pi \rightarrow 2\pi]$ -циклоприєднанням:



Реакцію $[4\pi \rightarrow 2\pi]$ -циклоприєднання відкрили німецькі хіміки О. Дільс і К. Альдер (1928); її класичне здійснення – взаємодія етену (дієнофіл) з бут-1,3-дієном за умов нагрівання до 200°C і тиску до 200–400 атм:



Циклоприєднання можливе у випадку циклодієнів:

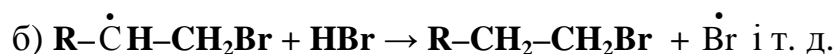
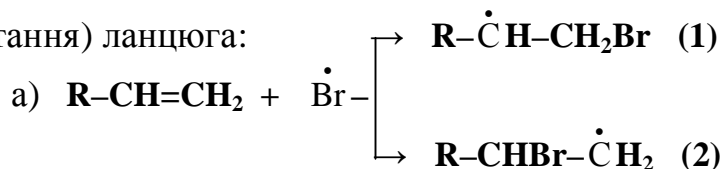


7. Реакції радикального приєднання галогеноводнів до алкенів відбуваються за умов наявності світла або присутності пероксидів чи ін. ініціаторів вільних радикалів. Саме радикальний механізм реакції, який вперше був пояснений М. Харашем і Ф. Майо (1933 р.), призводить до продуктів, які суперечать правилу Марковникова. Процес одержав назву **пероксидного ефекту**, або – **ефект Хараша і Майо**. Приєднання HBr і HCl (для HF і HI ефект не спостерігається) відбувається за цепними реакціями радикального механізму A_R шляхом кількох стадій з різною ймовірністю утворення продуктів (1) і (2) на II стадії, оскільки, з одного боку, вторинний радикал (1) є стабільнішим, ніж (2) через делокалізацію вільного електрона з електронними хмарами більшої кількості C–H-зв'язків у радикалі (1), у

порівнянні з одним С-Н-зв'язком радикала (2), а з іншого боку, завдяки меншій енергії активації утворення вторинного радикала (1) є більш ймовірним, ніж первинного (2):

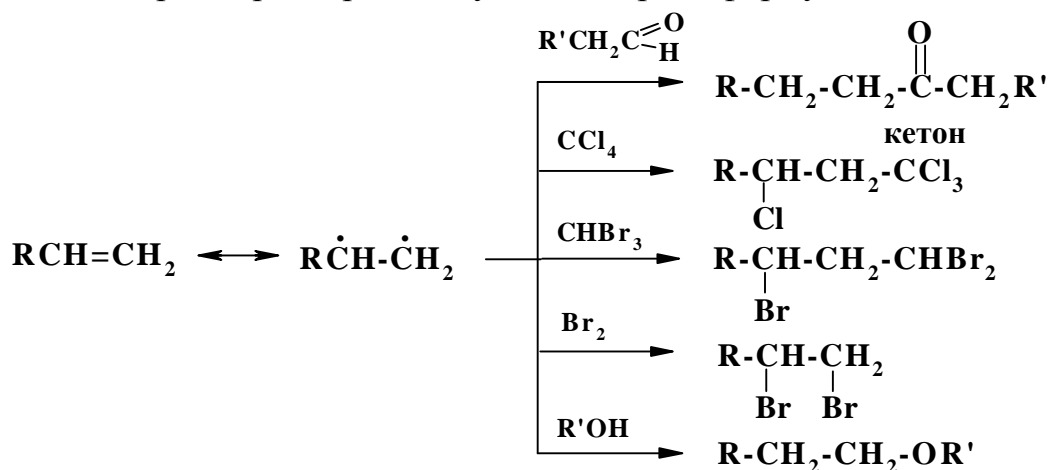
I. Ініціювання з утворенням радикалів: $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\dot{\text{Br}}$

II. Перенос (зростання) ланцюга:

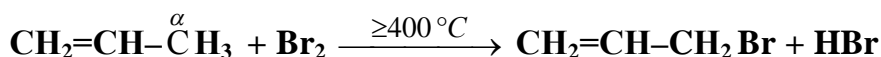


Загальний вигляд реакції A_R : $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$.

Реакції радикального приєднання за подвійним зв'язком також здійснюються для галогенів, спиртів $\text{R}'\text{-OH}$, альдегідів $\text{R}'\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$, полігалогеноалканів, напр., тетрачлорометану CCl_4 та бромоформу CHBr_3 :



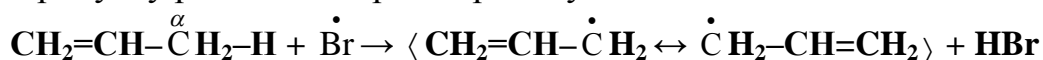
8) Реакція радикального заміщення. Звичайно реакція приєднання галогенів до алкенів A_E здійснюється при невисоких температурах. Підвищення температури сприяє відриву атома Гідрогену. Реакція гомологів етену з галогенами при температурах $> 400^\circ\text{C}$ приводить до заміщення атома Гідрогену в алільному положенні (α -положення відносно подвійного зв'язку) на галоген із зберіганням подвійного зв'язку. Таке заміщення називається *алільним заміщенням* і відбувається за радикальним механізмом S_R :



Розглянемо механізм реакції:

I. Ініціювання ланцюга: $\text{Br}_2 \xrightarrow{\geq 400^\circ\text{C}} 2\dot{\text{Br}}$

II. Зростання ланцюга з утворенням спочатку алільного радикала, а потім продукту реакції – 3-бромпропену:



Алільне положення відрізняється підвищеною стійкістю завдяки проміжному алільному радикалу, який стабілізований *резонансом*, див. 1.5.

4.1.6. Методи одержання алкенів

Розрізняють промислові і лабораторні методи одержання алкенів. Великий тоннаж їх виділення у нафтовому виробництві пов'язаний з їх застосуванням як мономерів в синтезі ВМС, гідролізом до спиртів.

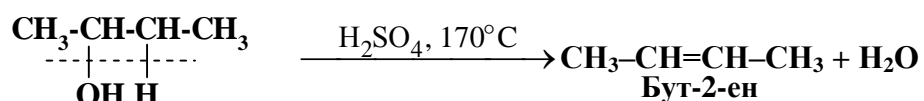
1. Промислові методи – це методи виділення алкенів з продуктів крекінгу нафти або з олефінових сортів нафти деяких родовищ, див. 3.1.3.2. Крім того, розроблено каталітичні промислові методи дегідрування алканів

за високотемпературних умов:
$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{Cr_2O_3, T^\circ C} C_nH_{2n} + H_2$$
 а також синтетичні методи отримання α -олефінів з етену і алюмінійорганічних сполук:
$$5CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{Al(C_2H_5)_3} 3CH_2=CH(CH_3)-CH_2-CH_3.$$

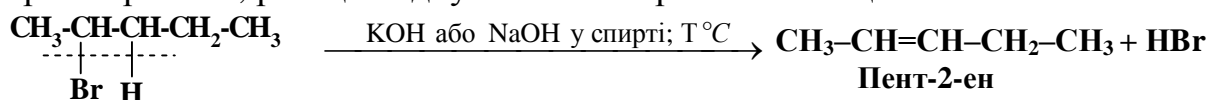
2. Лабораторні методи одержання. Найбільш поширеними методами є різноманітні прийоми елімінування (тобто відщеплення) а-г і, навпаки, приєднання водню до алкінів (д):

а) термічне дегалогенування віцінальних дигалогенопохідних алканів в присутності порошкового цинку, солей важких металів ($CrCl_2$) або літійалюмогідриду $LiAlH_4$:
$$\begin{array}{c} RCH-CH_2 \\ | \quad | \\ Cl \quad Cl \end{array} \xrightarrow[C_2H_5OH]{Zn, T^\circ C} RCH=CH_2 + ZnCl_2$$

б) дегідратація спиртів – реакція відщеплення води від спиртів при нагріванні в присутності каталізаторів-водопоглиначів, серед яких H_3PO_4 , Al_2O_3 , P_2O_5 , конц. H_2SO_4 . Відщеплення вивчав російський хімік **О.М. Зайцев** і встановив таке **правило**: «Відщеплення води від спиртів і галогеноводнів від алкілгалогенідів відбувається таким чином, що разом з гідроксильною групою спиртів або галогеном алкілгалогенідів відщеплюється протон H^+ від найменш гідрогенізованого сусіднього атома Карбону»:



в) дегідрогалогенування алкілмоногалогенідів – це реакція відщеплення галогеноводню від алкілгалогенідів у спиртовому розчині луку або при нагріванні; реакція відбувається за правилом Зайцева:



г) дегідрування алканів – реакція каталітичного відщеплення молекули водню від сусідніх атомів С при нагріванні алканів:
$$\begin{array}{c} R-CH-CH_2 \\ | \quad | \\ H \quad H \end{array} \xrightarrow{Cr_2O_3, 450^\circ C} R-CH=CH_2 + H_2 \uparrow$$

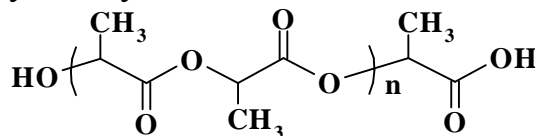
д) неповне відновлення ацетилену або дієнів – реакція каталітичного приєднання водню з одержанням алкенів:
$$R-C \equiv CH + H_2 \xrightarrow{PbO \text{ або } Pt} R-CH=CH_2;$$

$$R-CH=CH-CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} R-CH_2-CH_2-CH=CH_2.$$

4.1.7. Екологічна небезпека алкенів

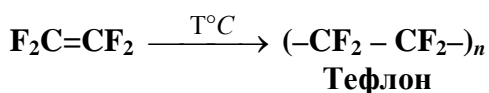
Передусім алкени є мономерами для виробництва ВМС. Полімерні матеріали мають цінні конструкційні властивості і стійкість до різних порушень. Їх застосовують у будівництві, верстато- і приладобудуванні. Але мільйони тонн ВМС використовують для побутових потреб та виробництва тари – мішків, пакетів і пляшок для м'ясних і молочних продуктів, води, пакувальної продукції для овочів і фруктів. Полімерні плівки і вироби з ВМС на основі алкенів забруднюють ґрунт і гідросферу, особливу небезпеку становить тривалість їх перебування в біосфері через нерозчинність і стійкість. Полімерним сміттям забруднюється вся планета: ці матеріали не гниють у ґрунті, не розкладаються у воді, стійкі до атмосферних впливів, оскільки у живих організмів (грибів, бактерій) немає ферментів, що здатні руйнувати синтетичні речовини такої будови. Таким чином, захист природи від стійких полімерів є актуальною проблемою сучасності.

Зараз задачею хіміків є створення матеріалів для деяких побутових потреб суспільства, які мають недовгий строк експлуатації і здатні розкладатися в природних умовах. Подібні властивості мають матеріали типу біополімерів, напр., на основі крохмалю і целюлози, що руйнуються за атмосферних умов, або ВМС, які здатні розчинятися у воді, розкладатися під дією світла або мікроорганізмів. Саме цей напрямок у хімії та її технологіях отримав назву «зеленої хімії». Такими полімерами є новий поліетилен, що містить фрагменти крохмалю, завдяки чому руйнується значно швидше, ніж звичайний. Корисні властивості має полівінілацетат (ПВА), який сполучає їх з легкою утилізацією: гідролізується у довікклі до полівінілового спирту – біозруйновного матеріалу. Поліестери на основі молочної кислоти (лактати) також здатні швидко розкладатися в природі до безпечної молочної кислоти, яку бактерії здатні засвоювати у біосинтезі.

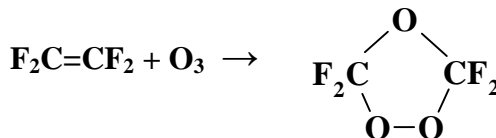


Полілактатна кислота

Крім того, можливо забруднення довкілля самими мономерами-алкенами через їхні викиди при виробництві. Напр., для виробництва тефлону, цінного перфлуорованого ВМС, синтезують тетрафлуороетен – речовину, небезпечну для озонового шару атмосфери. Руйнування озону під впливом тетрафлуороетену призводить до появи «дір» у захисному озоновому шарі нашої планети внаслідок реакції за рівнянням:



лону, цінного перфлуорованого ВМС, синтезують тетрафлуороетен – речовину, небезпечну для озонового шару атмосфери.



Причиною забруднення атмосфери ненасиченими вуглеводнями є викиди крекінг-підприємств нафтопереробної промисловості. Їх витоки містять алкени, попадання яких до атмосфери змінює її склад. Перевищення ПДК етену прискорює опадання листя та гальмує ріст пагонів рослин.

Особливу небезпеку через токсичність для людини і комах (дія на риб не вивчалася) становлять фізіологічно активні алкени, напр., ненасичені пестициди дихлорофос, складу $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{O})-\text{OCH}=\text{CCl}_2$, гексахлоробут-1,3-дієн (перхлоробут-1,3-дієн) – $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$.

Дією членистоногих деяких класів відбувається біодеградація ДДТ до ненасиченого шкідливого ксенобіотика складу $(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{CCl}_2$.

4.2. ЦИКЛОАЛКЕНИ

4.2.1. Загальна характеристика і властивості

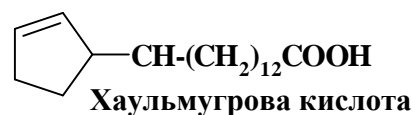
Циклоалкени, або ненасичені аліциклічні вуглеводні – це сполуки замкненої будови, що містять один або кілька подвійних зв'язків. Загальна формула циклоалкенів з одним подвійним зв'язком є однаковою з відповідною формулою дієнових відкритих вуглеводнів $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

У загальній формулі циклоалкенів з двома і більше подвійними зв'язками зменшується кількість атомів Гідрогену на 2, 4 і т. д. Родоначальником гомологічного ряду циклоалкенів з одним подвійним зв'язком є циклопропен.

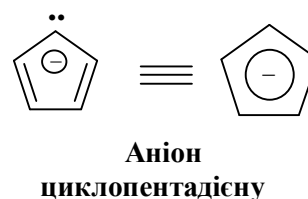
Похідні циклопропену, напр., стеркулова кислота, входять до складу олії насіння *Sterculia foetida*, хоча сам циклопропен з усіх ненасичених карбоциклів є найнапруженішим і тому дуже нестабільним, схильним до полімеризації.

Стипітатова і пуберулова кислоти – слабкі антибіотики плісняви, містять циклогептатрієнове кільце.

Найважливішим серед циклоалкенів є циклопентен, який входить до складу вищезгаданих піретринів і хаульмугрової олії насіння індійських рослин *Taraktogenos kurzii*, *Hydrocarpus wightinia*; хаульмугрову кислоту і олію застосовують у медицині для лікування лепри (прокази).

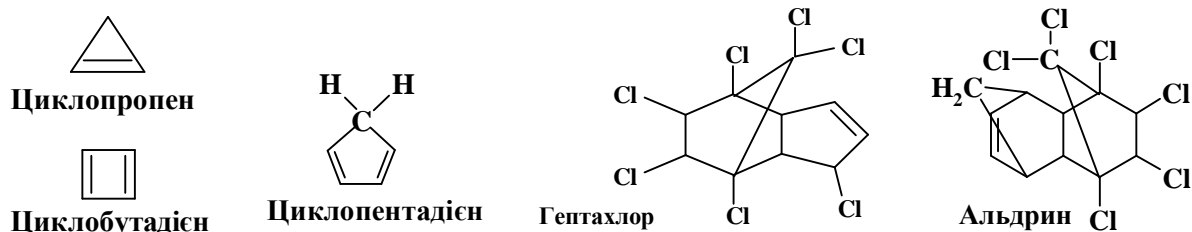


Цікавою сполукою серед дієнових карбоциклів є *циклопентадієн*, що здатний через димеризацію утворювати димери, полімеризуватися до трициклічних сполук, брати участь у дієновому синтезі. Він має підвищену здатність до заміщення атомів Гідрогену CH_2 -групи, тобто виявляє властивості кислоти. Циклопентадієновий аніон, що утворюється в реакціях з лужними металами, є стабільним, відноситься до ароматичних сполук небензоїдної структури; цікавою є його здатність утворювати π -комплекс, т. зв. металоцени, напр., фероцен (див. 1.5) або стійкі циклопентадієніліди – комплекси з гетероциклами, наприклад, з піридином.

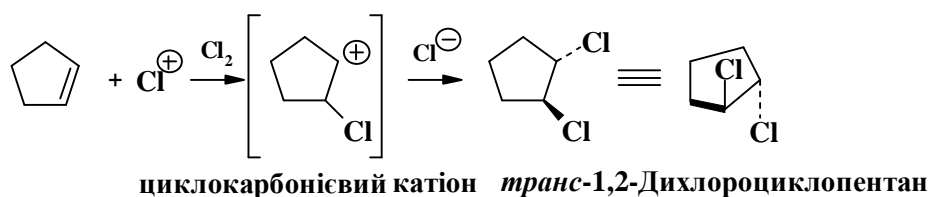


Серед конденсованих ненасичених циклічних сполук поширеними є поліхлоропохідні альдрин і гептахлор, що використовують як ефективні

гербициди. Серед дієнових циклів досі не вдалося виділити циклобутадиєн, хоча можливість його існування та структура як чотиричленного аналога бензену є дуже цікавими для теорії будови та розробки методів синтезу.

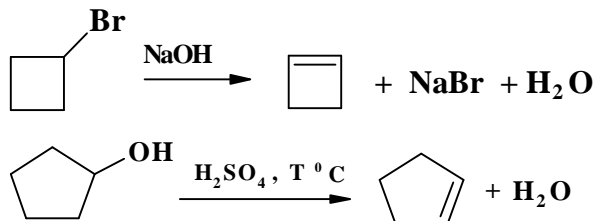


За **хімічними властивостями** циклоалкени нагадують алкени, тобто реагують за механізмом електрофільного приєднання A_E , й дуже схильні до реакцій ізомеризації. Характерними є реакції приєднання галогенів, галогеноводнів, води, водню та ін., напр., реакція приєднання хлору (A_E):

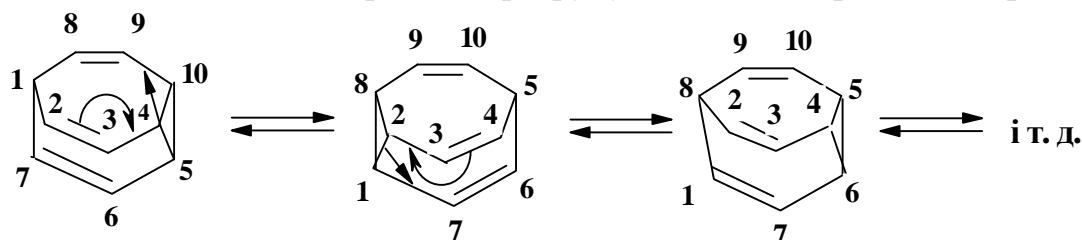


4.2.2. Одержання циклоалкенів

Методи одержання пов'язані зі звичайним утворенням подвійного зв'язку через відщеплення галогеноводнів від відповідних галогено- або дигалогеноциклоалканів у присутності лугів, а також молекули води від циклічних спиртів:



Серед циклоалкенів є дуже цікаві трициклічні структури, що вперше одержано у 1965 р. за умов опромінення УФ-світлом димеру циклооктатетраєну – це т. зв. **бульвалени** (трицикло[3,3,2,0^{4,6}]-дека-2,7,9-триєни). Їх молекули знаходяться у стані постійного перегрупування, перетворюючись самі в себе. Молекула неначе атакує себе, звідси й назва від *англ. bull – бик*. ПМР-спектри бульвалену містять тільки один сигнал δ 4,2 м. ч., тобто всі атоми Н сполуки через швидкі переставлення є еквівалентними. І це, незважаючи на 1209600 (!) можливих форм перестановок (ізомерів-топомерів), з яких тільки три, що супроводжуються перегрупуванням спочатку з втягуванням 2, 3, 4, 8, 9, 10 атомів Карбону, а на другій стадії – 1–4, 6, 7 атомів С, подано на схемі (незворотне перегрупування спостерігається при 350 °C):



4.3. АЛКІНИ

4.3.1. Загальна характеристика класу

Алкіни – це аліфатичні ненасичені вуглеводні загальної формули C_nH_{2n-2} , що містять потрійний зв'язок $-C\equiv C-$.

Стан гібридизації атомів Карбону алкінів – sp , тобто одна $2s$ - і одна $2p_x$ -орбіталі кожного з атомів С беруть участь в утворенні двох гібридних хмар, що розташовані на осі молекули (вісь x) і через їх перекриття утворюють σ -зв'язок між двома атомами С і σ -зв'язки між атомами С і Н; між останніми відбувається перекриття sp -орбіталі С і s -орбіталі Гідрогену. Не-гібридизовані орбіталі $2p_y$ і $2p_z$ розміщуються вздовж осей y і z , відповідно, і утворюють π -зв'язки, які перпендикулярні осі молекули С–С. Отже, всі атоми етину розміщені на одній осі, його просторова будова є плоскою, тому кут між зв'язками С–С і С–Н становить 180° .

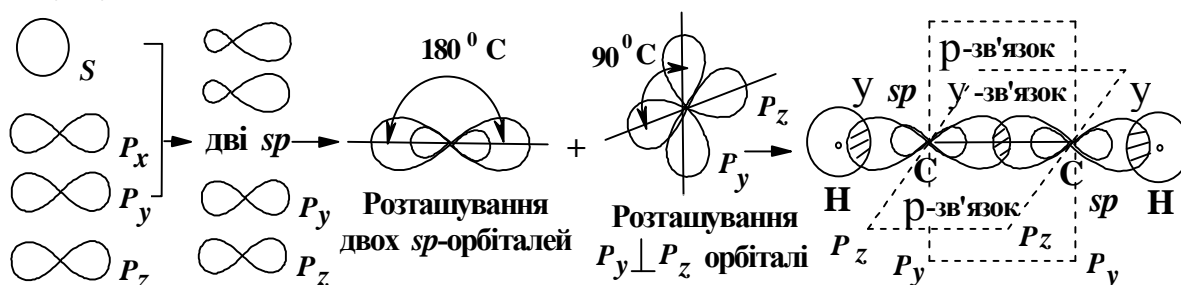
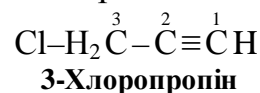
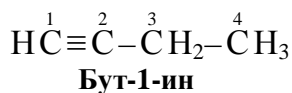


Схема 4.3.1. Утворення потрійних зв'язків в етині (ацетилені)

Родоначальником гомологічного ряду алкінів є етин $H-C\equiv C-H$, за тривіальною назвою – ацетилен, відкритий німецьким хіміком Ф. Велером (1800–1882) у 1836 р., вперше синтезований з вугілля і водню французьким хіміком М. Бертло (1827–1907) у 1862 р.

4.3.2. Номенклатура

Для складання назв алкінів виконуються загальні правила номенклатури IUPAC, див. 1.8. Наявність у молекулі потрійного зв'язку є пріоритетною і визначає головний ланцюг і початок його нумерації, незважаючи на наявність замісників. Назви алкінів утворюються із заміною суфікса **–ан** відповідних алканів на **–ін** (пропін) або **–ин** (бутин) з вказівкою перед суфіксом назви найменшого локанта атома С, між якими розташований потрійний зв'язок.



Назви радикалів утворюються, як і звичайно, доданням до назви алкіну суфікса **–іл**: $-C\equiv CH$ – етиніл; $-C\equiv C-CH_3$ – проп-1-ініл. Якщо в сполуці є подвійний і потрійний зв'язки, то шукають і нумерують найдовший ланцюг з обома зв'язками за правилом найменших номерів. При симетричному розташуванні найменші локанти належать атомам $>C=C<$ зв'язку з вказівною спочатку суфікса **–ен**, а потім **–ін**: $H_3\overset{1}{C}-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}\equiv\overset{6}{C}-\overset{7}{C}H_3$ – гепт-2-ен-5-ін, але несиметричність зв'язків не дає переваги подвійному зв'язку в нумерації, зберігаючи її в назві: $H\overset{1}{C}\equiv\overset{2}{C}-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H-\overset{5}{C}H_3$ – пент-3-ен-1-ін.

4.3.3. Знаходження в природі

Серед усіх вуглеводнів алкіни за поширеністю займають останнє місце. Крім алотропної модифікації Карбону – ланцюгового α -карбіну будови $(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-)_n$, сполуки з потрійним зв'язком зустрічаються серед рослинних токсинів – це енантотоксин і цикутотоксин вищих рослин лабазника і цикути, які належать до ФАР: викликають зниження тиску, конвульсії та смерть. У деяких рослин, нижчих і вищих грибів (базидіоміцетів) виявлені сполуки поліінового ряду, що містять від 5 до 13 атомів С.

4.3.4. Ізомерія

Через лінійну будову алкінів кількість видів ізомерії значно зменшується. Геометрична або інші види стереоізомерії неможливі.

- Структурна ізомерія ненасиченого ланцюга: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Пент-1-ин $\text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 3-Метилбут-1-ин
- Ізомерія розташування потрійного зв'язку: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Бут-1-ин $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ Бут-2-ин
- Ізомерія положення замісника: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 4-Хлорогекс-2-ин $\text{H}_2\text{C}(\text{Cl})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ та ін. 1-Хлорогекс-2-ин

4.3.5. Фізичні властивості

За кімнатних умов алкіни C_2-C_4 – безбарвні газуваті речовини без запаху, C_5-C_{16} – рідини, при кількості атомів $\text{C} \geq 17$ – тверді речовини. Такі фізичні показники, як молекулярна рефракція і густина у алкінів значно менші в порівнянні з насиченими вуглеводнями і алкенами, але тенденція до збільшення всіх фізичних величин із зростанням довжини ланцюга, включаючи т. топ. і т. кип. в ряду алкінів зберігається також як у алканів, циклоалканів і алкенів.

Довжина потрійного зв'язку становить 0,120 нм, що значно менше у порівнянні з довжинами подвійного (0,134 нм) і простого (0,154 нм) зв'язків. Електронегативність (позначка гр. літерою χ – ксі) атома Карбону у sp -стані за відносними значеннями становить 3,0, що перевищує $\chi(\text{C}_{sp^2})$ 2,8 і навіть Хлору $\chi(\text{Cl})$ 2,83.

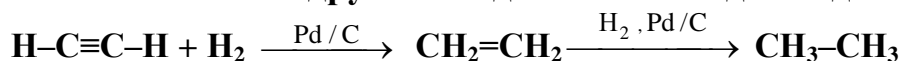
Інтенсивне поглинання УФ-світла у алкінів має той же діапазон 170–195 нм, що й у алкенів. Хвильові числа валентних коливань $-\text{C}\equiv\text{C}-$ і $\equiv\text{C}-\text{H}$ -зв'язків ІЧ-спектрів *див.* у табл. на форзацах книги. Наявність двох замісників утруднює встановлення потрійного зв'язку за ІЧ-спектрами, тому зазвичай використовують хімічні методи або спектроскопію комбінаційного розсіяння.

Хімічний зсув протона $\equiv\text{C}-\text{H}$ у спектрах ПМР відповідає пікові в області 2,3–3,0 м. ч.

4.3.6. Хімічні властивості

Своєрідна будова алкінів, наявність потрійного зв'язку та утруднена поляризація електронної густини π -зв'язків, висока електронегативність sp -гібридизованих атомів С та ін. фактори визначають особливість хімічної поведінки алкінів. Менша довжина потрійного зв'язку і велика електронегативність є причиною концентрування електронної густини в центральній частині молекули етину та її дефіциту ззовні, зниженої рухливості π -електронів і їх міцнішого сполучення з атомами С потрійного зв'язку, в порівнянні з подвійним. З одного боку, це пояснює меншу здатність алкінів до реакцій електрофільного приєднання A_E , але навпаки – сприяє приєднанню за нуклеофільним механізмом A_N . З іншого боку, зсув електронної густини від Н до атомів С поляризує зв'язок $\equiv C^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$, виникає дипольний момент молекули, а частково позитивний заряд на атомах Н обумовлює їх дисоціацію через ослаблення зв'язку і здатність до реакцій заміщення S_E .

1. Каталітичне гідрування здійснюється в дві стадії:



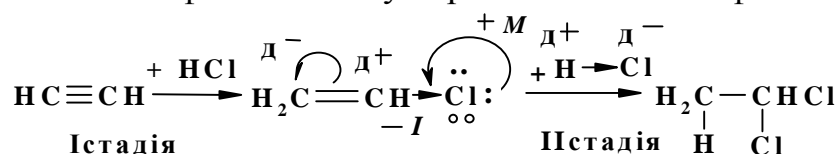
У випадку заміщених алкінів типу $R-C\equiv C-R$ у залежності від вибору каталізатору на I стадії одержують *цис*- або *транс*-ізомери етену, тобто реакція відрізняється стереоселективністю.

2а. Електрофільне приєднання галогенів відбувається ступнево:

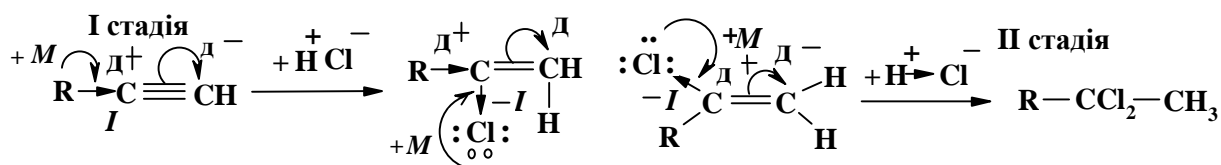


Позначка реакції – A_E . За кінетичними параметрами реакція алкінів відрізняється від галогенування алкенів меншою швидкістю і повільним перебігом II стадії; це підтверджує теоретичні висновки щодо певної інертності алкінів у порівнянні з алкенами. Знебарвлення бромної води є якісною реакцією на ненасичені сполуки.

2б. Електрофільне приєднання галогеноводнів A_E . Реакція етину з HCl відбувається в дві стадії, причому II стадія йде за правилом Марковникова, оскільки $+M$ -ефект галогену переважає його $-I$ -ефект:



Наступні члени гомологічного ряду алкінів реагують з галогеноводнями за правилом Марковникова вже на I-й стадії, завдяки $+I$ -ефекту алкільного радикалу R та зміщенню електронної густини до $\equiv CH$ з концентруванням на ньому часткового негативного заряду, до якого й приєднується протон реагенту HCl з утворенням *транс*-ізомеру:

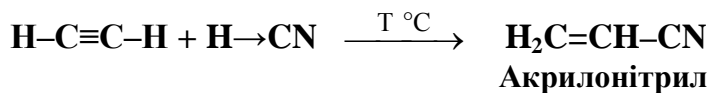


Вініловий спирт, або енол – це сполука, в якій гідроксильна група сусідує з подвійним зв'язком, що й є причиною його нестійкості та неможливості тривалого існування. Пояснення ситуації в наступному: через переважання $+M$ -ефекту ОН-групи над її $-I$ -ефектом p -електрони Оксигену вступають в спряження з π -електронами $C=C$ -зв'язку, й електронна густина зміщується у бік CH_2 -групи. Одночасно зв'язок $-O-H$ ослаблюється, H^+ звільняється та приєднується до електронегативного $C^{\delta-}$, використовуючи для зв'язку π -електрони. Відбувається миттєва трансформація в етаналь.

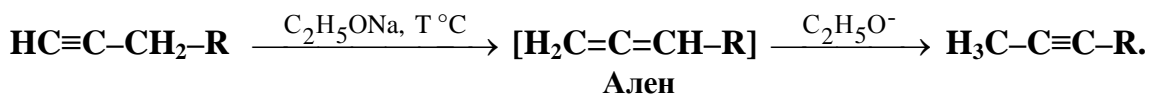
Вініловий спирт – приклад хімічної магії! Дійсно, одержати полімер з мономера, який не здатний існувати – неможливо. Але полівініловий спирт існує і навіть відносно стійкий до дії світла, кислот, лугів, морської води, органічних розчинників і мікроорганізмів. Для його одержання використовують полівінілові естери, які піддають кислому або лужному гідролізу з утворенням полівінілового спирту.

Всі реакції приєднання, що приводять до вінілових похідних, незважаючи на електрофільний або нуклеофільний характер реагентів, називаються **реакціями вінілування**.

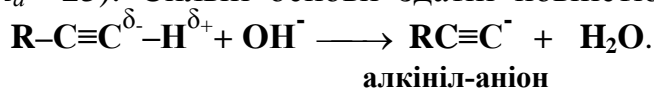
До того ж, приєднання до етину реагентів з рухливим атомом Гідрогену (HCN , CH_3COOH , метанолу, ін.) в присутності основ, каталітична циклополімеризація C_2H_2 до аренів, приєднання CO до алкінів і алкенів у присутності галогенідів Ніколу (карбонілювання) та ін. відомі як **реакції Реппе**, за ім'ям німецького хіміка-органіка В.Ю. Реппе – видатного дослідника алкінів:



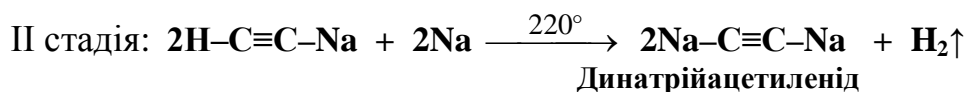
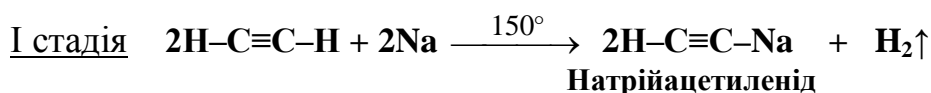
Зг. Реакція ізомеризації. В результаті дії деяких нуклеофільних агентів на алкіни відбувається їх ізомеризація (О.Є. Фаворський, 1887 р.). Йдеться про алкіни з *термінальним* (кінцевим) потрійним зв'язком, що за умов спиртового лугу перетворюються на алкін із внутрішнім потрійним зв'язком. Проміжним продуктом процесу є алени – сполуки з *кумуляованими* подвійними зв'язками:



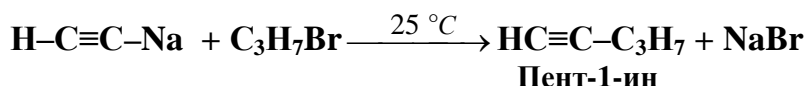
4. Реакції заміщення – це реакції заміщення атомів H алкінів на метали з утворенням т. зв. ацетиленідів. Можливість заміщення пояснюється електронегативністю sp -гібридизованих атомів Карбону потрійного зв'язку і полярністю зв'язку $C^{\delta-}-H^{\delta+}$. У реакціях заміщення проявляються кислотні властивості алкінів (для C_2H_2 $pK_a = 25$). Сильні основи здатні повністю йонізувати термінальний (кінцевий) потрійний зв'язок:



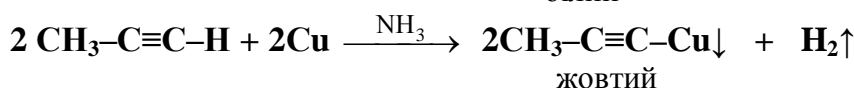
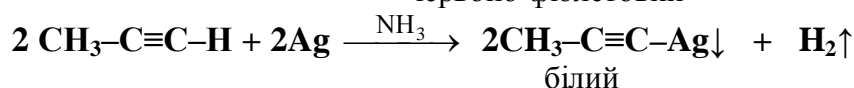
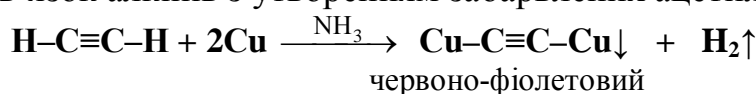
Двостадійна реакція етину з металевим натрієм відбувається при нагріванні, друга стадія йде при вищій температурі, при цьому утворюються продукти моно- і дизаміщення – вибухонебезпечні сполуки:



Аміди лужних металів (NaNH_2 , KNH_2) у рідкому амоніаку призводять до аналогічних продуктів вже при низьких температурах, реакція супроводжується виділенням NH_3 . Продуктами реакції заміщення є солі – ацетиленіди – сильні нуклеофіли, їх використовують для одержання гомологів етину:

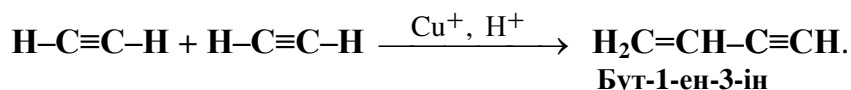


Реакції з аргентум або купрум аміакатами є якісними на термінальний потрійний зв'язок алкінів з утворенням забарвлених ацетиленідів:



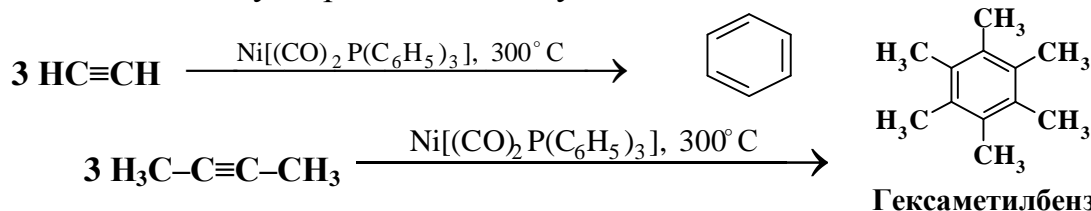
5. Реакції олігомеризації і циклополімеризації.

5а. Олігомеризація – це різновид реакцій полімеризації, тобто приєднання мономерів один до одного при нагріванні або в присутності каталізаторів з утворенням димерів або ін. олігомерів з невеликим ступенем полімеризації:



5б. Історично утворення бензену з C_2H_2 при його тривалому нагріванні (500°C) вперше у 1866 р. здійснив французький хімік П.Е.М. Бертло; пізніше пропозиція російськими хіміками М.Д. Зелінським і Б.О. Казанським (1927 р.) застосування активованого вугілля як каталізатора дозволила трохи знизити температуру реакції (до 450°C) і підвищити вихід продукту.

За допомогою комплексних каталізаторів типу $\text{Ni}[(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ здійснюється **циклотримеризація етину** – реакція Реппе (1948 р.) при 300°C з кількісним утворенням бензену або його гексаметилпохідного:

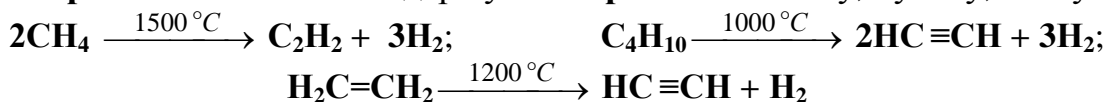


5в. Полімеризацію етину здійснюють за допомогою окисників на солях міді, що приводить до штучного одержання алотропної модифікації Карбону – карбіну ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$)_n. Вперше одержання полімерного α-карбіну здійснили співробітники Інституту елементоорганічних сполук

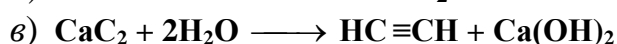
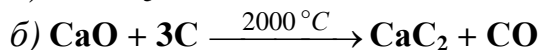
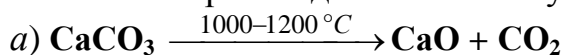
(Росія) О.М. Сладков і В.В. Коршак (50-60 рр. XX ст.). За умов каталізу Cu^+ і нагрівання відбувається синтез полієнів: $\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{Cu}_2\text{Cl}_2} -(\text{HC}=\text{CH})-_n$

4.3.7. Методи одержання

У промисловості етин одержують піролізом метану, бутану, етену:



або карбідним методом шляхом випалювання з розкладанням вапняку (а) і термічного одержання кальцій карбіду (б) з наступним гідролізом останнього до ацетилену (в):

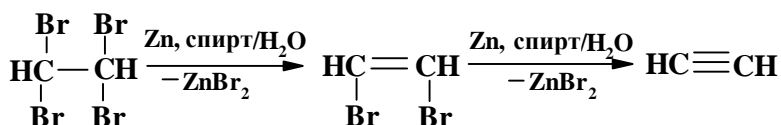


До речі, винахід карбідного методу (1862 р.) з одержанням кальцій карбіду і ацетилену належить німецькому хіміку Ф. Велеру.

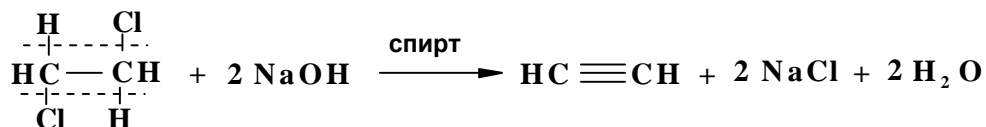
Сучасним методом є піроліз алканів або каталітичне дегідрування етану: $\text{C}_6\text{H}_{14} \xrightarrow{1200-1500^\circ\text{C}} 3\text{HC}\equiv\text{CH} + 4\text{H}_2$ і $\text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{\text{Каталіз, } T^\circ\text{C}} \text{HC}\equiv\text{CH} + 2\text{H}_2$.

Через високу вибухонебезпечність етин зберігають у зрідженому стані в ацетоновому розчині в балонах, наповнених кізельгуром.

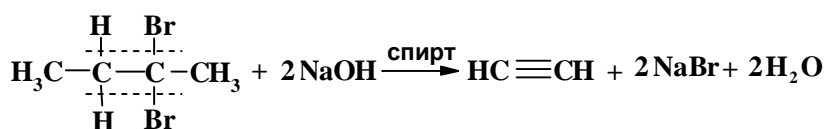
Лабораторні методи. 1. Дегалогенування віцинальних (див.1.5) тетрагалогенопохідних алканів або 1,2-дигалогенопохідних алкенів:



2. Дегідрогалогенування віцинальних дигалогенопохідних алканів:



і гемінальних ди-
галогеноалканів:



4.3.8. Екологічна небезпека забруднення

Найважливішим серед алкінів є, безумовно, етин, світове виробництво якого становить щорічно 6 млн т. Крім його використання в ацетиленокисневому зварюванні чорних металів (до 30 % виробленого C_2H_2), етин є необхідною сировиною виробничого органічного синтезу етанолу, ацетатної кислоти, акрилонітрилу, ди- і тригалогенопохідних етену, вінілхлориду, вінілових ефірів, акрилатів та продуктів полімеризації вінілпохідних – синтетичних волокон, каучуку, медичних препаратів. Серед продуктів термічної деструкції палива, зокрема в ДВЗ, головним компонентом є саме ацетилен. Усі вищеперелічені виробництва є винуватцями забруднення атмосфери ацетиленом – небезпечним антропогенним поллютантом.

За статистичними даними середній вміст C_2H_2 ($12,9 \text{ млн}^{-1}$) у повітрі великих міст розвинених країн розміщує його на 10-му місці серед газуватих органічних забруднювачів. Ацетилен входить як до газової фази, так і до аерозолів повітря. Треба відмітити його токсичну та слабку наркотичну дію і здатність до самозаймання. Для ацетилену ГДК_п $0,3 \text{ мг/м}^3$.

5. АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

5.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Зараз усі карбоциклічні вуглеводні, які містять прості та подвійні спряжені зв'язки, поєднують під егідою – **анулені**, що мають спеціальну позначку – квадратні дужки, в яких вказують розмір кільця – кількість С-атомів у циклі. Таким чином, до ануленів належать циклобутадиєн ([4]анулен), бензен ([6]анулен), циклоокта-1,3,5,7-тетраєн ([8]анулен), ін.

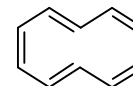


[4]-Анулен



[8]-Анулен

Неароматичними називаються анулені, в яких немає спряженої системи подвійних зв'язків (1,4-циклогексадиєн) або спряжена система не є компланарною: [10]анулен. **Антиароматичні** – це сполуки, сума π -електронів в яких відповідає формулі $\sum \pi_{електр.} = 4n$,



[10]-Анулен

напр., циклобутадиєн. **Ароматичні** – це клас поширених в природі карбоциклічних або гетероциклічних сполук, що містять стійкий (-і) цикл(и), будова якого (яких) відбиває особливості систем даного ряду і задовольняє **критерію ароматичності та правилу Хюккеля**.

Критерій ароматичності містить наступні положення:

1. Вузлові атоми (С або гетероатоми) циклу знаходяться у стані sp^2 -гібридизації (однієї $2s$ - і двох $2p$ -орбіталей).

2. Молекула ароматичної сполуки має плоску будову циклу.

3. Залишкові негібридизовані p -електрони атомних орбіталей вузлових атомів розташовуються перпендикулярно площині кільця на зв'язуючих молекулярних орбіталях (МО) основного стану молекули й утворюють спряжену систему π -зв'язків таким чином, що суцільна π -хмара p -електронів делокалізується за всією площиною кільця і має мінімальну енергію МО, тобто система є стабільною і характеризується стійкістю.

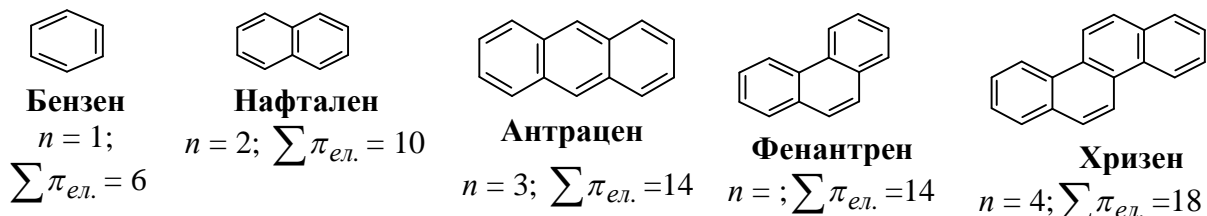
4. Система ароматичних сполук характеризується діамagnetною анізотропією, тобто в залежності від напрямку зовнішнього магнітного поля протони вузлових атомів С кільця, мають неоднакові магнітні властивості.

Правило Хюккеля сформульовано в 30-х рр. ХХ ст. на основі квантово-механічних розрахунків за методом молекулярних орбіталей лінійної комбінації атомних орбіталей (МО ЛКАО) у π -електронному наближенні і відомо як **правило ароматичності** за визначенням: плоска стабільна циклічна система, що містить спряжені π -зв'язки, має ароматичний характер і відноситься до ароматичних сполук, якщо вона містить $(4n + 2)$ π -електронів, де n – цілі числа натурального ряду 1, 2, 3...

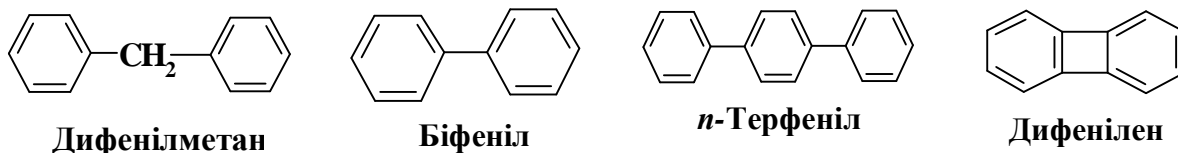
5.2. КЛАСИФІКАЦІЯ АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК

Ароматичні сполуки поділяються на **2 типи**:

1. Ароматичні вуглеводні бензоїдного типу – це бензен, його гомологи (с. 99): толуен, всі ізомери ксилену (диметилбензену), триметилбензену (мезитилену), етилбензен; галогено-, нітро-, сульфо-, ін. їх похідні, а також поліадерні системи на основі бензену, які є конденсованими системами – сполуками, що містять спільні атоми С і тому – спільний зв'язок.



До того ж до ароматичних належать системи з кількома ізольованими бензеновими кільцями, що сполучені безпосередньо, напр., біфеніл, *n*-терфеніл, дифенілен та ін., або через метиленовий місток (дифенілметан):



За сучасними уявленнями ароматичні системи бензоїдного типу також називаються **аренами**. Монокарбоциклічні арени утворюють гомологічний ряд і відповідають загальній формулі C_nH_{2n-6} . Стан гібридизації sp^2 .

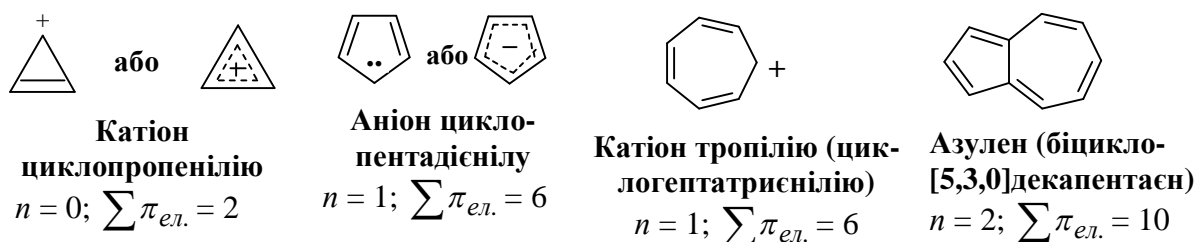
Рентгеноструктурним методом встановлено плоску будову молекули бензену у формі шестикутника з однаковими за довжиною С–С-зв'язками 0,14 нм, що є середньою величиною у порівнянні з простим (0,154 нм) і подвійним (0,134 нм) зв'язками; кут між С–С–С-зв'язками становить 120°.

Будова бензену – еталон ароматичної системи. Електронна густина шести електронів рівномірно поширюється за площиною кільця у вигляді делокалізованої електронної хмари під і над цією площиною. Саме делокалізація *p*-орбіталей спричиняє зменшення енергії молекули і сприяє стабільності системи. Завдяки делокалізації утворюється стійка система секстету π -електронів, що й зумовлює специфічні особливості аренів, т. зв. ароматичний характер, який проявляється у стійкості бензену до нагрівання, окиснення, у різкому зниженні реакційної здатності до реакцій приєднання в порівнянні з алкенами, незважаючи на «наявність» подвійних зв'язків.

Характерною для аренів є **схильність до реакцій заміщення**, однак їхній механізм відрізняється від реакцій радикального заміщення – типового для алканів (S_R), оскільки має електрофільний характер – S_E .

2. Ароматики небензоїдного типу – це сполуки, що відповідають критерію ароматичності та задовольняють правилу Хюккеля, однак не містять бензенового ядра. До небензоїдних ароматиків належать деякі **карбоциклічні ароматичні сполуки** і **гетероциклічні ароматичні системи**:

а) серед карбоциклів це йонні сполуки – циклопропенілій-катион, катион тропілію, азулен (біциклічний за будовою, біполярний йон) і циклопентадієніл-аніон (в систему делокалізації π -електронних хмар останнього включається пара електронів С, що забезпечує негативний заряд ядра.



Кількість π -електронів в системах задовольняє вимоги правила Хюккеля (Е.А.А.Й. Хюккель, 1896–1980 – німецький хімік-теоретик, вперше пояснив стійкість бензенового кільця та теоретично обґрунтував метод, за яким можна передбачати ароматичність системи);

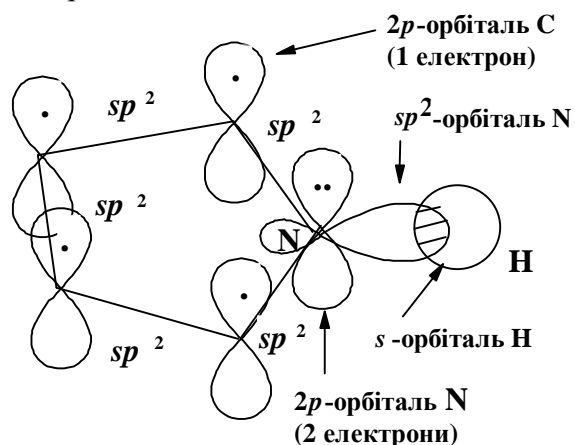
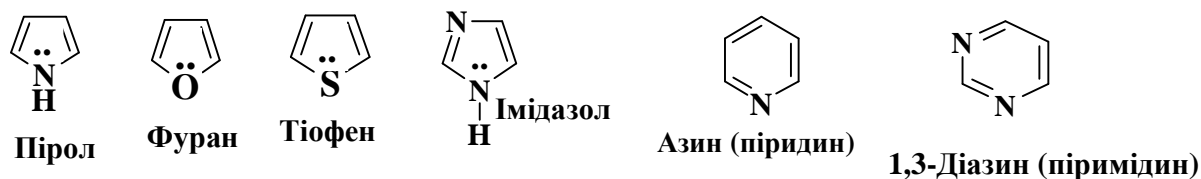


Схема 5.2.1. Електронна структура піролу

Стан валентних електронів у гетероатомі при його входженні до циклу відповідає стану sp^2 -гібридизації: напр., для піролу виникають 3 гібридизованих орбіталі атома N (за участю електрона $2s$ -орбіталі та двох електронів $2p$ -орбіталі), які утворюють зв'язок $>N-H$ і зв'язки $>N-C$.



Що стосується шестичленних циклів, то в найбільш поширених системах – піридині і піримідині, характер поведінки Нітрогену принципово відрізняється від його ролі в п'ятичленному піролі. Дійсно, в піролі атом N через електронодонорні властивості віддає залишок електронного заряду до спряженої π -електронної системи, а в піридині він має електроноакцепторні властивості й стягує електронну густину до себе. В обох випадках атом N перебуває у sp^2 -гібридизованому стані, але у побудові кілець піролу і піридину беруть участь різні орбіталі атома N. У піридині два σ -зв'язки між атомом N і α -атомами Карбону утворюються за рахунок sp^2 -орбіталей, а π -зв'язок – завдяки $2p_{\pi}$ -орбіталі, тобто для створення спряженої системи N

віддає лише один електрон (*порівняйте з піролом*), що спостерігається й у молекулі бензену. На відміну від піролу, неподілена пара електронів атома Нітрогену піридину, яка не бере участі у створенні спряженої ароматичної системи, розташовується ззовні кільця на невикористаній при спряженні третій sp^2 -орбіталі, а її орієнтація співпадає з площиною кільця молекули.

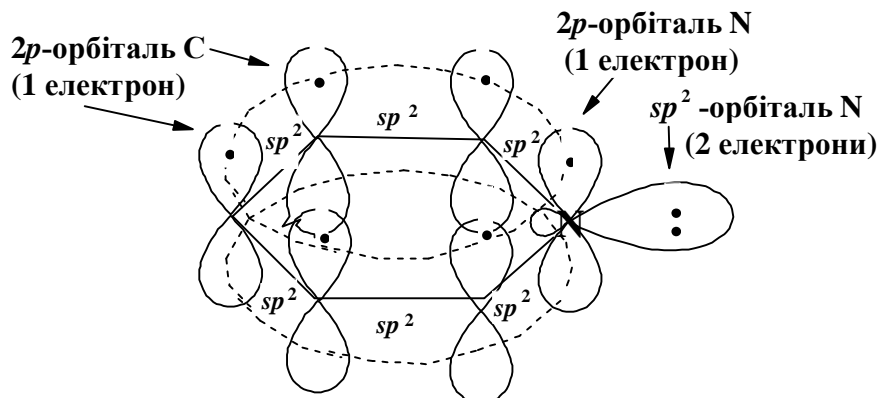
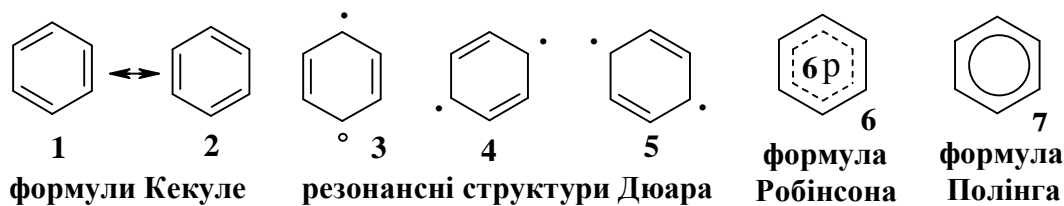


Схема 5.2.2. Електронна структура піридину

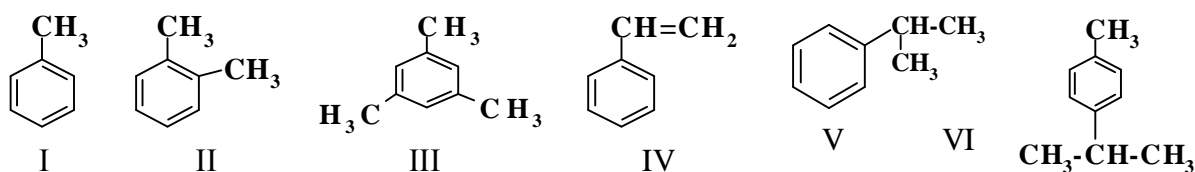
5.3. АРЕНИ – АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ БЕНЗОЇДНОГО ТИПУ

5.3.1. Структура і номенклатура аренів. Серед аренів – бензоїдних ароматичних систем, першим був відкритий і ретельно досліджувався бензен. Відкриття бензену з встановленням формули C_6H_6 належить англійському фізику і хіміку М. Фарадею (1825), однак перші описання бензену відомі з робіт І.Р. Глаубера, який одержав його розгонкою кам'яновугільної смоли ще в 1649 р. (!) Відкриття сполук, що за складом і хімічною поведінкою нагадували бензен, а деякі речовини були запашні, оскільки їх видобували з рослинних ефірних олій або смол, дозволило їх віднести до єдиного класу, названого за пропозицією А. Кекуле (1860 р.) ароматичними вуглеводнями. Саме Кекуле поширив теорію хімічної будови О.М. Бутлерова на ароматичні сполуки, запропонував циклічну структурну формулу бензену з трьома подвійними спряженими зв'язками (1865 р.).

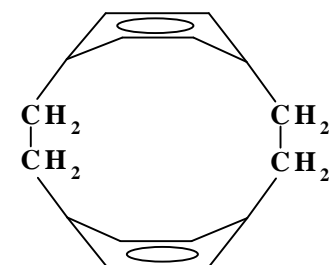
Гіпотеза А. Кекуле про відсутність фіксування π -зв'язків і можливість їх осциляції – миттєвої зміни розташування, що доведено результатами хімічних реакцій, свідчила про рівноцінність усіх атомів Карбону в молекулі (формули 1 і 2). Незважаючи на подальші спроби багатьох вчених створити оптимальну структуру бензену, формула Кекуле виявилась настільки влучною і сприятливою, що використовується досі. Дуже важливими ідеями у дослідженні структури бензену були: думка М. Дюара про розподіл електронів у бензені у вигляді кількох резонансних структур (1–5) (с. 99), мезомерні структури К. Інгольда, припущення Р. Робінсона про делокалізацію шести π -електронів у площині молекули (6). Частіше всього за сучасними уявленнями будову бензену сприймають за формулою Л. Полінга (7) як заміну фіксованих π -зв'язків колом, що зображує одну суцільну π -електронну хмару, делокалізовану за площиною кільця.



Згідно з правилами IUPAC і УНКоХіТерН для гомологів бензену та його похідних слід застосовувати назву родоначалника ряду аренів *бензен*, напр., 1,3-диметилбензен, 1,4-динітробензен; також рекомендовані тривіальні назви із закінченням *-ен*, напр., толуен (І), ксилен (ІІ), мезитилен (ІІІ), стирен (ІV), кумен (V), цимен (VI).



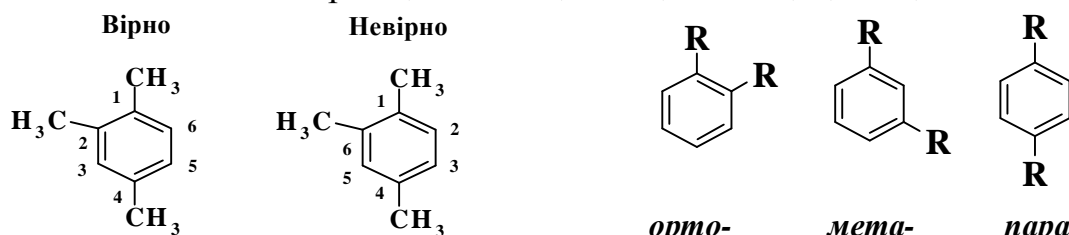
За останніми сучасними дослідженнями встановлено, що плоскі цикли бензену можуть іноді приймати аномальні форми. Напр., у [2,2] *пара*-циклофані кільця бензену змушені зігнутися через коливання диметиленових містків. При цьому виникає ефект порушення встановлених *p*-орбітальних областей кожного циклу, що ще більше зближує кільця і призводить до такого їх взаємовпливу, що повністю змінює УФ-спектр молекули у порівнянні з характерним спектром бензену.



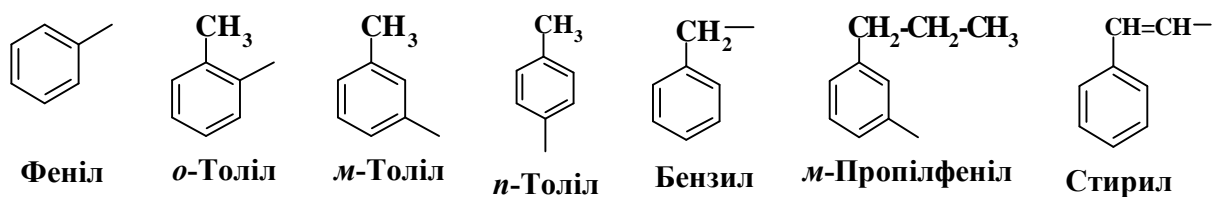
[2,2] *пара*-Циклофан
(у дужках вказано число метиленових груп)

5.3.2. Ізомерія

Ізомерія аренів є обмеженою – це ізомерія положення замісників або ізомерія самих замісників. Вказівки положень замісників зберігають той же принцип **найменших локантів**, як і в номенклатурі вуглеводнів ін. класів, додатково замісники вказуються спеціальними префіксами *орто*- (1,2-заміщення), *мета*- (1,3-), *пара*- (1,4-) – це позначки **тільки для заміщених бензенів** (їх не використовують для ін. циклічних систем). Для прикладів, що дані нижче, вірна нумерація локантів в аренах відповідає найменшим числам: номери 2, 4 менше, ніж 4, 6 або 3, 6, чи 2,5.

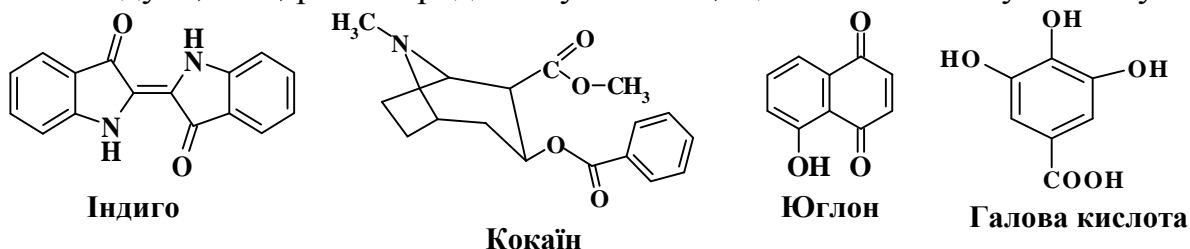


1,2,4-Триметилбензен 1,4,6-Триметилбензен (*о*-), або 1,2- (*м*-), або 1,3 (*п*-), або 1,4-
Одновалентні залишки аренів мають назву арили, тобто як і зазвичай при утворенні назв радикалів, суфікс класу аренів *-ен* змінюється на *-ил* (*-іл*):



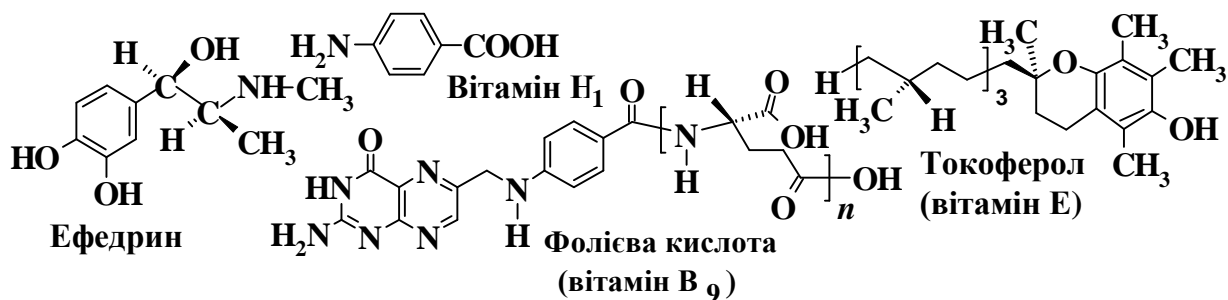
5.3.3. Знаходження в природі

Арени входять до складу вугілля і нафти, особливо їх багато в її ароматичних сортах (до 50 %). Ізольовані похідні бензену або його конденсовані з циклоалканами або гетероциклами ядра входять до складу барвників (індиго) наркотичних рослинних сполук різних груп алкалоїдів (кокаїн кушча коки, папаверин, кодеїн і морфін маку), отрут (тебаїн опію, тубокурарин хондродендрона, стрихнін насіння кількох видів блювотного горіха та ін.). Їх містять рослинні хемомедіатори інгібуючої або знищувальної дії на ін. рослини та грибки – юглон (5-гідрокси- α -нафтохінон з шкірки грецького горіха), або навіть на тварини – таніни акації (складова яких – катехін), таніни дуба, чаю, рослин родини сумахових, що містять галову кислоту.



Арени запашних речовин, напр., відомий ароматний кумарин, що застосовують у парфумерних композиціях, міститься у багатьох рослинах, в т. ч. у насінні бобів тонка (кумаруна) тропічного дерева діптерикс (до 1,5 %), а бензилацетат жасмину не тільки надає його квіткам аромату, але й має атрактивну дію – приваблює бджіл. Деякі похідні аренів з алелопатичною функцією – фенілацетатна кислота – утворюються в організмі тварин (гризунів); мікроорганізми виробляють фактор росту – *n*-амінобензойну кислоту (т. зв. вітамін H_1 , або B_x).

Арени входять до складу рослинних БАР, що застосовують як ліки (ефедрин хвойника темного) і вітаміни: B_9 (листя шпинату), К (люцерна) та Е (насіння і зародки пшениці, рису, рослинні олії). Заміщене бензенове ядро, конденсоване з птеридином, є фрагментом вітаміну тваринного походження B_2 – рибофлавіну (його джерела: молоко, печінка, яйця).



5.3.4. Фізичні властивості

За агрегатним станом бензен та його гомологи – прозорі рідини з неприємним «важким» запахом, їх температури кипіння вищі, ніж відповідних за кількістю атомів Карбону алканів, напр., т. кип. бензену 80 °С, а т. кип. гексану 69 °С, але дещо нижчі в порівнянні з т. кип. циклоалканів, напр., у циклогексану т. кип. 81 °С. Т. кип. і т. топ. аренів збільшуються зі зростанням молекулярної маси й особливо є високими у аренів з кількістю замісників ≥ 4 або конденсованих. До того ж, дурол (1,2,4,5-тетраметилбензен), нафтален, антрацен, фенантрен взагалі є тверді речовини.

Арени легко займаються і горять яскравим полум'ям, яке дуже коптить. Арени легші за воду, мають гідрофобні властивості, бензен – неполярна сполука, але несиметричні його гомологи є поляризовані та відрізняються від бензену величинами дипольного моменту.

УФ-спектри аренів мають характерну послідовність смуг: інтенсивну при 182–250 нм (α -смуга), середньої інтенсивності при 200–280 нм, (p -смуга) та невеликої інтенсивності, але специфічної тонкої структури при 240–400 нм (β -смуга). Наявність замісників у бензені і конденсованих бензенових ядрах (нафтален, антрацен) сприяє батохромному зсуву (у довгохвильову область). У спектрах конденсованих аренів спостерігається зникнення α -смуги, батохромний зсув β - і p -смуг та посилення їх інтенсивності.

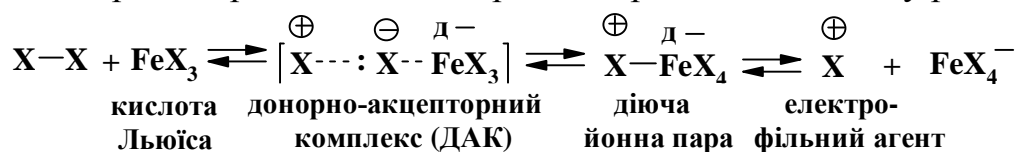
Характеристичні смуги ІЧ-спектрів С–С- та С–Н-зв'язків бензенового кільця, *див.* на передньому форзаці книги. Для ПМР-спектрів бензену характерне слабе поле, величина хімічного зсуву в області 7,27 м. ч.

5.3.5. Хімічні властивості

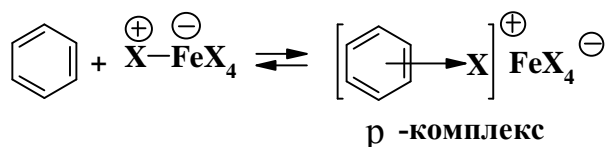
На відміну від ненасичених сполук, для аренів не є характерними реакції приєднання, за певних умов вони віддають перевагу реакціям електрофільного заміщення S_E . Зверніть увагу також на незвичайне окиснення бензену та конденсованих аренів. Важливою специфікою для похідних бензену є вплив природи замісника в ядрі на подальший напрямок введення іншого електрофільного агента.

1. Електрофільне заміщення у бензеновому ядрі S_E відбувається у присутності каталізатора – кислот Льюїса, зазвичай FeBr_3 або FeCl_3 , у кілька стадій за наступним механізмом:

1 стадія – активація діючого реагенту X_2 за участю каталізатора, шляхом гетерогенного розриву електронної пари σ -зв'язку з утворенням діючої йонної пари або електрофільного агента (електрофіла), оскільки нейтральні молекули без утворення поляризованого комплексу не здатні подолати енергію спряження π -електронів в аренах для початку реакції S_E :

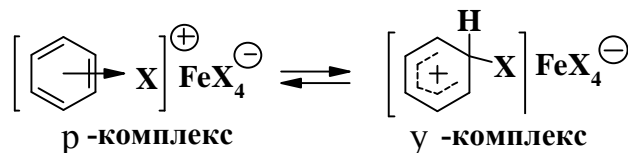


2 стадія – утворення π -комплексу. Роль електрофільного агента можуть виконувати ДАК, йонна

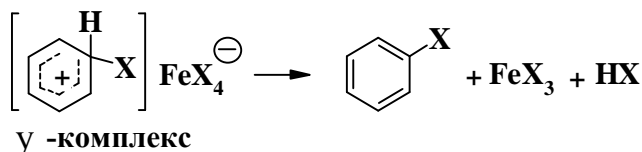


пара або електрофіл X^{\oplus} .

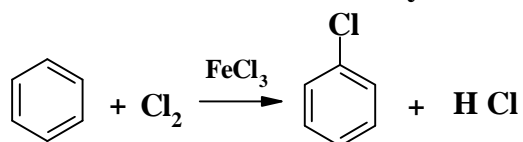
3 стадія – повільне перегрупування π -комплексу з утворенням нестійкого σ -комплексу у вигляді позитивно зарядженої неароматичної (оскільки містить 4 π -електрони), тому нестабільної, системи:



4 стадія – дисоціація σ -комплексу з втратою протона і перетворенням на стабільну заміщену ароматичну систему – продукт реакції, з одночасною регенерацією каталізатора FeX_3 – кислоти Льюїса:

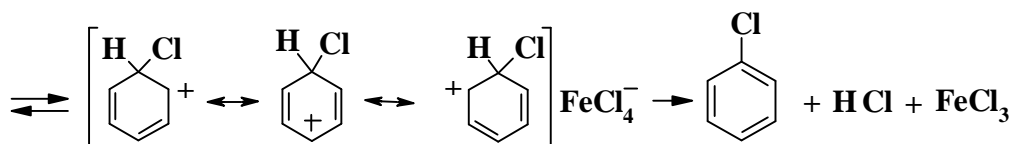
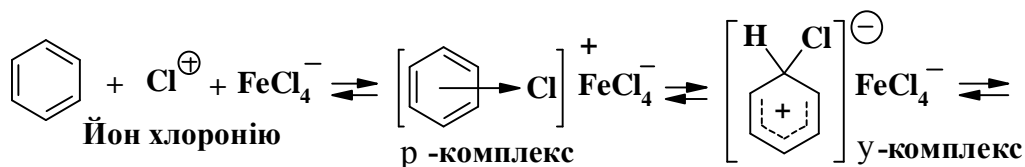
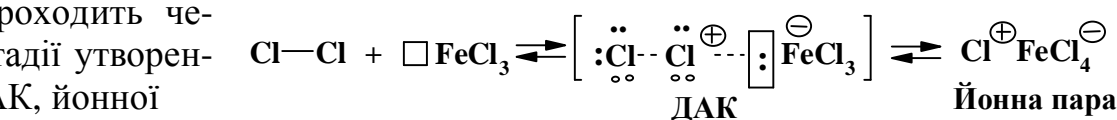


1а. Реакція галогенування:



Каталітичне хлорування в присутності Fe приводить до появи кислоти Льюїса: $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$. За рахунок поляризації молекули Cl_2 і гетеролітичного розриву зв'язку $\text{H}\text{al} | : \text{H}\text{al}$ утворення діючої електрофільної частинки Cl^{\oplus} проходить через стадії утворення ДАК, йонної

пари, її дисоціації безпосередньо до електрофільного агента – йона хлоронію, який й атакує бензенове ядро. Реакція проходить через перехідні стадії утворення π -комплексу, потім σ -комплексу – карбокатиону, в якому між електрофілом Cl^{\oplus} і C бензенового ядра утворюється σ -зв'язок. Перехідний стан не має ароматичності, але є резонансно-стабілізованим через делокалізацію 4-х π -електронів у просторі 5-ти sp^2 -гібридизованих атомів C . Продукт реакції утворюється через відрив протона від σ -комплексу з регенерацією стабільної ароматичної структури. Отже, каталітичне електрофільне заміщення в аренах має механізм приєднання-відщеплення (приєднання діючого електрофілу і відщеплення H^{\oplus}) з регенерацією каталізатора.



можливі резонансні структури у -комплексу продукт галогенування

нереакцією стабільної ароматичної структури. Отже, каталітичне електрофільне заміщення в аренах має механізм приєднання-відщеплення (приєднання діючого електрофілу і відщеплення H^{\oplus}) з регенерацією каталізатора.

c1ccccc1 + HNO_3 конц. $\xrightarrow[\text{конц.}]{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ конц., } T^\circ\text{C}}$ O=[N+]([O-])c1ccccc1 + H_2O
 Нітробензен

$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons{\text{швидко}} \text{H}-\text{O}^+-\text{N}^+=\text{O} + \text{HSO}_4^-$
 H_2O O^- $\text{O}=\text{N}^+=\text{O}$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{O}_2^- \xrightarrow[\text{швидко}]{\text{HSO}_4^-} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$$

1в. Реакція алкілювання – це процес уведення до субстрату алкільної групи. Реакція для аренів відома як алкілювання за Фріделем-Крафтом, назва реакції іменами перших розробників цієї реакції в 1877 р. – французького і американського хіміків Ш. Фріделя та Д.М. Крафтса, *відп.* Видатний хімік свого часу А.Й. Байєр за різноманітність і численність продуктів назвав реакцію «казковою чарівною паличкою». Реакція відбувається в присутності каталізатора Фріделя-Крафтса (кислот Льюїса AlCl_3 , AlBr_3) під дією алкілюючого агента, напр., галогеноалкану за схемою:

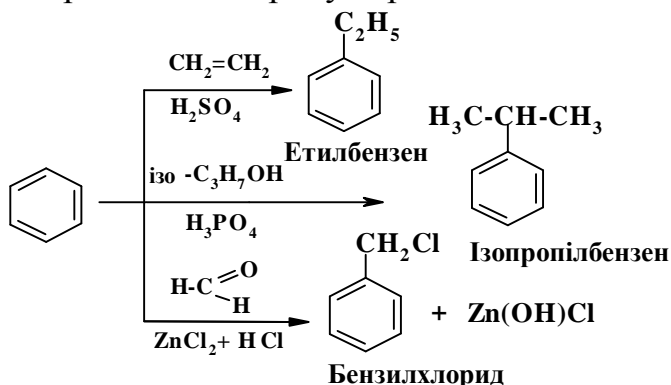
$$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{R-Cl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{R} + \text{HCl}$$

$$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{R-Cl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{R} + \text{HCl}$$
$$\text{R}-\overset{\text{D}^+}{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}}\overset{\text{D}^-}{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{I}}}}: + \square \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \underset{\text{ДАК}}{\text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\overset{-}{\text{AlCl}_3}} \rightleftharpoons \underset{\text{діюча йонна пара}}{\text{R}-[\text{AlCl}_4]^-} \rightleftharpoons \underset{\text{карбокатион}}{\text{R}^+ + \text{AlCl}_4^-}$$
$$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{R}^+ [\text{AlCl}_4]^- \rightleftharpoons \underset{\text{Р-комплекс}}{\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{R}^+ \cdots \text{AlCl}_4^-} \xrightarrow{\Delta} \left[\text{C}_6\text{H}_6^+ \cdots \text{R} \cdots \text{AlCl}_4^- \right] \xrightarrow{\gamma\text{-комплекс}} \text{C}_6\text{H}_5\text{R} + \text{AlCl}_3 + \text{HCl}$$

через швидке відщеплення перетворюється на продукт реакції алкілбензен.

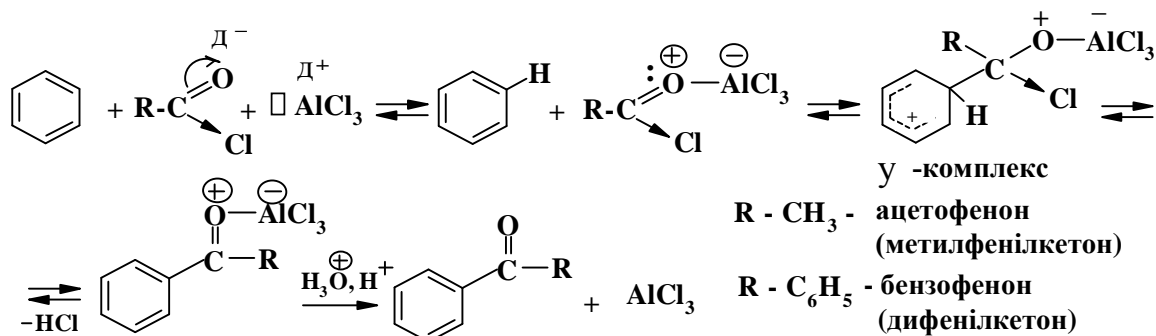
Алкілювання іншими електрофільними агентами у кислому середовищі відповідає схемі:

Реакція хлороалкілювання з одержанням бензилхлориду відома як **хлороалкілювання за Бланком** (1927 р.):



1г. Ацилювання – реакція за участю ацилюючих агентів для введення до молекули субстрату залишку карбонової к-ти – ацилу, загального виду $R-C(=O)-$, напр., ацетилу CH_3CO- , пропіонілу C_2H_5CO- , бензоїлу C_6H_5CO- тощо. Як ацилюючі агенти використовують карбонові кислоти або їх похідні – ангідриди, нітрили, амідни або хлороангідриди кислот, серед яких останні є найбільш поширеними ацилюючими агентами.

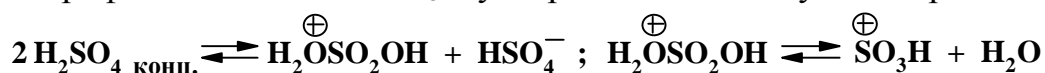
Ацилювання аренів, або **ацилювання за Фріделем-Крафтсом**, відбувається в присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса (зазвичай $AlCl_3$ або ін. кислот Льюїса BF_3 , SbF_5), при цьому продуктом реакції є кетон.



У молекулах ацилюючих хлороангідридів через сильну електронегативність Оксигену надлишок електронної густини зосереджується саме на ньому, тому каталізатор Льюїса координується з атомом Оксигену карбонілу й утворює комплексну сполуку, що уявляє собою йонну пару – діючий електрофіль. Міцність комплексу зберігається в σ -комплексі та навіть у продукті реакції і потребує для його розкладання додаткової стадії гідролізу розведеної HCl . (На схемі позначкою вільної орбіталі Al є комірочка \square .)

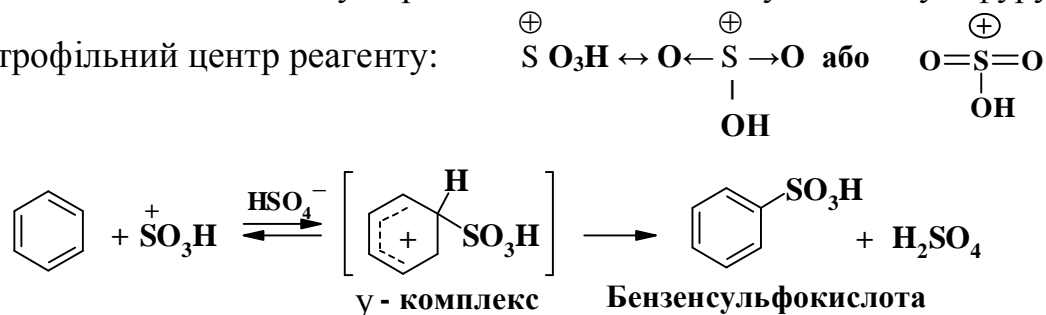
1д. Сульфонування аренів – введення до бензенового кільця угруповання – SO_3H . Дія конц. H_2SO_4 , ускладнюється оборотністю процесу, тому для зміщення рівноваги у бік продукту потрібно відганяти воду. Діюча

електрофільна частинка S^+O_3H утворюється за наступними рівняннями:



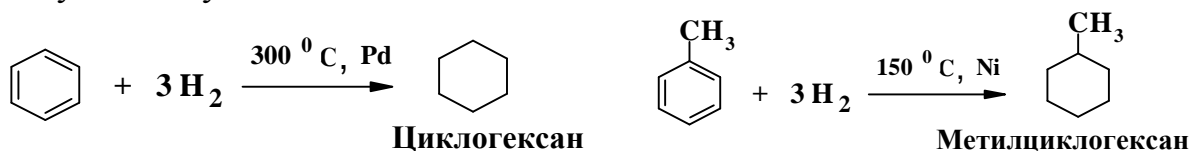
Гідросульфонієвий катіон

Зміщення електронної густини у гідросульфонієвому катіоні через більшу негативність атомів Оксигену спрямоване до них, тому атом Сульфуру – це електрофільний центр реагенту:

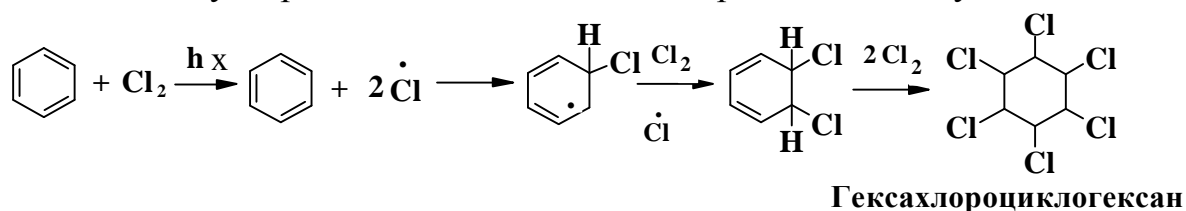


2. Реакції приєднання

Реакції цього типу не властиві для аренів, однак за умов сильного нагрівання здійснюють каталітичне гідрування бензену, яке значно легше відбувається у алкілбензенів:

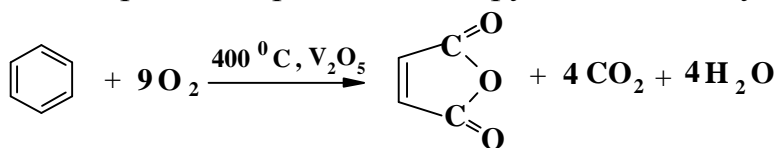


Радикальне приєднання хлору (A_R) здійснюється в умовах освітлення УФ-світлом з утворенням 1,2,3,4,5,6-гексахлороциклогексану:

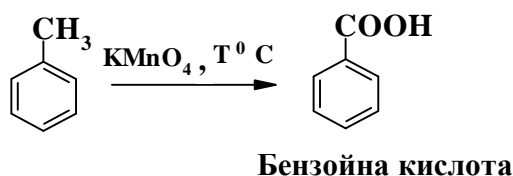


3. Реакції окиснення аренів

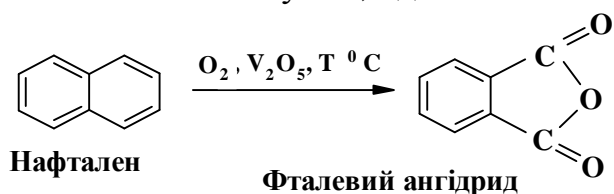
Окиснення бензену навіть сильними окисниками (HNO_3 , KMnO_4 , OsO_4 , CrO_3 , ін.) неможливе через його підвищену стійкість. Використання молекулярного кисню і каталізатора V_2O_5 призводить до руйнації молекули бензену з утворенням несподіваного продукту реакції – малеїнового ангідриду.



Гомологи бензену окиснюються звичайними окисниками, причому окисненню підлягає замісник у бензеновому ядрі, тобто ядро залишається без змін:

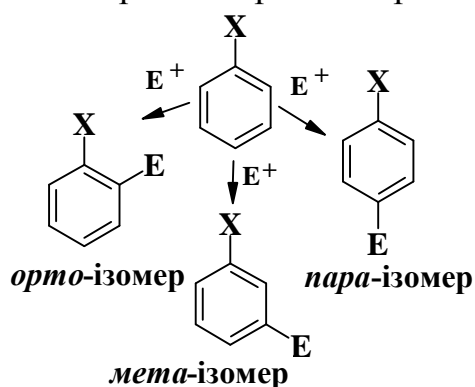


У випадку багатоядерних аренів окисненню за умов, однакових з умовами окиснення бензену, підлягає тільки одне бензенове кільце, напр., продуктом окиснення нафталену є фталевий ангідрид:



5.3.6. Правила орієнтації в реакціях електрофільного і нуклеофільного заміщення аренів

Завдяки рівноцінності всіх атомів Карбону в бензені, не має ніякого значення, який атом Гідрогену буде заміщуватися в реакціях S_E . Однак, якщо бензенове кільце містить деякий замісник X, то решта положень, що залишаються вільними, не будуть рівноцінними для наступних реакцій S_E або S_N . Природа замісника X впливатиме на подальше утворення ди-, три і тетразаміщених продуктів, а саме, на напрям наступного заміщення. Це пояснюється тим, що первинне введення замісника у неполярне ядро бензену руйнує рівномірність електронної густини, порушує її симетричність і стає причиною поляризації заміщеної молекули, що і створює можливість 3-х напрямків при повторному заміщенні, тобто виникнення ізомерів.



Хоча реакційні та каталітичні умови, стеричні чинники і природа реагенту впливають на реакційну здатність аренів, для реакцій електрофільного заміщення найголовнішим впливом є активуюча або дезактивуюча роль першого замісника в аренівому кільці.

Спираючись на цей фактор, усі можливі замісники поділяють на **2 групи**:

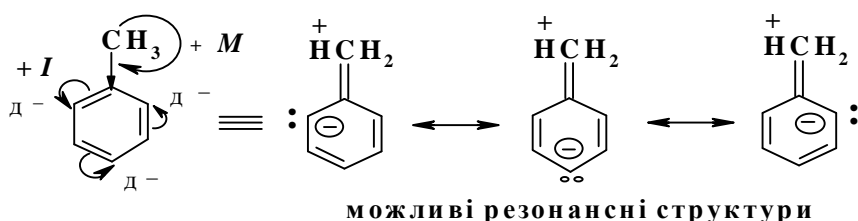
I група – це активуючі орієтанти (крім галогенів), або замісники **I роду** – до них відносять електронодонорні замісники у молекулах аренів, що направляють у реакціях S_E другий замісник у положення *орто*- й *пара*-, тому їх також називають *орто*-, *пара*-орієтантами:

Алкилі (CH_3 -, C_2H_5 -, C_3H_7 -, ін.), $-\text{OH}$, $-\text{OR}$ (CH_3O -, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ - ін.), $-\text{N}=\text{N}-$, аміногрупи $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ ($-\text{NHCH}_3$), $-\text{NR}_2$ ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), $-\ddot{\text{O}}:^-$, феніл C_6H_5 -, галогени ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$), $-\text{SR}$ ($-\text{SH}$, $-\text{SCH}_3$).

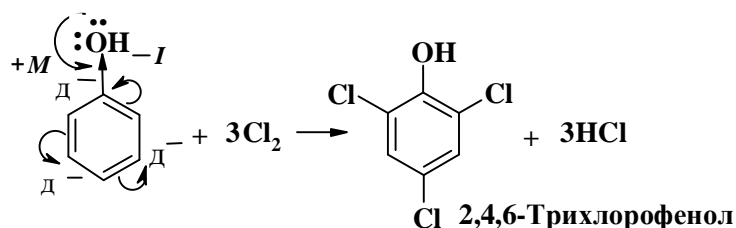
Увага! Хоча галогени відносять до замісників I роду, що пояснюється їх *орто*- й *пара*-орієнтівною здатністю, вони не є активуючими орієтантами.

Замісники I роду забезпечують підвищення електронної густини особливо в *о*- та *п*-положеннях бензену при різних комбінаціях електронних ефектів. Найбільш характерними є наступні випадки:

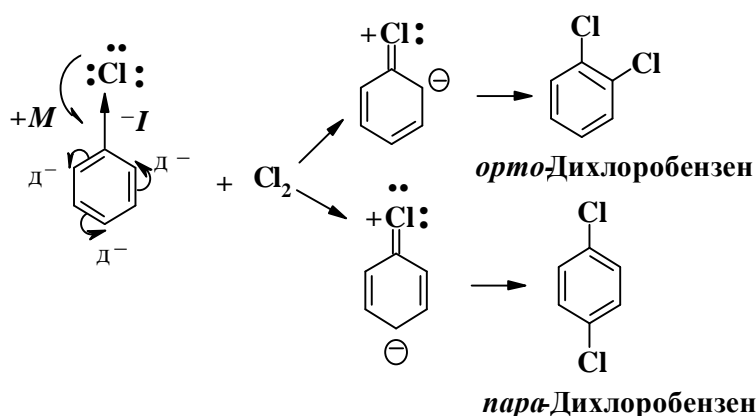
а) наявність замісника, що має **+I-** та **+M-ефект**, приводить до реалізації кількох резонансних структур, в яких збільшення електронної густини відбувається в *о*- та *п*-положеннях, напр., для CH_3 - можливими є такі:



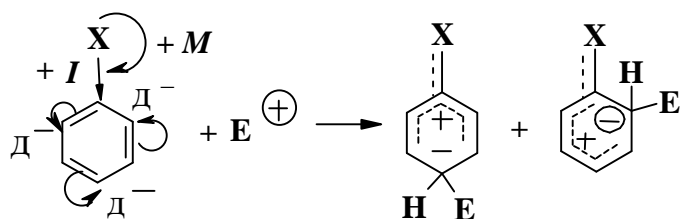
б) змішані електронні ефекти замісника з перевагою мезомерного: **+M- > -I-ефект**, напр., $\text{CH}_3\text{O}-$, $-\text{OH}$ також створюють підсилення залишку електронної густини в *о*- та *п*-положеннях з утворенням відповідних ди- або тризаміщених продуктів.



в) *дезактивуюча* роль галоген-замісників пояснюється через порівняння негативного індукційного ефекту і позитивного мезомерного ефекту у статичному стані заміщеного бензену **+M- < -I-ефект**. Але у динамічному стані, за рахунок виникнення *p*- π -спряження – *p*-електронів галогену і π -електронів арену, галогенобензени проявляють електронодонорні властивості, оскільки трохи підвищують електронну густину в *орто*- й *пара*-положеннях і, незважаючи на дезактивуючу дію, зберігають орієнтацію замісників I групи. Отже, внаслідок позитивного ефекту спряження галогену, дезстабілізація σ -комплексу є меншою в *орто*- і *пара*-положеннях.



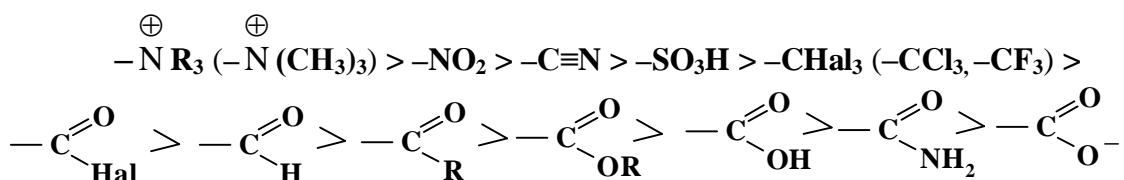
Напрямок орієнтації електрофіла (E^+) для замісників I-го роду пояснюється утворенням характерних стійких та стабілізованих проміжних σ -комплексів за схемою:



Стабілізовані σ -комплекси

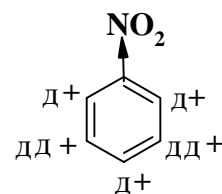
Все вищеперелічене теоретичне тлумачення разом з експериментом свідчать, що наявність замісників I роду сприяє більш легкому проходженню реакції, посилює реакційну здатність аренів, забезпечує м'які умови реакції, збільшує її швидкість (крім випадку дезактивуючих галогенів, де процес йде повільно), забезпечує *о*- і *п*-продукти заміщення.

II група – дезактивуючі орієнтанти, або замісники II роду – це електронакцепторні замісники, що спрямовують другий замісник у реакціях S_E у *мета*-положення, вони також називаються *мета*-орієнтантами і за потужністю дезактивуючої здатності розміщуються у такий ряд:

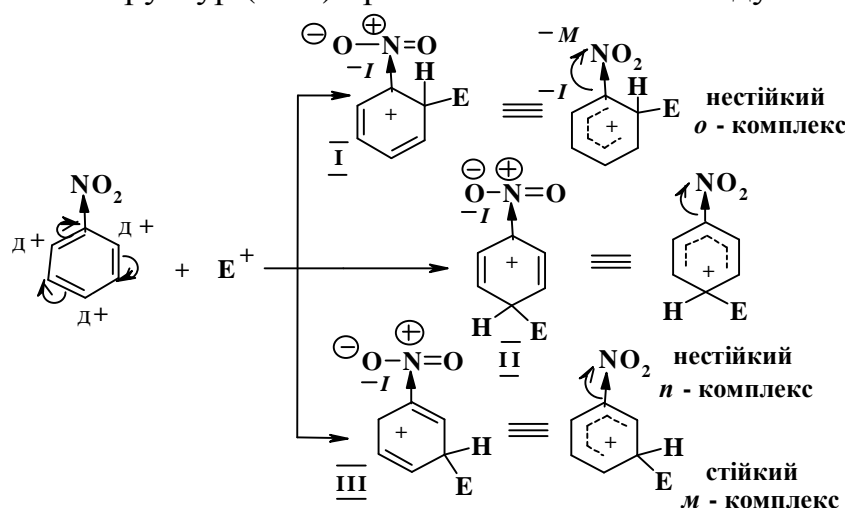


Для замісників II роду є характерними:

а) **-I- та -M-ефект**, наслідком чого є стягування до себе електронної густини, що зменшує електронну густину кільця через її відтік у напрямі до замісника та зосередження частково позитивних зарядів в *о*- та *п*-положеннях:



б) стан дестабілізації проміжного σ -комплексу, особливо в *о*- та *п*-положеннях ядра ($\delta+ > \delta\delta+$), оскільки серед можливих мезомерних структур деякі з них через сусідство позитивних зарядів є настільки невігідними, що можуть взагалі не утворюватися. Це знижує ймовірність утворення *орто*- і *пара*-граничних структур (I і II) і робить їх σ -комплекси дуже нестійкими.

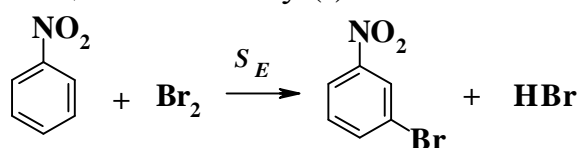


При цьому дестабілізація *мета*-положення виникає в меншому ступені, єдиною з можливих більш-менш вигідних резонансних структур стає III, до того ж *мета*- σ -комплекс виявляється достатньо стійким, тому орієнтація другого замісника відбувається саме у *мета*-положення. Серед *мета*-

орієнтантів слід розрізняти замісники зі сильною ($-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{R}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CF}_3$) або помірною $-\text{COOH}$, COONH_2) дезактивуючою дією.

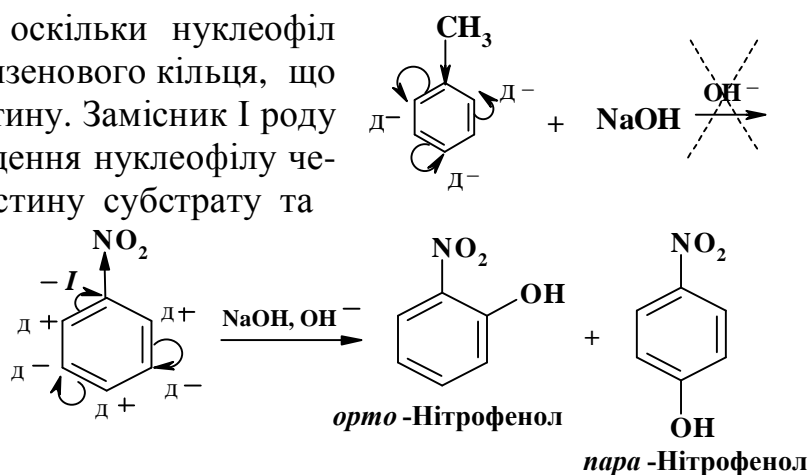
Всі реакції аренив із замісниками II роду об'єднує утрудненість процесу, його жорсткі умови, низька швидкість; остання є меншою у порівнянні з аналогічними реакціями S_E незаміщеного бензену (!).

Прикладом *мета*-орієнтації є реакція бромовання нітробензену:



Для завершення теми необхідно відмітити, що монозаміщені бензе-ни також реагують з нуклеофільними реагентами за механізмом S_N . При цьому замісники I і II роду у бензеновому ядрі орієнтують діючий нуклео-

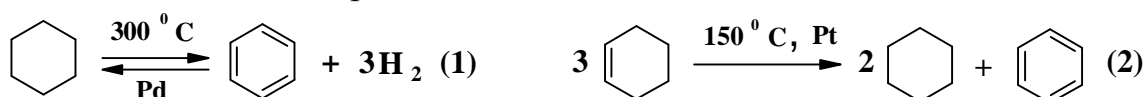
філ протилежним чином, оскільки нуклеофіл атакуватиме положення бензенового кільця, що збіднені на електронну густину. Замісник I роду надзвичайно утруднює введення нуклеофілу через щільну електронну густину субстрату та повну відсутність частково позитивно заряджених центрів на атомах Карбону. Але замісник II роду здатний орієнтувати нуклеофіл в *орто*- та *пара*-положення кільця.



5.3.7. Методи одержання

Найголовнішими процесами добування аренів з природних джерел є переробка нафти та суха перегонка кам'яного вугілля.

1. Переробка нафти включає насамперед перегонку здебільше її ароматичних сортів з одержанням бензену та його перших гомологів. Крім того, застосовують такі прийоми каталітичного крекінгу, як риформінг (470–550 °C) і платформінг проміжної нафтової фракції при 62–85 °C (див. 3.1.6.А.2.б, в). Розроблено технологію виділення бензену з рідких продуктів піролізу нафтопродуктів. Загальним методом каталітичного крекінгу є ароматизація нафти – каталітичні процеси дегідрогенування циклоалканових сортів нафти (розробки М.Д. Зелінського), відомі як зворотний каталіз Зелінського (1) і незворотний каталіз Зелінського (2):



2. Переробка кам'яного вугілля методом сухої перегонки, тобто піроліз (за умов високотемпературного нагрівання до 1200 °C у безповітряному середовищі) приводить до одержання кам'яновугільної смоли, коксових газів і коксу – твердого залишку. Крім того у воді, що конденсується у спеціальному відділі коксової печі – газозбірнику, розчинюються побічні продукти піролізу: фенол, газуваті амоніак, гідрогеносульфур H_2S .

З кам'яновугільної смоли шляхом фракційної дистиляції у певному діапазоні температур одержують 5 основних фракцій і залишок – пек, з якого виділяють конденсовані вуглеводні хризен, пірен і вищі парафіни.

I фракція – **легкі масла**: бензен (1,6 %) та ін. ацени (толуен 0,25 %, ізомери ксилену 0,03 %), гетероциклічні сполуки – тіофен, піридин;

II фракція – **фенольні масла**: фенол (2 %) та його гомологи, поліциклічні – нафтален (сер. 5 %), інден;

III фракція – **нафталенові масла** – нафтален, його гомологи, індол.

IV фракція – **важкі масла**: похідні нафталену, флуорен;

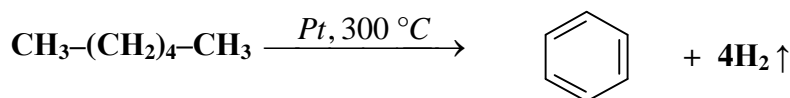
У фракція – фенантрен (до 6 %), антрацен (до 2 %; до речі, його першовідкривачами ще у 1832 р. були Ж.Б. Дюма і О. Лоран.), карбазен (карбазол).

Повний аналіз кам'яновугільної смоли встановлює близько 400 різних органічних речовин ароматичної природи, зокрема гетероциклів.

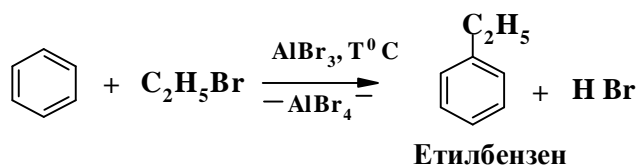
Коксовий газ, крім водню, метану, етену й амоніаку, містить бензен (30 г/м³) і толуен (10 г/м³), які відділяють після його охолодження.

3. Синтетичні методи: а) тримеризація етину, див. 4.3.6.(5б);

б) дегідроциклізація алканів:

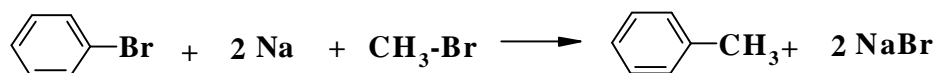


в) синтез гомологів бензену шляхом алкілювання бензену або його галогенопохідних



• за реакцією Фріделя-Крафтса:

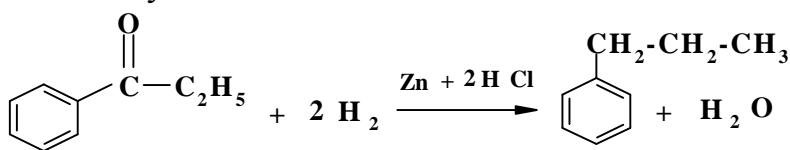
• за реакцією Вюрца-Фіттіга:



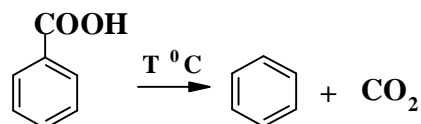
або використання ароматичних сполук із оксигеновмісними замісниками:

• відновлення

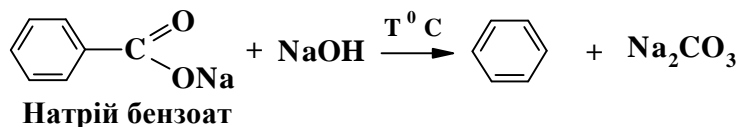
ароматичних кетонів:



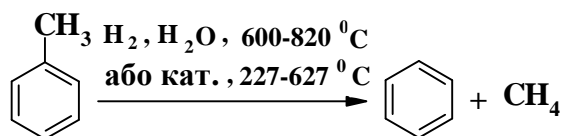
г) метод Е. Мічерліха (Мітчерліха) – декарбоксилювання бензойної кислоти (1833 р.):



д) лужне декарбоксилювання солей бензойної кислоти:



е) термічне деалкілювання толуену:



5.3.8. Екологічна небезпека забруднення аренами

Про серйозність й актуальність небезпеки забруднення довкілля сполуками, що містять бензенове кільце, свідчить той факт, що арени входять у 8 груп з 13, що об'єднують особливо небезпечні, т. зв. **пріоритетні забруднювачі** – компоненти «чорного списку», який складено Агентством з охорони навколишнього середовища (США) ще в 1980 р. Ароматичні вуглеводні входять до складу головної фракції органічних забруднень по-

вітря міст – близько 30–35 % від суми вуглеводнів C_4 – C_{12} . Бензен та його гомологи мають високу фізіологічну активність та вкрай токсичні. Середній вміст аренів у повітрі міст США (дані 1992 р. у млн^{-1}): бензену 12,6, його гомологів – *o*-ксилену (7,2), етилбензену (5,9), *m*-етилтолуену (5,3), 1,2,3- і 1,3,5-триметилбензену (3,4 і 3,0, *відп.*), *o*- і *n*- етилтолуену (обидва 2,9), 1,4-діетилбензену (2,4). Вже в парах вони діють на ЦНС; при систематичному вдиханні порушують функцію кровотворних органів. Сильне отруєння може бути смертельним. До летких хлоровмісних сполук належать бензил- і бензиліденхлориди, *o*-, *m*-, *n*-хлоротолуени і хлоробензен.

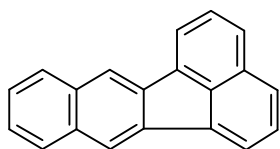
У рідкому стані бензен – отрута крові: проникає в організм навіть крізь шкіру, викликає зміни складу крові, крім того подразнює шкіру. Надзвичайна токсичність бензену пояснюється його гідрофобністю і неможливістю до швидких перетворень в організмі і участі в процесах метаболізму.

Таким чином, бензен накопичується в організмі, особливо вражаючи печінку та кров. Зараз (дані 1995, 1998 рр.) рівень забруднення водного середовища України та Росії становить для алкілбензенів 1,0–1,5 мкг/дм^3 .

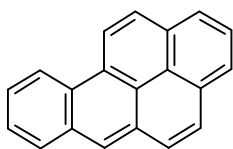
ГДК (бензену, толуену) у ґрунті – 0,3 мг/кг , у воді – 0,5 мг/дм^3 , у повітрі для бензену – 5 мг/м^3 , для толуену і ксиленів 50 мг/м^3 .

До небезпечних шкідливих похідних бензену відноситься нітробензен, ГДК_{сд} якого у повітрі становить 0,005 мг/м^3 ; нітрохлоро- і дихлоробензен, їх ГДК у господарчих водах – 0,05 та 0,002 мг/дм^3 , відповідно.

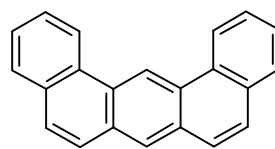
Серед хімічних забруднень біосфери особливо небезпечними є **канцерогени** – речовини, що викликають захворювання на рак, оскільки навіть у мікрограмових кількостях сприяють зародженню й росту злоякісних пухлин. Найбільшу увагу привертають поліядерні ароматичні вуглеводні (ПАВ, окрема група у «чорному списку»), оскільки багато з них є канцерогенними: бенз[а]пірен викидних газів автотранспорту, металургійних підприємств і тютюнового диму, 1,2,7,8-дибензантрацен (онкологія легенів, молочної залози, саркома шкіри) та ін., також *див.* 7.1. Всі ацени чинять пригнічену дію на еритроцити крові та є отрутами крові.



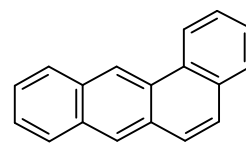
Бензо[*k*]флуорантен



Бенз[*a*]пірен



Дибенз[*a,c*]антрацен

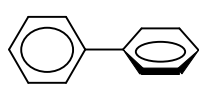


Бенз[*a*]антрацен

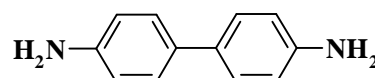
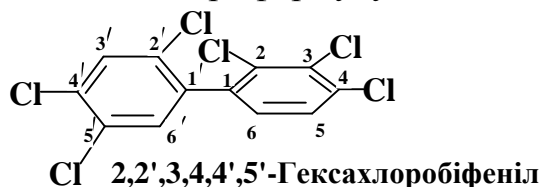
Зараз ПАВ спостерігають у повітрі, воді та ґрунтах. В атмосферних аерозолях їх ідентифіковано понад 150, причому до 90 % ПАВ містяться у частинках діаметром $< 3,3$ мкм , які мають високу проникаючу здатність до верхніх дихальних шляхів і бронхів людини, а частинки < 1 мкм безпосередньо досягають альвеол легенів. З широким поширенням ПАВ у біосфері пов'язують збільшення злоякісних утворень у людини, знищення тварин, морських риб і загибель китів. Встановлена канцерогенність ПАВ забороняє застосовувати нафтаген як домашній засіб проти молі.

Цікаво зазначити, що токсичність таких ПАВ, як фенантрен і флуорантен в дослідях з дафніями знижувалась за умов присутності у воді гумусових сполук, напр., типових для прісноводних водойм фульвокислот з концентрацією 10–50 мг/дм³. Це пояснюється утворенням асоціатів фульвокислот з ПАВ, що знижує їх концентрацію і, як наслідок, викликає зменшення токсичного ефекту й позитивно впливає на життєдіяльність дафній.

Велику групу пріоритетних забруднювачів також складають поліхлоровані та полібромовані біфеніли (2,3'-, 2,4'-, 4,4'-дихлоробіфеніли, 2,2',3,4,4',5'-гексахлоробіфеніл та багато ін.), й окрема група біфенілу, бензидину, дихлоробензидину та ін., які здатні акумулюватися у живих тканинах (жирова тканина, молоко тварин і жінок) у більш високих концентраціях, ніж їх вміст у довкіллі. Ці екологічно небезпечні речовини високої персистентності та токсичності здатні знижувати народжуваність тварин, що може призвести до вимирання популяцій. Через це пестициди, що містять біфеніли, зараз заборонені, як і ДДТ, до складу якого входять фенільні замісники, заміщені на хлор (формулу ДДТ див. 3.1.8).



Біфеніл



Бензидин

До речі, аналіз пріоритетних забруднювачів «чорного списку» показує, що близько 60 % екотоксикантів є галогенопохідними, які також відрізняються великою ліпофільністю і персистентністю. Отже, такий «гримучий гібрид» арену та галогенів призводить до потужних ксенобіотиків, які накопичуються у водних екосистемах, ґрунтах, біоакумулюються у різних видах ліпідних тканин, здатні до екологічної біомагніфікації – накопичення в організмі за рахунок процесів живлення.

5.4. ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

5.4.1. Класифікація гетероциклічних сполук

Гетероциклічні сполуки – це складні органічні сполуки циклічної будови, в яких один або більше атомів Карбону заміщені на інший – т. зв. гетероатом. Здебільшого роль гетероатома відіграють атоми таких хімічних елементів, як N, O, S; а цикли, що містять Si, P, B, Sn, поширені та вивчені набагато менше.

Розрізняють хімію **ароматичних гетероциклів, ненасичених і насичених гетероциклів**, див. схему 5.4.1.

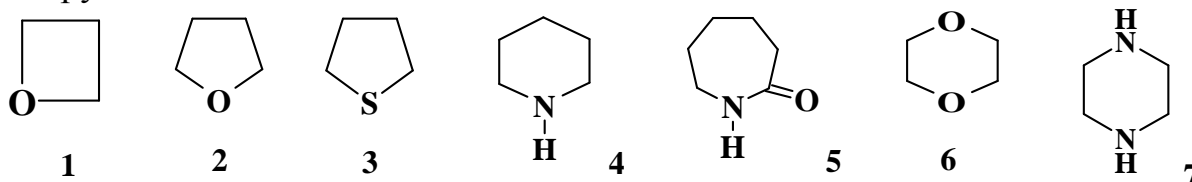
5.4.2. Загальні уявлення про насичені і ненасичені гетероцикли

Насичені гетероцикли поділяють на одногетероатомні – такі, як оксетан (1), тетрагідрофуран (2), тіофан (3), піперидин (4), деякі лактами, напр., капролактан (5), та полігетероатомні – гетероцикли з кількома гетероатомами, напр., діоксан (6), піперазин (7), властивості яких наближені

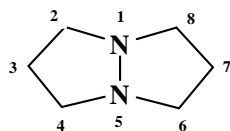


Схема 5.1. Класифікація гетероциклів

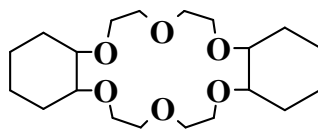
до властивостей їх аналогів з відкритим ланцюгом з урахуванням ефекту напруження в циклі.



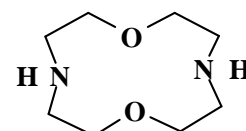
Різновидом насичених гетеросистем можуть бути **конденсовані** гетероцикли з кількома гетероатомами, напр., 1,5-діазабіцикло[3.3.0]октан



1,5-Діазабіцикло[3.3.0]октан

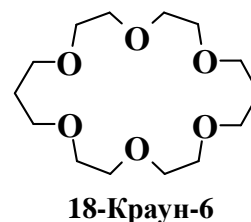


Дидиклогексано-18-К-6



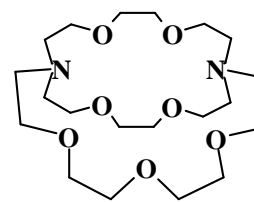
1,7-Діаза-12-краун-4

(у квадратних дужках вказується кількість С-атомів у циклах, що розташовані між гетероатомами), і **макроциклічні**. Останні поділяють на **моноядерні**, напр., краун-етери (18-краун-6), діазакраун-етери (1,7-діаза-12-К-4, де 1 і 7 – локанти атомів N, 12 – цифра кількості всіх атомів в циклі, 4 – кількість гетероатомів, літера К – скор. «краун» (від англ. *crown* – корона), що позначає належність до своєрідного типу макроциклічних етерів); **поліядерні**, напр., корини, криптанди



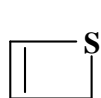
18-Краун-6

(прикладом останніх є [3.2.2]-К, де обидва цикли мають спільні атоми Нітрогену, а цифри в назві визначають кількість атомів Оксигену в ланцюгах між вузловими Нітрогенами з переліком у порядку зменшення). **Конденсовані макрополігетероцикли** – це системи, ядра яких мають сумісні зв'язки, напр., дициклогексано-18-К-6.

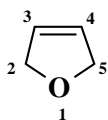


Криптанд ([3.2.2]-К)

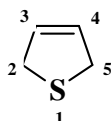
До **ненасичених гетероциклів** відносяться гетероцикли, що містять один або кілька подвійних зв'язків, також це можуть бути частково відновлені ароматичні гетероцикли (цифри в назвах вказують **номери гідрованих атомів С або N**, крім того номенклатура IUPAC допускає вказівку атома С, що має «надлишковий» Гідроген – 4Н- або 2Н-, див. с. 119):



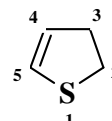
2 - Т і е т



2,5-Дигідрофуран

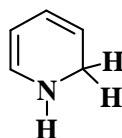


2,5-Дигідротіофен

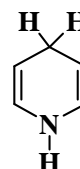


2,3-Дигідротіофен

Їх властивості відрізняються від відповідних лінійних ненасичених сполук через взаємний вплив електронів гетероатома та π -електронів подвійного зв'язку.



1,2-Дигідропіридин
або 1,2-дигідроазин



1,4-Дигідропіридин
або 1,4-дигідроазин

5.4.3. Гетероцикли – ароматичні системи небензоїдного типу

Найбільш поширеними в природі й цікавими системами для науки є **ароматичні гетероцикли**, які розглянемо в цьому підрозділі. Різноманітність **ароматичних гетероциклічних систем** є величезною, і навіть відносно вичерпаний їх розгляд неможливий, оскільки хімію кожного гетероциклу вивчають окремі наукові школи, а найбільш важливим серед них присвячено цілі монографії, напр., «Фуросани і фуразани», «Хімія піролу», «Хімія імідазолу», багатотомні видання «Гетероциклічні сполуки» та ін. Тому в даному розділі обговорено основні принципи, найважливіші для розуміння хімічних властивостей головних гетероциклічних ароматичних систем, що мають найбільше практичне значення і природне поширення.

Через велику значущість у природі, різноманітну біоактивність, фізіологічну важливість для людини, ароматичні гетероцикли є не тільки цінними і незамінними природними сполуками, але й дуже цікавими об'єктами для теоретичної органічної хімії та корисними для численних галузей народного господарства: фармації, органічного синтезу, медицини, технології фарбування, ткацтва, виробництва засобів захисту рослин тощо.

Ароматичні гетероцикли класифікують за кількістю гетероатомів в циклі, напр., 1 група – *моноциклічні*, що містять 1 гетероатом і II група – *поліциклічні конденсовані системи з одним гетероатомом*, див. схему 5.1.

До першої групи належать:



Пірол



Тіофен



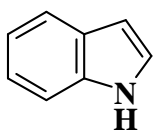
Фуран



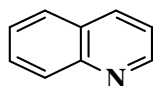
Піридин

За IUPAC
піридин
має назву
азин.

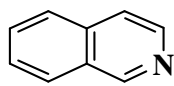
Прикладами гетероциклів II-ої групи є:



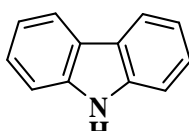
Індол



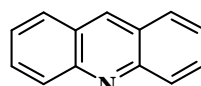
Хінолін



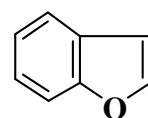
Ізохінолін



Карбазол

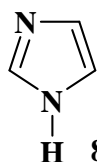


Акридин

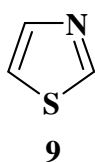


Бензофуран

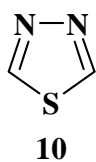
Багато важливих гетероциклів містять 2 і більше гетероатомів (на схемі 5.1 це III група), серед них найпоширенішими є п'ятичленні – імідазол (8), тіа-зол (9), 1,3,4-тіадіазол (10), піразол (11), фуразан (12), та шестичленні: піразин (1,4-діазин, 13), піримідин (1,3-діазин, 14), піридазин (1,2-діазин, 15):



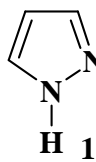
8



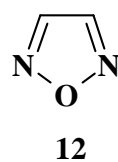
9



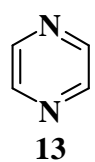
10



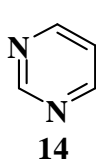
11



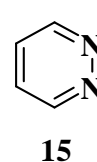
12



13

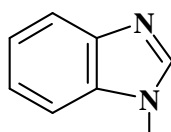


14

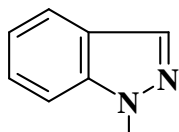


15

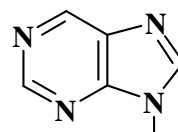
До конденсованих полігетероциклічних систем (систем з кількома гетероатомами, IV група, схема 5.1) відносяться бензімідазол, індазол, пурин, птеридин, діоксин (с. 134) і т. ін.



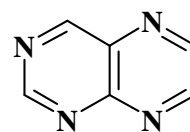
Бензімідазол



Індазол

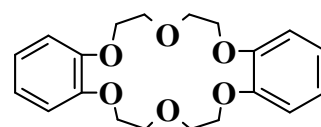


Пурин



Птеридин

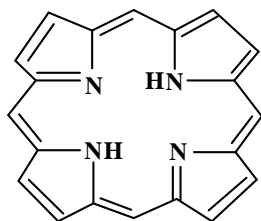
Окрема група **ароматичних** гетероциклів з кількома гетероатомами – це макроциклічні системи, що поділяють на 2 типи: V група – макрогетероцикли, конденсовані з аренами, напр., дибензо-18-краун-6, і VI – полігетероциклічні системи, в яких гетероцикли зв'язані один з одним метиновими або аза-містками, а разом являють собою єдиний ароматичний ансамбль, напр., гетероцикл порфіну (30 π -електронів) та його похідні – порфірини, заміщені фталоціаніни. Слід зауважити, що гетероциклічні системи **корину** та його похідних – кобаламінів, вітаміну B₁₂, незважаючи на схожість з порфіном, не є ароматичними через переривання спряження, але система корину з 20-ю π -електронами має високий ступінь делокалізації електронної густини і утворює міцні комплекси.



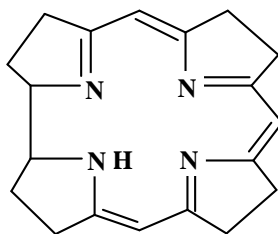
Дибензо-18-краун-6

Крім того, всім моногетероциклам притаманна класифікація за розміром циклу: три-, чотири-, п'яти-, шести-, семичленні тощо, або за природою гетероатома: оксагетероцикли (фуран та ін.), азагетероцикли (пірол та ін.), тіогетероцикли (тіофен та ін.), силіційгетероцикли (силол та ін.), германогетероцикли (гермол та ін.), фосфорогетероцикли (фосфол та ін.), селеногетероцикли (селенофен), арсеногетероцикли (арсол та ін.), а

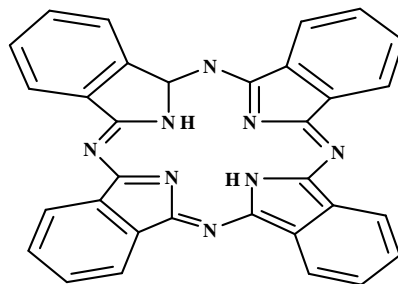
також змішані, що містять кілька різних гетероатомів (тіадіазол, оксадіазол, селенодіазол, оксазини, тіазини, тощо).



Порфін



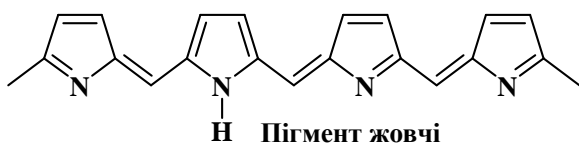
Корин



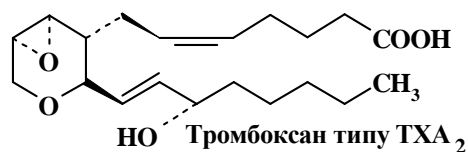
Фталоціанін

5.4.4. Знаходження в природі

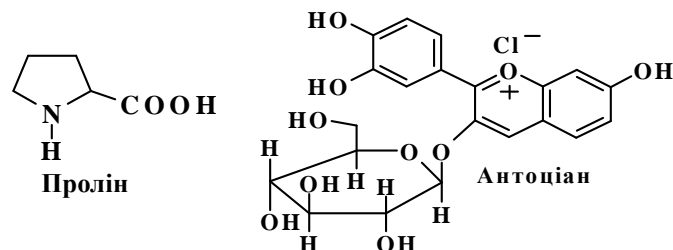
Це численний клас органічних речовин, який включає близько **2/3 усіх природних і синтетичних сполук (!)**. Серед найважливіших природних сполук до гетероциклів відносяться: нуклеїнові кислоти (ДНК і РНК) – носії та передавачі генетичної інформації; АТФ і АДФ – акумулятори енергії живих організмів (містять гетероциклічну основу аденін); барвники, як рослинні (індиго, марена), так і тваринні (пурпур), амінокислоти (пролін, гістидин і триптофан) – складники білків і пептидів, алкалоїди (груп морфіну, нікотину, хініну, кофеїну та ін.), провітаміни і вітаміни (В₁, В₂, В₅, В₆, В₉, В₁₃, Е, Н, N, Р), антибіотики різних груп, похідні пурину, проміжні та кінцеві продукти життєдіяльності організмів (індол та ін.), а також природні пігменти (жовч, хлорофіл рослин і бактерій, гем крові, цитохроми, рослинні *антоціани*), коферменти (напр., кофактор біоацилування кофермент А), отрути та токсини рослин і тварин (напр., мускарин мухоморів, амігдалин кісточкових, тетродотоксин риб фугу, жаб *Atelopus* та ін.), біорегулятори, напр., тромбосани обох типів (А і В), ліки (анальгін, теобромін, кофеїн, пілокарпін, ін.), складові м'язових та ін. білків (триптамін, гістамін), макрогетероциклічні природні системи на основі корину (вітамін В₁₂), порфіну (гемоглобін, міоглобін, хлорофіл).



Пігмент жовчі

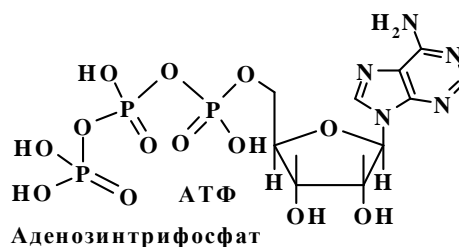


Тромбосан типу TXA₂



Пролін

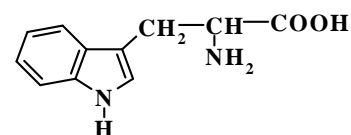
Антоціан



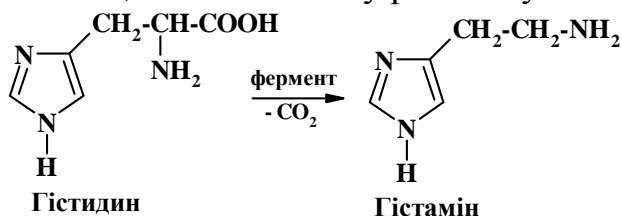
Аденозинтрифосфат

Амінокислоту пролін виявлено в усіх білках (найбільш збагачені казеїн, колаген, проламіни), в т. ч. у білку-гормоні інсуліні і пептиді-антибіотику граміцидині. Пролін синтезується у тканинах і після окиснення перетворюється в окипролін – складову колагену, желатину, еластину.

Гетероциклічні амінокислоти триптофан і гістидин відносяться до незамінних. Гістидин виявлений у складі гемоглобіну крові, нирок і печінки; в результаті ферментативного декарбоксилювання він перетворюється у гістамін – медіатор нервової системи, також важливу речовину живих організмів, нестача якого в їжі



Триптофан

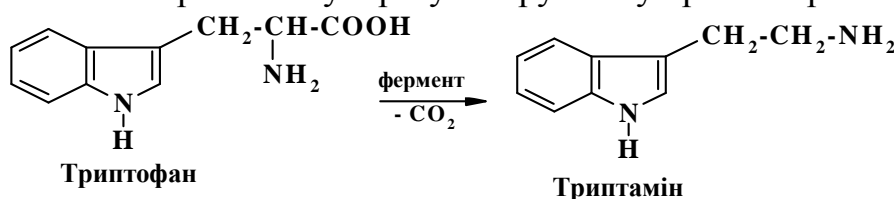


Гістидин

Гістамін

призводить до порушень синтезу гемоглобіну і діяльності м'язів, а його надлишок свідчить про запальні процеси, алергію, викликає розширення капілярів.

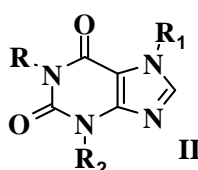
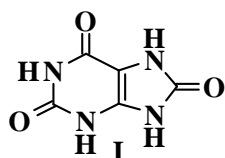
Декарбоксилювання триптофану також приводить до необхідної організму речовини – триптаміну – регулятору тиску крові тварин і людини.



Триптофан

Триптамін

Піримідин і пурін (пуринові основи) беруть участь у побудові нуклеотидів – ланок нуклеїнових кислот, деяких коферментів, ін. БАР. Широко поширеними є **кофеїн** – збуджувач і стимулятор нервової системи (міститься в горіхах кола, зернах кофе, чайному листі) і алкалоїди його групи: **теобромін** – діуретик і стимулятор серцевої діяльності (какао-боби), **теофілін** – збуджувач ЦНС і судинорозширювальний засіб (листя чаю), **ксантин** – важливий проміжний продукт азотистого обміну пуринових сполук, ферментним окисненням перетворюється на сечову кислоту (І).



І 2,6,8-Триоксопурін
(сечова кислота)

ІІ Ксантин $R = R^1 = R^2 = H$

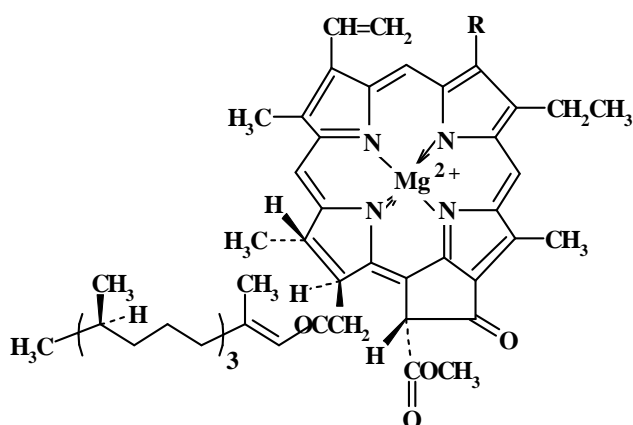
Кофеїн $R = R^1 = R^2 = CH_3$

Теобромін $R = H, R^1 = R^2 = CH_3$

Теофілін $R^1 = H, R = R^2 = CH_3$

Порфін (див. 5.4.3) являє собою ароматичну систему небензоїдного типу: крім π -електронів спряжених зв'язків $C \equiv C$, його 30 p -електронів включають спарені $2s$ -електрони чотирьох атомів N ($22 + 8$), що задовольняє правилу Хюккеля: $4n + 2 = 30$, де $n = 7$. За будовою це тетрагетероциклічне плоске макрокільце пірольних ядер, сполучених $=CH-$ групами. У незаміщеному стані порфін в природі не зустрічається. Серед алкільних похідних порфіну, за історично складеною назвою – **порфірини**, є життєво важливими такі природні системи:

- **біокатализатори – хлорофіли**, що забезпечують зелений пігмент рослин, каталізують процес фотосинтезу в хлоропластах, поглинаючи світлову енергію й перетворюючи її в хімічну. За хімічною будовою хлорофіли – це



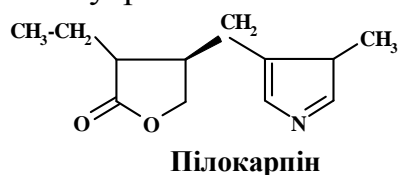
Хлорофіл *a*: $R = CH_3$;
хлорофіл *b*: $R = CHO$

• *пігменти крові – гем у міоглобіні та гемоглобіні*, що забезпечують білку глобіну червоний колір і виконують функцію переносника O_2 від легенів до всіх тканин організму, а у зворотному напрямку транспортують H_2CO_3 .

Порфірини гемів утворюють комплекси з катіонами металів (Fe, Cu, Co, Mg, ін.), які заміщують у макроциклі атоми Н у N піролів і розміщуються у центральній порожнині. Вони мають різне забарвлення – блакитне, зелене і найбільш поширене – червоне з фіолетовим відтінком, звідси й назва від *гр. porphyreos* – *пурпурний*. Відкриття і перший синтез порфірину (1927) і геміну (1929 р.) здійснив Г.Е. Фішер;

- *барвники*, напр., **фталоціаніни** – тетрабензотетразапорфірини, ароматичні сполуки яскравого синього кольору з високою термічною стабільністю;
- *переносники електронів і водню – цитохроми* – складові хромопротеїнів.

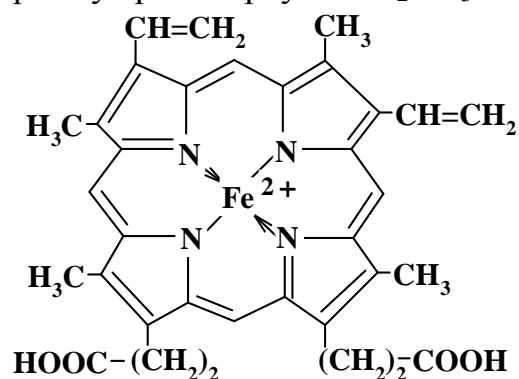
У більшості гетероциклічні сполуки є фізіологічно активними і використовуються у фармації. Крім вищевказаних алкалоїдів групи кофеїну – безпосередньо кофеїну, а також його конденсованих аналогів – ксантину, теofilіну і теоброміну, можна навести приклад пілокарпіну – дигетероциклічної сполуки, алкалоїду групи *фізостигміну*, що міститься в листі різних видів тропічної рослини пілокарпус, поширеної в Африці. З його листя одержують пілокарпін – лікарський препарат для офтальмології для зниження внутрішньоочного тиску, звуження зіниці та лікування глаукоми.



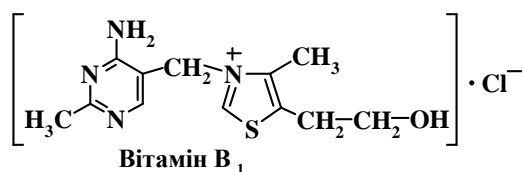
Пілокарпін

порфіринові хелатні комплекси, що містять йон Mg^{2+} , хоча іноді зелений пігмент маскується під ін. колір, *напр.*, червоний;

- унікальні *коферменти* анаеробних мікроорганізмів – переносники водню і C_1 -сполук у біосинтезі CH_4 (напр., **кофермент F_{430}** – Ni-вмісний тетрапірол жовтого кольору, здатний поглинати світло з λ 430 нм, звідси й позначка);

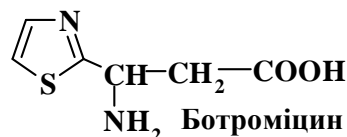


Гем гемоглобіну



Вітамін B_1

Вітамін B_1 і фермент карбоксилаза містять тіазольний та піримідиновий цикли; тіазолідин і тіазол входять до складу природних антибіотиків – пеніциліну і ботроміцину.

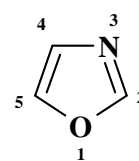


Навіть з короткого огляду природних речовин наочно видно незамінну роль гетероциклічних сполук, які беруть участь у створенні клітин, діють при зародженні життя, регулюють життєві процеси, стимулюють і лікують.

5.4.5. Номенклатура

Для більшості гетероциклів застосовують історичні тривіальні назви, що затверджені IUPAC; також використовують назви за номенклатурою IUPAC, за наступними правилами:

1. Природа гетероатома вказується префіксами: для O – окса-, S – тіа-, N – аза-, P – фосфо- і т. д. Наявність двох і більше гетероатомів у сполуці відбивається додатковими префіксами **ди-** (**ді-**), напр., діокса-, діаза-, дитіо-, **три-**, напр., триазины, **тетра-**, напр., тетразини тощо. Присутність кількох гетероатомів перелічується за старшинством: **O > S > N**, напр., оксазол, тіазол, оксазин.

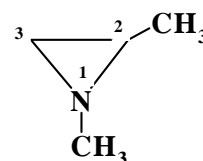


Оксазол

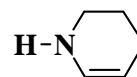
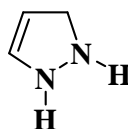
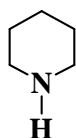
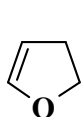
2. Величина циклу віддзеркалюється в основі сполуки, табл. 5.4.1.

3. Ступінь ненасиченості вказується суфіксами, табл. 5.4.1.

4. Нумерація циклу починається з гетероатома; якщо у сполуці кілька гетероатомів, то гетероатоми перелічуються за старшинством: **O > S > N**, положення замісників повинні мати найменші номери.

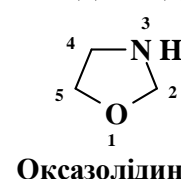
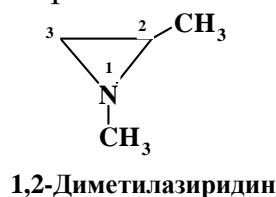
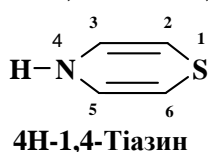


5. Частково відновлені гетероцикли мають префікс **1,2-Диметилазиридин** дигідро-, тетрагідро-, які додаються до назви відповідного ненасиченого гетероциклу, причому після нумерації в назві вказують гідровані положення, напр., 2,5-дигідротіофен, 2,5-дигідрофуран, 1,2-дигідропіридин, *див.* с. 114; при повному відновленні п'ятичленного ненасиченого або ароматичного гетероциклу також застосовують префікс *тетра-*, напр., *пірол* – *тетрагідропірол*, *фуран* – *тетрагідрофуран* (с. 113) або для шестичленних додають *-пер-*, напр., піперидин – гексагідропіридин.



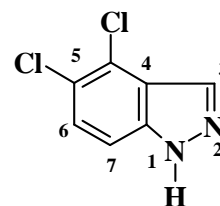
2,3-Дигідрофуран Піперидин 2,3-Дигідропіразол 1-Азетин 1,2,3,4-Тетрагідропіридин

Інший спосіб відмітити насиченість – це додавання символу H, напр., 4H-1,4-тіазин, 4H-2-метилоксетан, або використання основи та відповід-



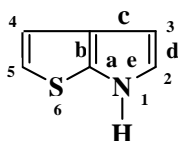
ного суфікса для даної гетеросистеми (див. табл. 5.4.1 для насичених систем), напр., 1,2-диметилазирин, оксазолін.

6. В конденсованих системах назва будується поетапно: а) якщо гетероцикл конденсований з бенzenом, то гетероцикл є головним і нумерується від гетероатома, напр., 4,5-дихлороіндазол:



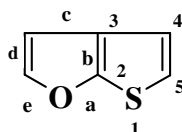
4,5-Дихлороіндазол

б) якщо система містить кілька гетероциклів, то головним вважається цикл, який містить Нітроген; за його відсутністю – цикл, що містить найбільш електронегативний гетероатом – Оксиген. Якщо конденсована система містить різні за величиною цикли, то перевага віддається більшому циклу:



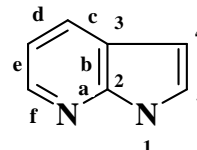
Тіофено[2,3- b]пірол

(Цифри вказують нумерацію атомів у конденсованій біциклічній системі: 1-й атом N як головний. В назві цифри 2,3 належать нумерації атомів у тіофеновому циклі, де Сульфур є №1.)



Тіофено[2,3- b]фуран

(цифри вказують нумерацію атомів окремо у тіофеновому кільці, саме їх – 2,3, використовують для позначки спільного зв'язку для обох циклів в назві; латинські літери позначають зв'язки у головному фурановому циклі, де b – спільний зв'язок обох циклів, літера – найближча до початку абетки у напрямі сполучення циклів.)



Піроло[2,3 b]піридин

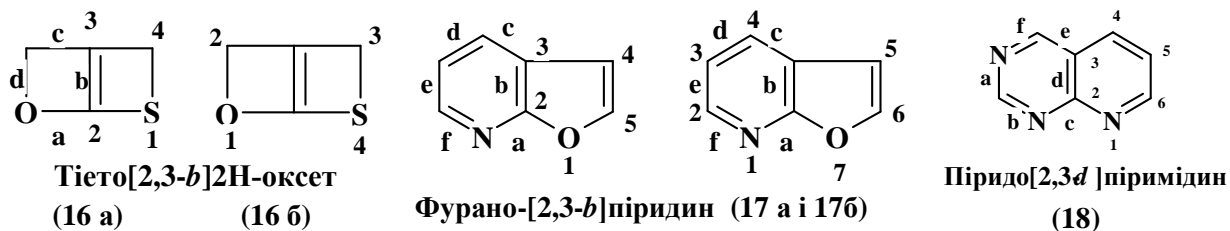
(найбільший – цикл піридину, тому він головний, нумеруємо зв'язки літерами; побічний цикл – пірол, тому нумеруємо цифрами у ньому у напрямі спільного зв'язку, щоб цей зв'язок мав найменший номер)

Таблиця 5.4.1. Номенклатурні особливості гетероциклів (IUPAC)

Кількість атомів у гетерокільці	Основа сполуки	Основа + суфікс			
		Нітрогеновмісні цикли		Цикли, що не містять Нітрогену	
		Ненасичені	Насичені	Ненасичені	Насичені
3	-ир	-ирин	-иридин	-ирен	-иран
4	-ет	-ет (-етин)	-етидин	-ет	-етан
5	-ол	-ол	-олідин	-ол	-олан
6	-ин	-ин	-инан	-ин	-ан
7	-еп	-епін	-епан	-епін	-епан
8	-оц	-оцин	-окан	-оцин	-окан
9	-он	-онін	-онан	-онін	-онан
10	-ек	-екин	-екан	-ецин	-екан

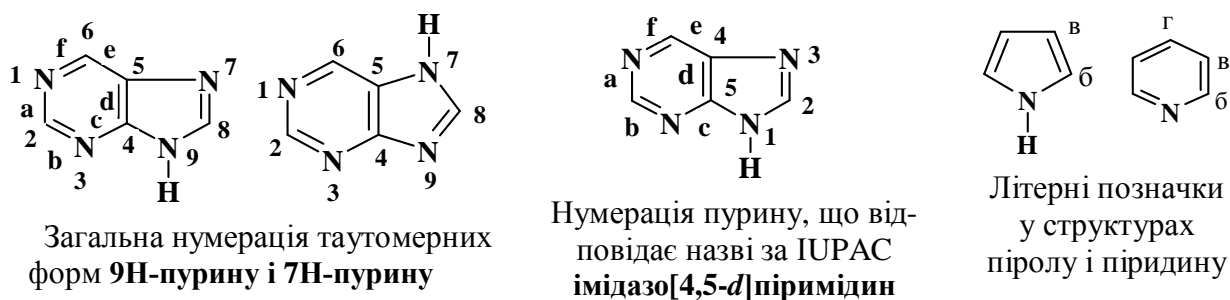
в) у складних змішаних гетероциклічних системах головний цикл з одним гетероатомом позначається латинськими літерами таким чином, щоб місце сполучення з побічним циклом мало літерну позначку – найближчу до початку абетки, а атоми побічного циклу позначаються цифрами (16 a, 17 a), причому ця нумерація може не співпадати із загальною нумерацією ато-

мів у конденсованій системі, порів. 16 а і б, 17 а і б. У випадку кількох гетероатомів у головному циклі латинські літери відповідають порядку як



в ізольованому ядрі. Спочатку при складанні назви називають побічний гетероцикл, потім у квадратних дужках вказуються цифрами номери атомів, які знаходяться у місці спайки побічного гетероциклу, а потім латинськими буквами – той зв'язок головного гетероциклу, що сполучає обидва цикли і наприкінці вказують головний гетероцикл (16–18). Якщо два однакові за величиною цикли утворюють конденсовану систему, то головним циклом вважається той, що має більше гетероатомів (загальна нумерація в системі починається саме з нього і він позначається літерами, див. 18).

Пуринова гетероциклічна система має особливу нумерацію ще з часів відкриття у ХІХ ст., яка не відповідає вищевказаним правилам і використовується тільки для пурину.



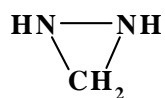
7. Допускається позначати атоми С гетероциклу грецькими літерами α , β , γ (відлік від гетероатома, який не позначається), див. на прикладі піролу і піридину.

5.4.6. Фізичні властивості

Серед *насичених* гетероциклів за н. у. немає газуватих речовин. В основному за агрегатним станом це рідини або тверді, здебільше, кристалічні речовини. Невеликі цикли: азиридин, азетидин, оксиран, оксетан, тіїран, фосфіран – рідини з низькими температурами кипіння, а оксиран за кімнатних умов є газом (т. кип. 10,7 °С).

Деякі *ненасичені* гетероцикли мають стан газу вже за н. у., напр., т. кип. тричленного діазирину – –14 °С, й навіть п'ятичленні гетероцикли киплять при низьких температурах (напр., т. кип. фурану 31 °С).





Діазиридин

(існує тільки у водному розчині)



Азетидин
Т.кип. 63 °С



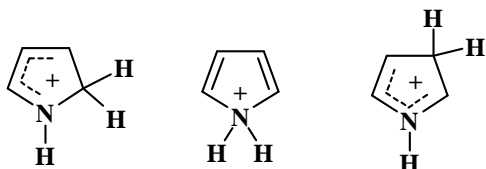
Оксетан
Т.кип. 47,8 °С

У гетероциклах також спостерігається очевидний вплив водневих зв'язків: в порівнянні з фураном пірол кипить аж при 131 °С. Конденсованість циклів також сприяє збільшенню т. кип. і т. топ.: бензофуран кипить при 173–175 °С, індол – при 253–254 °С (порівняйте з фураном та піролом, відповідно), т. топ. піримідину 21 °С, а т. топ. пурину сягає 216 °С.

Зі збільшенням кількості конденсованих циклів у гетероциклах спостерігається перехід до твердого агрегатного стану і зростання їхніх температур топлення: індол має т. топ. 52 °С, а у його бензоаналога – карбазолу, т. топ. підвищується до 245 °С.

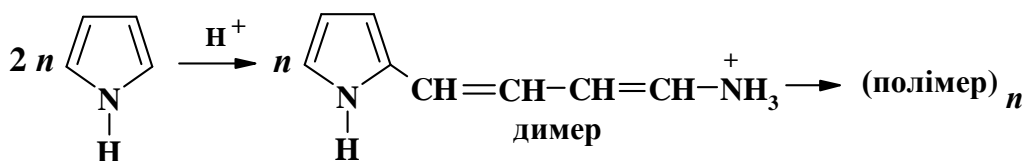
5.4.7. Хімія ароматичних систем небензоїдного типу

Перед усім розглянемо **кислотно-основні властивості ароматичних гетероциклів**. Поведінка гетероциклів у кислому або лужному середовищах проявляється по-різному, в залежності від природи і будови молекули. Пірол є амфотерною сполукою: його кислотні властивості (pK_a 16,5) слабші за метанол (pK_a 15,5), але сильніші у порівнянні з аніліном (pK_a 27). Основні властивості також слабкі (pK_a –0,27), і катіон піролію (всіх трьох типів) у кислому середовищі є дуже нестійкий.



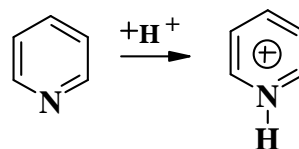
Типи катіонів піролію

Саме тому у кислому середовищі (H_2SO_4 , HNO_3) пірол полімеризується з розкриттям одного кільця: спочатку до димеру, потім до полімеру:



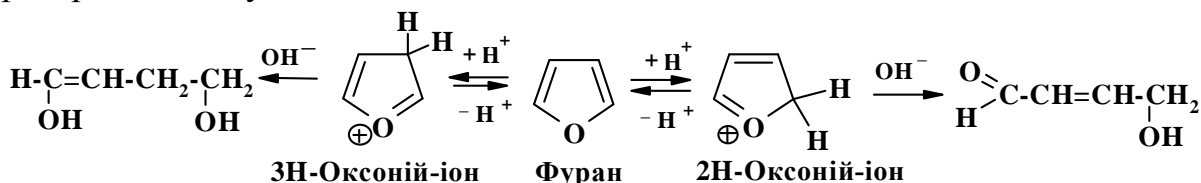
Така поведінка піролу вимагає для реакцій електрофільного заміщення, таких як сульфування і нітрування, що йдуть у кислих умовах специфічних реагентів, щоб виключити вплив кислот.

Протонування більшості п'ятичленних циклів відбувається за α -С-атомом ядра (сусіднім від гетероатома). Кисле середовище сприяє протонуванню фурану, піридину, імідазолу, піразолу, пурину, які демонструють властивості основ.



Піридин Катіон піридинію

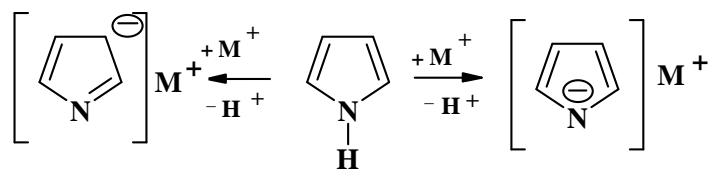
Однак серед них типовою основою є тільки піридин, оскільки імідазол, піразол і пурин є амфотерними сполуками, а протонування фурану за атомом Оксигену призводить до осмолення, а за α - і β -положеннями – до розкриття циклу за схемою:



Основні властивості аза-гетероциклів пов'язані з наявністю в імідазолі та піразолі неподіленої електронної пари на одному з атомів Нітрогену (несполученому з H) або безпосередньо на атомі Нітрогену у піридині. Саме неподілена електронна пара бере участь у приєднанні протона з утворенням гетерокатіонів – піролію, імідазолію, піридинію та ін.

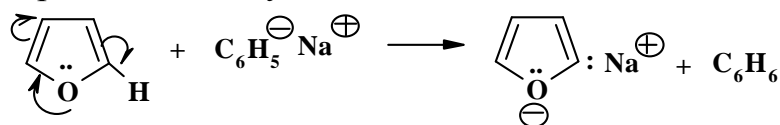
Слабкі кислотні властивості проявляються у легкому заміщенні Гідрогену при Нітрогені гетероциклів (пірол, імідазол, піразол) на метали будь-якої природи (M^+) – лужні (K, Na), лужноземельні (Mg, Ca), важкі (Ag), з утворенням солей складу «метал – гетероаніон».

Утворення піролатів металів відбувається при безпосередній взаємодії з металами (M), дією натрій амід у середовищі рідкого амоніаку або реакцією з металорганічними сполуками.

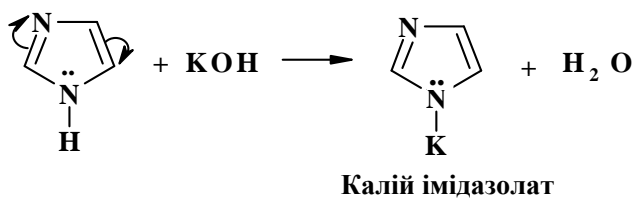


Збільшення кількості гетероатомів у циклі одночасно посилює як основні, так і кислотні властивості, напр., в порівнянні з піролом, імідазол і тiazол є сильнішими основами (pK_a 6,95 і 2,53, *відп.*), до того ж імідазол і піразол є сильнішими кислотами, ніж пірол (pK_a 14,2 і 14, *відп.*).

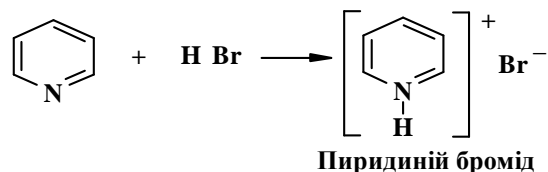
Солі фурану і тіофену одержують дією дуже сильних основ за рахунок відриву протона за наступною схемою:



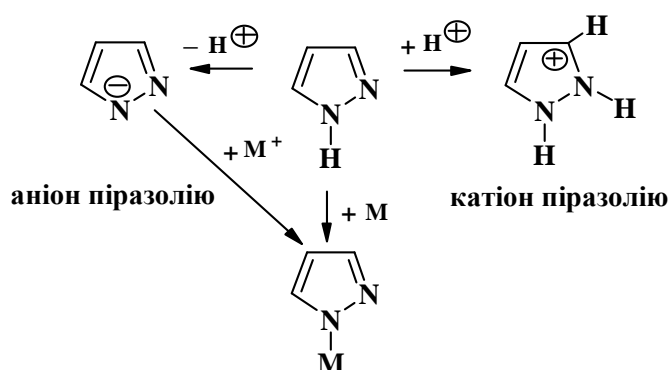
Реакція утворення солей імідазолу із лужними металами або їх гідроксидами легко відбувається за рівнянням через заміщення т. зв. «пірольного» протона:



Навпаки, утворення солей піридину відбувається за рахунок приєднання протона:

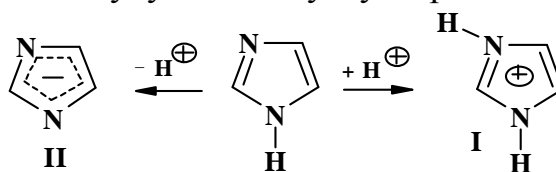


У піразолі протон вільно переміщується між атомами Нітрогену, що



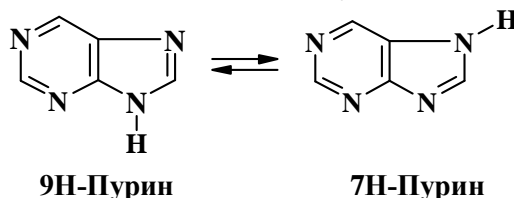
й пояснює таутомерні перетворення як можливість утворення катіона і аніона піразолію. На схемі зображено амфотерну поведінку піразолу за кислих і лужних умов та утворення солей під дією активних металів.

Вплив середовища на нейтральну молекулу імідазолу з утворенням катіона (I) за умов $\text{pH} \leq 7$ або аніона імідазолію (II) – $\text{pH} 14$, зображено схемою:

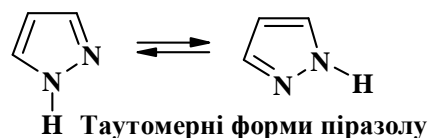
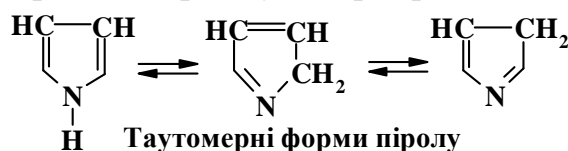


Амфотерність пуринового ядра

є особливо специфічною: найбільшу основність має N1 (кілеце піримідину), одночасно найсильніші кислотні властивості належать N9 у конденсованому імідазольному циклі; його Н легко заміщується на лужний метал. Існування пурину енергетично вірогідно в обох таутомерних формах, оскільки ймовірність знаходження протона у N9 і N7 практично однакова.



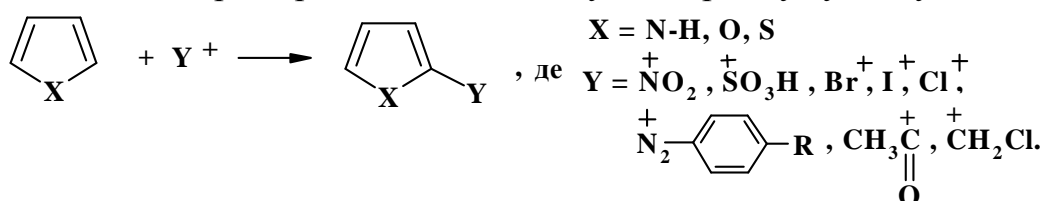
Аза-гетероцикли піразолу і піролу також схильні до таутомерних перетворень, напр., таутомерні рівноваги піролу і піразолу мають вигляд:



5.4.7.1. Хімічні властивості п'ятичленних гетероциклів

1. Реакції електрофільного заміщення характерні для ароматичних гетероциклів за аналогією з реакціями ароматичних вуглеводнів. З цього боку слід відмітити інертність піридину, підвищену активність піролу, імідазолу і фурану, що є наближеною до активованих ароматиків типу фенолу, знижену реакційну здатність тіофену, в порівнянні з вищевказаними п'ятичленними гетероциклами, але підвищену реакційність, ніж у бензену.

Електрофільне заміщення 5-члених циклів в основному відбувається за α -положенням ядра через його підвищену електронну густину:



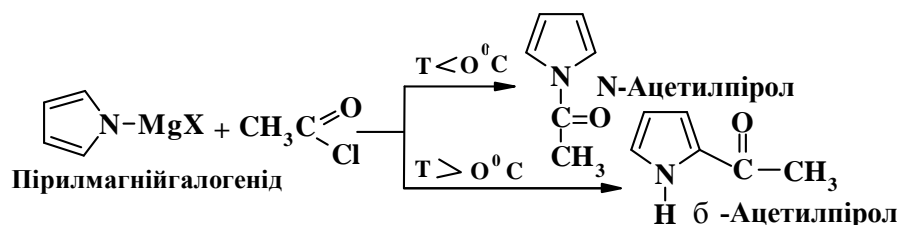
Механізм реакцій підкоряється загальному **механізму електрофільного заміщення** S_E й на прикладі фурану йде за наступними стадіями: утворення π - (I) та нестабільного σ -комплексу (II). Роль останнього – у перебудові до карбокатиона (III), що супроводжується розривом подвійного зв'язку. За спрощеним розглядом подальшого розвитку механізму, утворення продукту реакції (V) відбувається через проміжний перезаряджений комплекс (IV) шляхом відщеплення протона.



Різновидом S_E -реакцій є алкілювання солей азагетероциклів, причому на холод утворюються N-алкілпохідні, навпаки, нагрівання сприяє заміщенню за α -карбоним атомом:

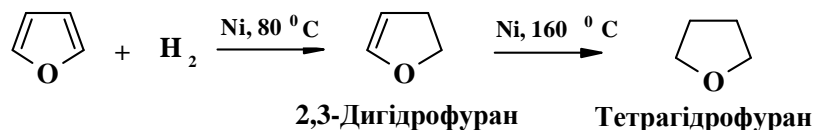


За аналогією йдуть реакції ацилювання:



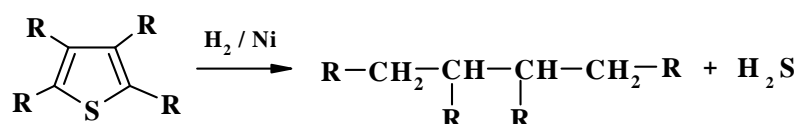
2. Реакції відновлення:

а) **каталітичне гідрування** імідазолу (на $\text{Pd}/\text{CH}_3\text{COOH}$) і фурану з одержанням насичених гетероциклів (імідазолідину і тетрагідрофурану, відповідно) на прикладі фурану:



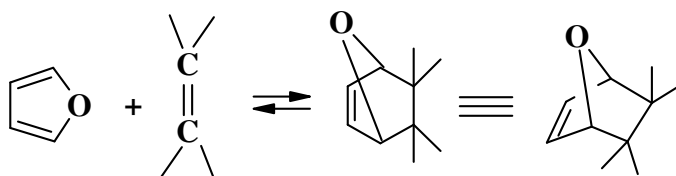
Відновлення піролу відбувається трудніше, ніж фурану; продуктами відновлення (дія HI або $\text{Zn}/\text{CH}_3\text{COOH}$) є частково і повністю гідровані 2,5-дигідропірол і піролідін. Процес може супроводжуватися деструкцією;

б) **гідрування тіофену** за різних умов гетерогенного каталізу приводить до його відновленої форми або супроводжується десульфуванням з втратою як циклічної будови, так і гетероатома в ланцюзі:



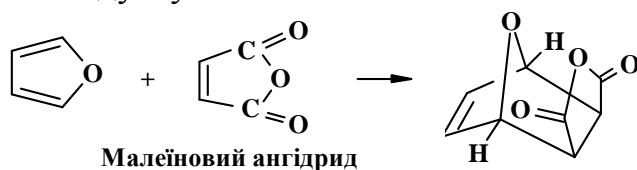
в) імідазол не підлягає відновленню ніякими способами і ні за яких умов.

3. Реакція Дільса-Альдера. Деякі реакції п'ятичлених гетероциклів є специфічними, напр., фуран бере участь у дієновому синтезі. Ароматичність фурану є відносно невеликою через сильну електронегативність Оксигену, яка перешкоджає участі електронної пари Оксигену в циклічній π -електронній системі. Тому він може проявляти властивості спряженого дієну в реакції Дільса-Альдера і реагує з дієнофілами, напр., з алкенами:



7-Оксобіцикло[2,2,1]гепт-2-ен

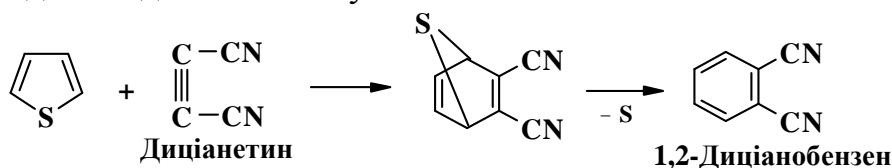
Також відомою й вивченою є реакція з малеїновим ангідридом з утворенням *ендо*-адукту:



Малеїновий ангідрид

ендо-(7-Оксобіцикло[2,2,1]гепт-2-ен-[5,6-с]тетрагідрофуран-2,5-діон

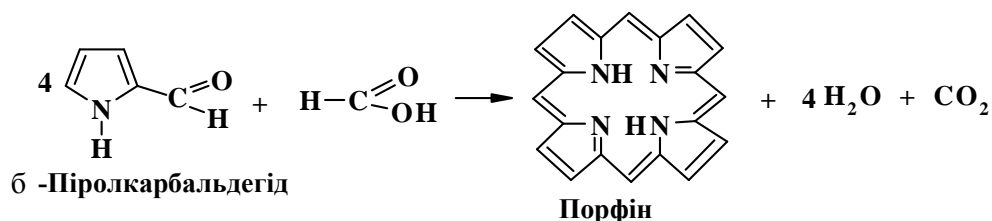
За аналогією тіофен може реагувати із сильним дієнофілом, але дициклічний адукт, що утворюється, є нестійким і, втрачаючи Сульфур, перетворюється до похідного бензену:



Диціанетин

1,2-Диціанобензен

4. Циклополімеризація. Також специфічною є тетрациклізація пірольних ядер і мурашиної кислоти до макроциклічного порфіну:

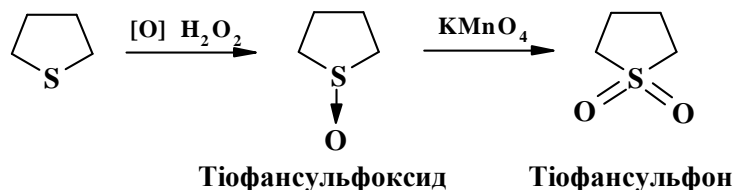


б -Піролкарбальдегід

Порфін

5. Реакції окиснення гетероциклів, в залежності від їх природи, відбуваються по-різному: мішенню дії окисника можуть бути і гетероатом, як це спостерігається у тіофані, і α -С-атом – у фурані і піролі. Ароматична система імідазолу є стійкою до дії найсильніших окисників, але під дією H_2O_2 кільце розщеплюється з утворенням діаміду етандіової (оксалатної)

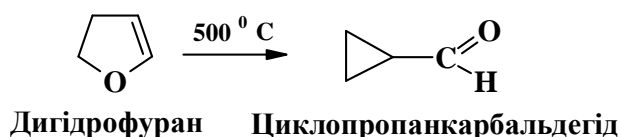
кислоти $\text{H}_2\text{NOC}-\text{CONH}_2$. Тіофен не піддається дії навіть дуже сильних окисників, але його гідрований аналог тіофан окиснюється в залежності від природи окисника до сульфоксиду або сульфону:



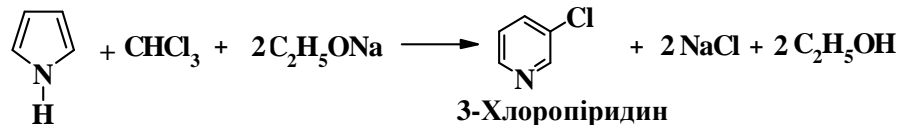
Окиснення фурану і піролу відбувається до похідних малеїнової кислоти:



4. Термічне перегрупування перетерплює дигідрофуран за умов нагрівання над тонко роздрібненим склом, що супроводжується звуженням циклу.



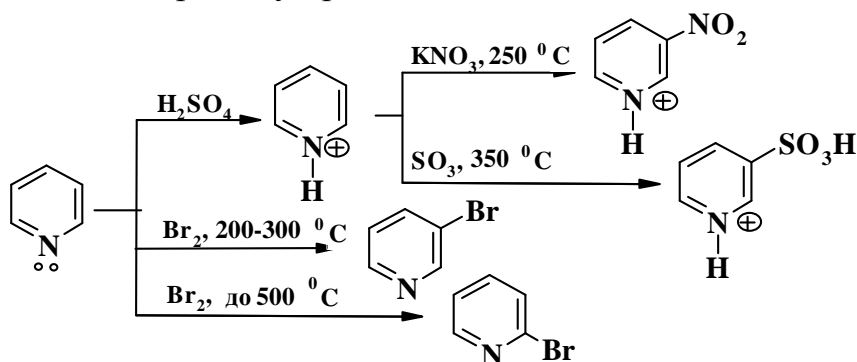
Навпаки, **збільшення циклу** спостерігається в реакції піролу з хлороформом і етилатом натрію:



5.4.7.2. Хімічні властивості шестичленних гетероциклів

Хімічну поведінку 6-членних циклів розглянемо на прикладі їх найважливішого та поширенішого представника піридину.

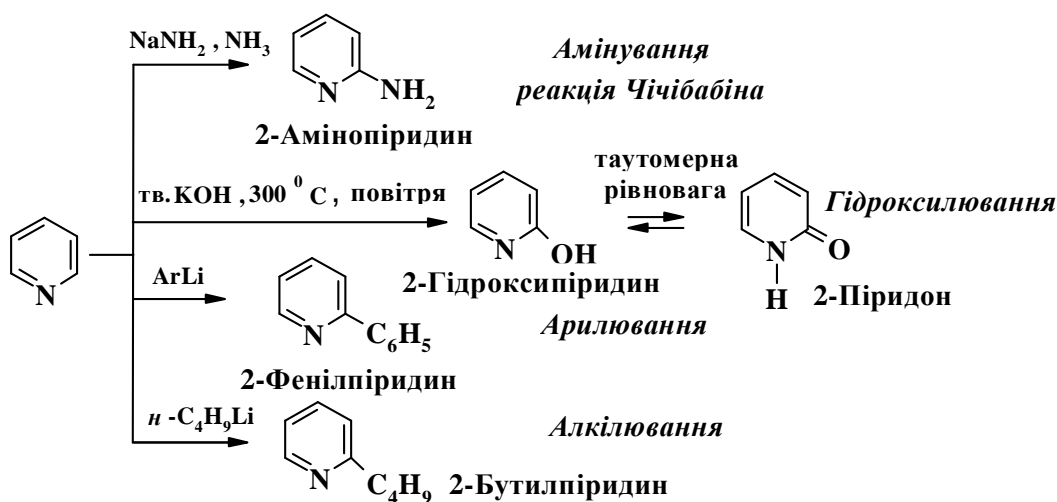
1. Експериментально підтверджені реакції електрофільного заміщення в кільце піридину представлено схемою:



В протилежність п'ятичленным гетероциклам, електрофільне заміщення для піридину є дуже затрудненим. Це пояснюється дезактивуючим впливом атома Нітрогену на ароматичне ядро: через зсув електронної густини π -зв'язків до електронегативного Нітрогену відбувається деяка втрата делокалізації електронної густини за всією площиною кільця, й через зсув на атомах Карбону виникають незначні частково позитивні заряди.

Крім того, наслідком зміщення стає виникнення піридин-диполу, а у кислому середовищі при нітруванні або сульфуванні утворюється йон піридинію, що ще більше дезактивує кільце. Реакції S_E вимагають жорстких температурних умов, йдуть у 3-є положення ядра з низьким виходом. Бромвання з утворенням 2-бромопіридину можливе тільки при надвисокій температурі (до 500 °C).

2. Нуклеофільне заміщення піридину. Електронна ситуація молекули піридину, його основність сприяють реакціям нуклеофільного заміщення S_N , при цьому нуклеофільній атаці підлягають 2-е (α -) або 4-е (γ -) положення піридинового ядра:

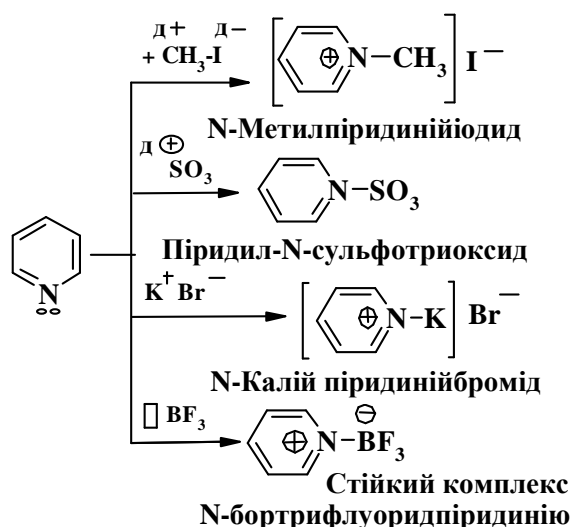


Оскільки ці реакції для бензену не здійснюються або дуже затруднені, то їхня можливість для піридину пояснюється активуючим впливом атома Нітрогену, подібно нітрогрупі бензену в реакціях нуклеофільного заміщення нітробензену.

3. Реакції за атомом Нітрогену. Алкілювання і ацилювання піридину за Фріделем-Крафтсом не відбуваються, але за дією таких електрофільних агентів, як алкілгалогеніди, кислоти Льюїса, катіони металів, або SO_3 реакції йдуть в напрямку електронегативного Нітрогену з утворенням відповідних N-похідних:

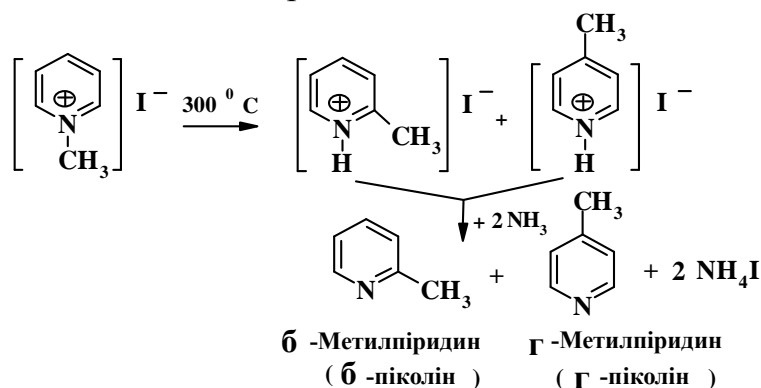
Примітка: \square – позначка вільної орбіталі атома Бору, що при утворенні зв'язку надається Нітрогену для розміщення його електронної пари.

Неміцність зв'язку N-CH_3 у іодиді N-метилпіридинію і його аналогів доводиться **перегрупуванням Ладенбурга** (1883) шляхом термічної ізомеризації – нагріванням при 300 °C у запаяній трубці. (Німецький хімік

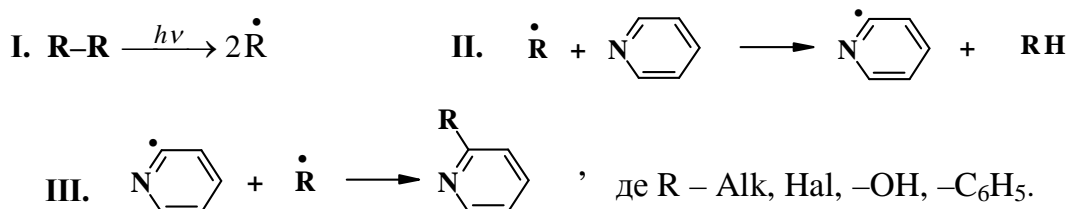


А. Ладенбург (1842–1911) одержав діетилдиметилметан – першу сполуку з четвертинним атомом С, піридин (1885), рослинну отруту природний алкалоїд коніїн (1886) і виділив з рослин родини пасльонових (*Scopolia*) алкалоїд скополамін (1888); фармпрепарат на його основі застосовують як заспокійливий засіб.)

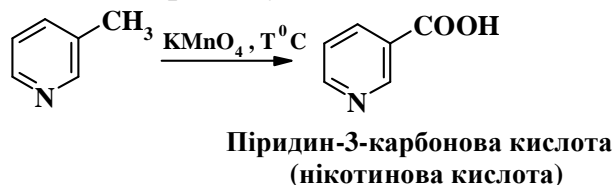
Утворення α - та γ -похідних піридину і квантовомеханічні дані електронної густини й енергії локалізації суперечать припущенню про діючий електрофіл CH_3^+ і механізм S_E , оскільки тоді заміщення повинне відбуватися за β -положенням піридинового ядра (див. 5.4.7.2.1). Тому перегрупування розглядається за механізмом радикального заміщення S_R .



4. Реакції радикального заміщення, S_R , для піридину при нагріванні в присутності джерел радикалів (пероксиду дибензоїлу, плюмбум тетрабензоату, солей діазонію та ін.) відомі для таких різновидів реакцій, як алкілювання, галогенування, гідроксилування, арилування. В реакціях S_R виявлені продукти заміщення за 2 (α -), 3 (β -) і 4 (γ -) положеннями, однак найімовірнішими продуктами реакції S_R , за даними експерименту, є α -ізомери.

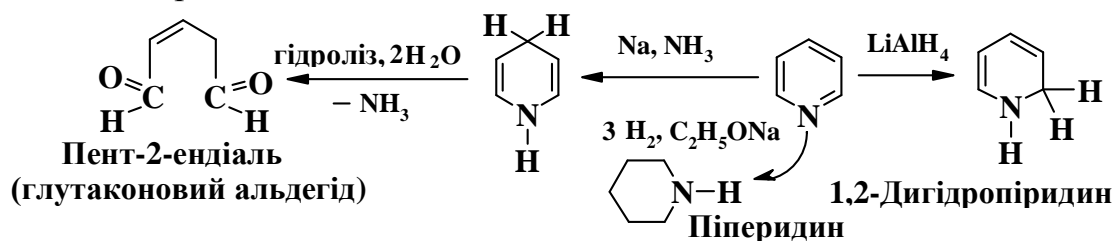


5. Окиснення піридину не відбувається навіть під дією найсильніших окисників, стабільність гетероциклу зближує його з бенzenом і пояснюється ароматичністю. Алкільні похідні піридину, також як і бензену, окиснюються за замісником з утворенням піридинкарбальдегідів або піридинкарбонових кислот в залежності від умов реакції:



Відновлення незаміщеного піридину йде важче, ніж його N-заміщених похідних і, в залежності від умов реакції, може мати різні напрямки. Відновлення літій алюмогідридом LiAlH_4 приводить до неповного відновлення: утворюється 1,2-дигідропіридин; дія металевого натрію у рідкому NH_3 швидко руйнує цикл. Одержати повністю гідрований піридин – піпе-

ридин, вдається з використанням водню в присутності натрій етилату або Ni-каталізатора, а також Pt на азбесті:



5.4.7.3. Методи одержання гетероциклів

1. Одержання п'ятичленних циклів з одним гетероатомом. Реакції одержання 5-членних гетероциклів зображено на схемі 5.4.2, яка демонструє взаємні каталітичні перетворення циклів фурану, тіофену і піролу за умов нагрівання до 350°C над каталізатором Al_2O_3 . Перетворення за цих умов запропонував у 1936 р. російський хімік Ю.К. Юр'єв (1896–1965).

Схему доповнено загальними методами одержання гетероциклів з різними гетероатомами, тобто способами замикання у відповідний цикл дієнольної форми 1,4-дикарбонільних сполук (I) під дією NH_3 з утворенням піролу, дією P_2O_5 або P_2S_5 – фурану і тіофену (циклізація Л. Кнорра). Для тіофену і піролу також загальними є методи нагрівання етину або його похідних із сіркою (чи H_2S) або NH_3 , *відп.*, за методом Ф. Первєєва. Специфічним способом одержання фуран-2-карбонової кислоти є нагрівання сахарної кислоти; її повторним декарбоксілюванням одержують фуран:

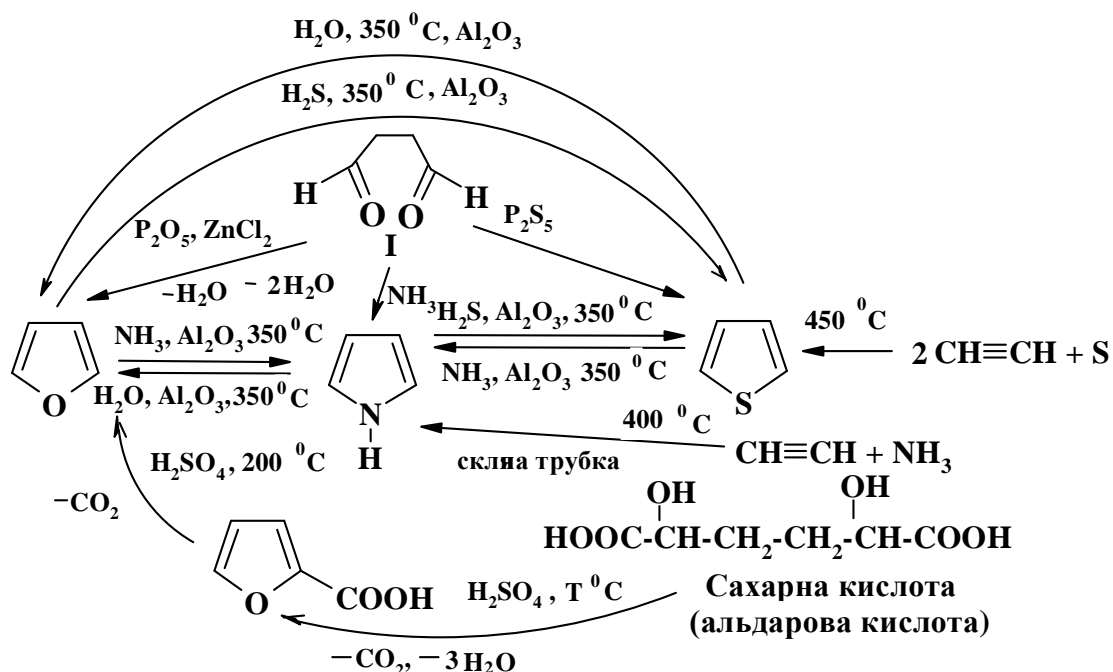
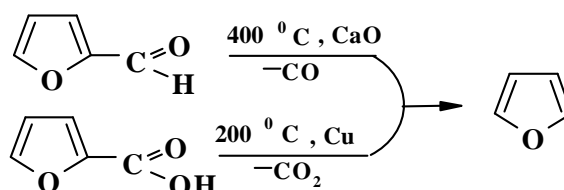


Схема 5.4.2. Методи одержання деяких п'ятичленних гетероциклів

Фуран також одержують каталітичним декарбонілюванням фурфуролу – фуран-2-карбальдегіду, при нагріванні до 400°C з використанням каталізаторів CaO або MgO , цинк хроміту, заліза, а також декарбоксілюванням

фуран-2-карбонової кислоти в умовах каталізу як в присутності H_2SO_4 (схема 5.4.2.), так і на міді:

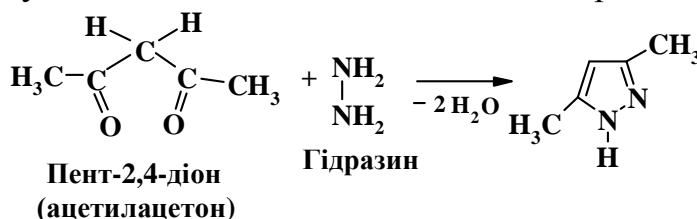
Універсальний метод Д. Шульте дозволяє одержувати пірол і тіофен з 1,3-бутадієну (діацетилену) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ дією NH_3 або H_2S , відп., нагріванням з каталізаторами.



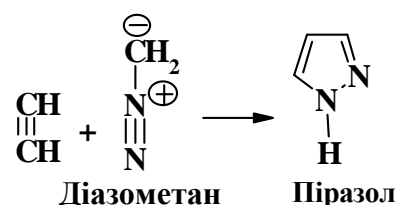
2. Методи одержання п'ятичленних циклів з кількома гетероатомами. Для п'ятичленних гетероциклів з кількома гетероатомами (напр., для ізомерних піразолу й імідазолу) розроблено методи, які носять імена своїх першовідкривачів: напр., синтез **імідазолу** з метаналю, амоніаку й етандіалю (гліюксалю) відомий як **метод Г. Дебу** (1858 р.):



а 3,5-заміщені **піразоли** одержують взаємодією 2,4-дикетонів з гідрaziном за методом **Л. Кнорра** (1859–1921) – німецького органіка, який запропонував цей метод у 1883 р.:

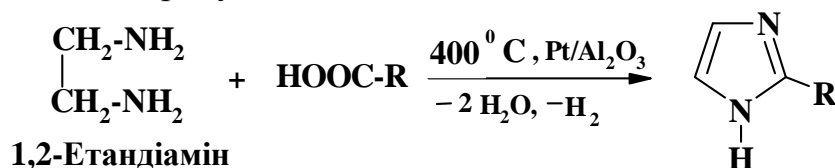


Безпосередньо піразол синтезують з етину і діазометану. Для похідних піразолу розроблено різноманітні синтетичні способи, що пояснюються обмеженням природних сполук, що містять піразольне ядро. Розвиток хімії пі-

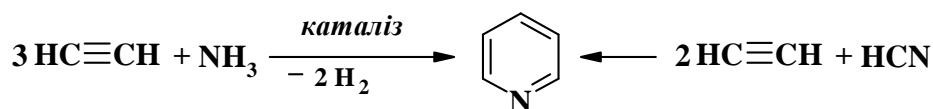


разолу пов'язаний із зростанням його застосування як ліків-анальгетиків (болезаспокійливих засобів на основі піразолу – пірамідону, анальгіну, орисулу), барвників, в т. ч. харчових (тартразин жовтий), фото- і люмінесцентних речовин, проявників кіноплівки та ін.

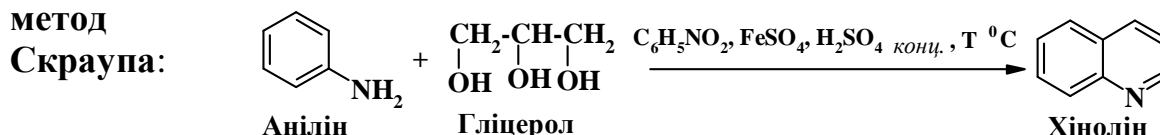
3. Промисловий метод синтезу імідазолу та його 2-R-похідних – це взаємодія діамінів з карбоновими кислотами, альдегідами і спиртами (умови реакції: 400 °C і присутність платини на алюміній оксиді ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$):



4. Методи одержання шестичленних гетероциклів наведено на прикладі піридину. Серед синтетичних методів широко використовують каталітичну конденсацію етину з амоніаком або ціанідною кислотою:



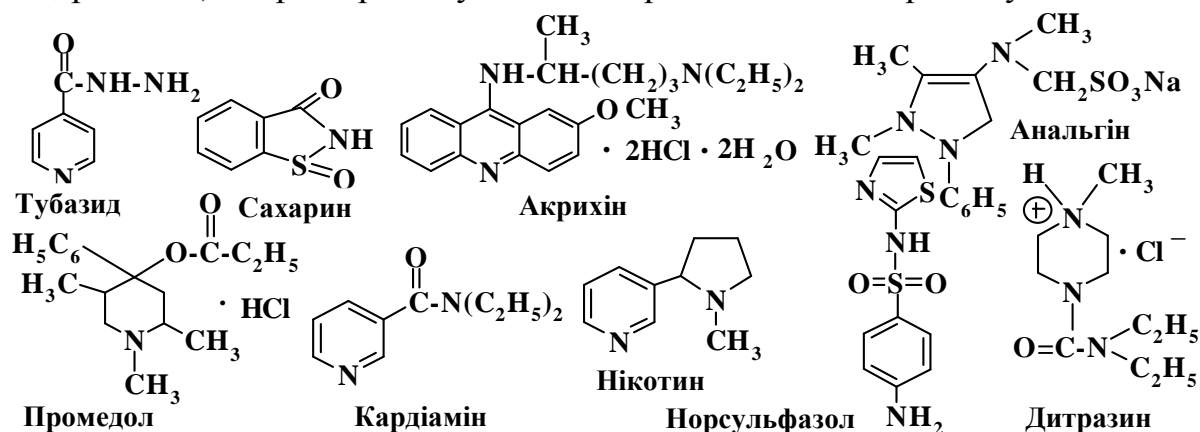
Конденсація аніліну з гліцеролом або α , β -ненасиченими кетонами, чи акролеїном в присутності конц. H_2SO_4 і ферум(II) сульфату дозволяє одержувати конденсовані гетероцикли. Цей спосіб одержання **хіноліну**, відкритий австрійським органіком З.Х. Скраупом (1850–1910), відомий як **метод**



5. Промислове одержання гетероциклів. Отримання піридину, його бензаналогів – хіноліну та ізохіноліну, а також триядерного акридину (с. 115), забезпечує коксохімічне виробництво. З кам'яновугільної смоли одержують пірол, тіофен, конденсовані гетероцикли – індол, карбазол.

5.4.7.5. Екологічна небезпека забруднення гетероциклами

Штучні барвники, лікарські засоби з простроченим терміном зберігання, хімікалії на основі гетероциклів для виробництва і проявлення фото-і кіноплівки, пестициди, барвники – найімовірніші забруднювачі харчових продуктів, ґрунту і стічних вод. Яскравим прикладом є акридин, похідні якого – цінні і стійкі барвники (жовтого, червоного, коричневого, фіолетового, пурпурного кольорів) для паперу, шерсті, шовку, *напр.*, основний жовтий К і жовтий О, флуоресцентні індикатори (*люцигенін*) та ліки (акрихін, риванол). Пари акридину та його барвників мають дратівну дію.



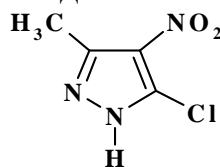
Деякі гетероцикли є справжніми отрутами, *напр.*, азиридин – високо-токсична речовина, отруєння викликає тяжкі захворювання із симптомами променевої хвороби і шкірною дією; антидотів немає. $\text{ЛД}_{100} = 5\text{--}15 \text{ мг/кг}$.

Серед поширених штучних гетероциклів слід назвати замінник цукру сахарин, штучні макроциклічні системи, серед яких барвники (*фталоціаніни*) та комплексони (*краун-етери, криптанди*), численні ліки: протитуберкульозні – тубазид, фтивазид, *ін.*; протималярійні – акрихін, плазмохін; анальгетики (знеболювальні препарати) – промедол, совкаїн, анальгін; ка-

рдіологічні засоби – кардіамін; антибактеріальні – норсульфазол на основі сульфамінотіазолу; антигельмітні – дитразин, на основі піперазину; проти- запальні – антипірін, амідопірін (на основі піразолу).

Ліки можуть викликати алергічні реакції, небажані побічні ефекти, а їх синтез, переробка, неправильне зберігання призводять до попадання речовин надвисокої біоактивності до навколишнього середовища.

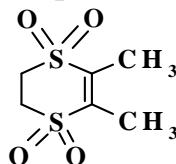
Особливо небезпечними полютантами ґрунту, поверхневих вод, ово- чів, зернових продуктів є пестициди. Алкалоїд тютюну – нікотин, зв'язан- ний з проблемою паління й небезпечний через наркотичну дію, знайшов застосування як інсектицид. До того ж, як ендопаразитоцид його викорис- товують у складі засобів у ветеринарії. Багато сучасних пестицидів різного напрямку дії розроблено на основі сполук гетероциклічної будови – ефек- тивних фізіологічно активних речовин; серед них регулятор синтезу ендо- генного етилену – реліз і диметипін; дефоліанти (засоби, що викликають опадання листя) – дропп, хлорсульфурон; ефективні гербіциди (знищувачі



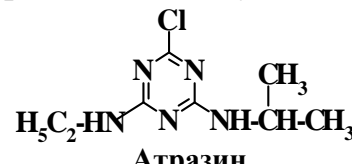
Реліз



Дропп

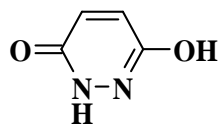


Диметипін

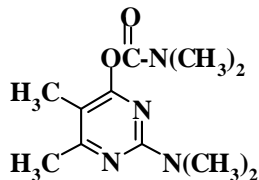


Атразин

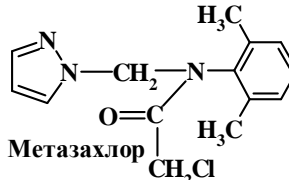
будяків) – 6-гідроксипіридазин-3-он, метазахлор; інгібітор фотосинтезу – атразин; антидот (інгібітор рослинних гормонів будяків) кукурудзи і сор- го – препарат марки R-29148, за будовою це 3-N-2,2,4-заміщений оксазолі- дин; інсектициди (знищувачі шкідливих комах), напр., піримікарб тощо.



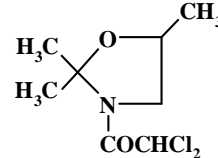
6-Гідрокси-
піридазин-3-он



Піримікарб

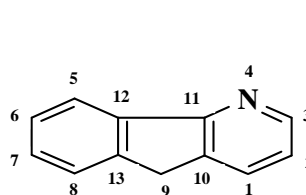


Метазахлор

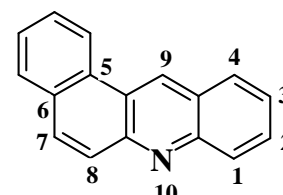


R-29148

Оскільки гетероциклічні сполуки переважно є біологічно активними речовинами, забруднення ними навколишнього середовища є особливо небезпечним. Конденсо- вані гетероцикли: бенз[а]акридин, 4-азафлуорен, які знайдено у дрібних фракціях міського аерозолі, є над- звичайно токсичними через канцерогенні та мутагенні властивості.

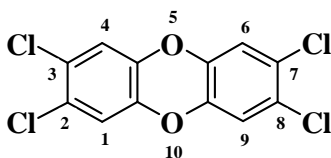


4-Азафлуорен

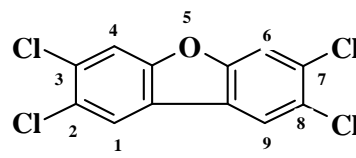


Бенз[а]акридин

Поліхлоровані дибензо-*n*-діоксини (ПХДД, серед них відомо 75 кон- генерів) і поліхлоровані дибензофурані (ПХДФ, 135 конгенерів), входять до категорії **суперекотоксикантів** надзвичайно високої отруйності, серед них – 2,3,7,8-тетрахлородибензо-*n*-діоксин (2,3,7,8-ТХДД) та його бромо- аналог (ТБДД) та 2,3,7,8-тетрахлородибензофуран (2,3,7,8-ТХДФ).



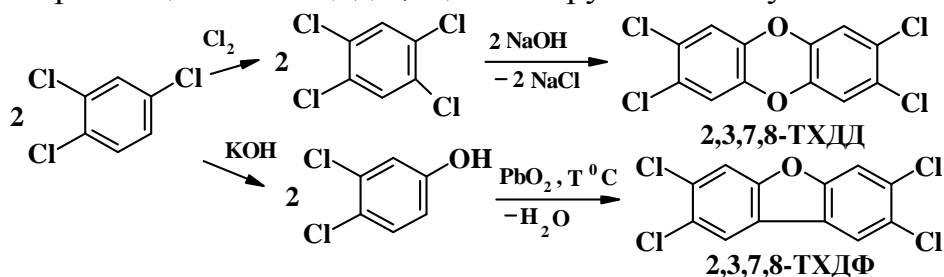
2,3,7,8-Тетрахлородибензо- *p*-діоксин
(2,3,7,8-ТХДД)



2,3,7,8-Тетрахлородибензофуран
(2,3,7,8-ТХДФ)

Їх джерелами є побічні продукти целюлозно-паперового виробництва, відходи металургії, коксохімічна промисловість, викидні гази ДВЗ, і, як встановлено в останні роки, в невеликих кількостях вони утворюються навіть при звичайному згорянні деревини. Тобто їх присутність в довкіллі через лісові пожежі, згорання палива, була завжди. Доказом цього факту є таке несподіване джерело ПХДД і ПХДФ як донні відкладення озер Європи та Північної Америки. Однак початок їх інтенсивного концентрування в атмосфері пов'язують із підйомом виробництва хлорорганічних пестицидів у 30-х рр. ХХ ст., а також будівництвом сміттєспалювальних заводів у розвинених країнах. Вміст конгенерів ПХДД і ПХДФ у леткій золі сміттєспалювальних заводів сягає 2 мкг/г, а в димових газах – 1,5 мкг/м³. Крім того, дуже часто сучасні гербіциди і дефоліанти містять незначні кількості домішок ПХДД і ПХДФ, що практично робить їх також джерелами цих високотоксичних речовин. Зараз в атмосфері до 90 % діоксину і ПХДФ має адсорбований стан. У стані аерозолів вони здатні переноситися на значні відстані, забруднюючи повітря навіть далеко від джерел забруднення. Після осідання на поверхню забруднюють воду, ґрунт, рослинний покрив.

Утворення ПХДД і ПХДФ, на прикладі 2,3,7,8-ТХДД і 2,3,6,7-ТХДФ відбувається з хлорозаміщених аренів, які використовують як вихідні речовини при виробництві пестицидів, що ілюструється наступною схемою:



Наслідком отруєння ПХДД (його часто називають просто діоксином) є подразнення шкіри (мінімальна доза $3 \cdot 10^{-4}$ мг/кг), руйнування печінки і нирок, канцерогенна, мутагенна та тератогенна дія, ураження кровотворної й імунної систем. Діоксини є дуже стійкими, здатні накопичуватися в організмі і, за думкою вчених, їх дія в організмі нагадує небезпечність радіонуклідів; ЛД₅₀ 0,07 мг/кг. Забруднення ґрунту і рослинного покриву такою сильною отрутою може привести до екологічної катастрофи та масової загибелі людей і тварин. Ураховуючи унікальну термостабільність ПХДД і ПХДФ, які розкладаються вище 1100 °С, їх знищення є економічно дорогим процесом і потребує будівництва спеціальних заводів і відповідних спалювальних установок.

6. ФУНКЦІОНАЛЬНІ ОКСИГЕНОВІСНІ ПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ РІЗНИХ КЛАСІВ

Найпоширенішими функціональними похідними вуглеводнів є оксигено-, нітрогено-, галогено- та тіовмісні сполуки. Серед оксигенопохідних розрізняють окремі класи – спирти (у т. ч. насичені, ненасичені, циклічні, багатоатомні, ароматичні та феноли), альдегіди, кетони, карбонові кислоти, галогеноангідриди й ангідриди кислот, етери і естери.

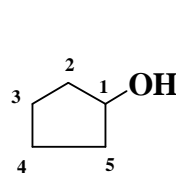
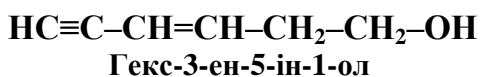
6.1. СПИРТИ

Спирти – це органічні речовини, молекули яких містять функціональну гідроксильну групу –ОН, їх можна розглядати як вуглеводні, в яких атом або кілька атомів Гідрогену заміщені на гідроксильну групу, тобто це сполуки загальної формули $R-OH$, де R – алкіл, алкеніл, циклоалкіл, арил та ін. Застарілий синонім спиртів – **алкоголі** (від *ap. al-kuhl* – дрібний порошок), термін ще відомий з часів Теофраста Парацельса (1493–1541) – німецького лікаря і природознавця, який і дав першому з вивчених спиртів – етанолу, назву – «винний спирт».

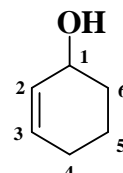
6.1.1. Класифікація спиртів. Класифікують спирти декількома способами, напр., • за будовою *C-C-ланцюга*. Наявність тільки простих зв'язків відносить спирти до насичених, за сучасною назвою – **алканолі**. Загальна формула насичених спиртів з одною ОН-групою – $C_nH_{2n+1}OH$.

Похідні ненасичених вуглеводнів з ОН-групою складають групу **ненасичених спиртів**. Спирти, ланцюг яких містить подвійний зв'язок – це **еноли**, загальна формула яких $C_nH_{2n-1}OH$; у випадку ланцюга з потрійним зв'язком утворюються **іноли** – інінові спирти, формули $C_nH_{2n-3}OH$; наявність у спиртах обох видів кратних зв'язків – подвійного (-ен) і потрійного (-ін або -ин) – відносить їх до **енінолів**, або енінових спиртів ($C_nH_{2n-5}OH$).

Циклічні спирти, або **циклоалканолі**, відповідають такій самій загальній формулі, як й еноли, але відрізняються за будовою: гідроксильна група сполучається з замкненим у цикл ланцюгом, насиченим або ненасиченим ($C_nH_{2n-1}OH$ або $C_nH_{2n-3}OH$, *відп.*):



Циклопентанол



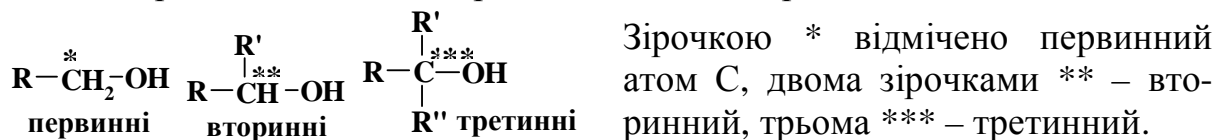
Циклогекс-2-енол

Спирти, в яких ОН-група зв'язана безпосередньо з бензеновим ядром, називаються **фенолами**, або **аренолами**, напр., C_6H_5OH – фенол.

Ароматичними спиртами називаються сполуки, функціональний гідроксил яких знаходиться у бічному ланцюзі арену, напр., бензиловий спирт $C_6H_5-CH_2-OH$;

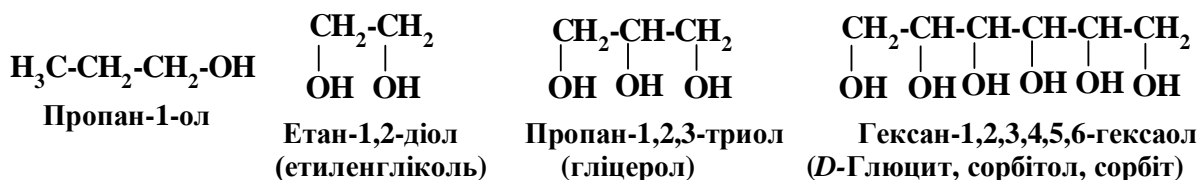
• за будовою алкілу, який безпосередньо сполучається з функціональним –ОН; через можливості ізомеризації ланцюга, алканолі розрізня-

ють як первинні RCH_2OH , вторинні RCH(R')OH , третинні RC(R')(R'')OH :

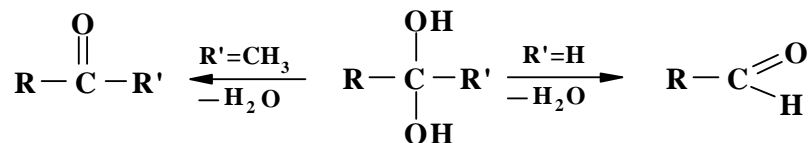


Ця ознака відбивається у назві радикально-функціональної номенклатури ІУРАС префіксами, що пишуть курсивом скорочено без крапки з дефісом (рисочкою) – *втор-*, *трет-*, напр., *втор-*бутиловий спирт;

•• за числом ОН-груп, що визначає *атомність* спирту; спирти поділяють на одноатомні – алканолі, або алкоголі, напр., пропанол; **двохатомні**, або **гліколі** (від гр. *glykys* – солодкий), напр., етиленгліколь; **триатомні**, або **гліцеролі**, *заст.* гліцерини (від гр. *glykerós* – солодкий), напр., гліцерол, і **поліюлі**, або **багатоатомні спирти**, що містять > 3-х гідроксильних груп. Поліюлі утворюють назву від назв відповідних моноз, відновленням яких їх одержують, напр., шестиатомний спирт *D*-глюцит (назва від монози *D*-глюкози; за тривіальною назвою сорбітол, *заст.* назва сорбіт) або за кількістю гідроксильних груп і суфікса – *-ит* (*-im*): гексит.

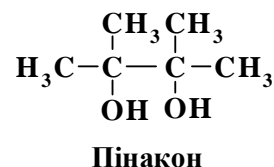


Гідроксильні групи в ді- та триолах можуть знаходитися поряд, на сусідніх атомах Карбону ланцюга, тоді мають назву 1,2-(або α)-гліколей або 1,2,3-триолів, це, відповідно, віцинальні діюлі (етиленгліколь) або триоли (гліцерол). Їх розташування в гліколях може бути у положеннях 1,3- і 1,4-, що відносить спирти до β - або γ -гліколей, відповідно, напр., пропан-1,3-діол, пентан-1,4-діол. Біля одного атома С не можуть знаходитися дві ОН-групи (це т. зв. гідратні форми альдегідів і кетонів), що пояснюється їх нестійкістю і швидким перетворенням у більш стабільну альдегідну або кетонну форму з відщепленням молекули води. Серед гемінальних гліколей тільки метандіол (метилендіол) ($\text{R}=\text{R}'=\text{H}$) існує у водному розчині.



Третинні 1,2-діюлі в органічній хімії мають власну назву – **пінакони**.

•• Також існують «іменні» спирти, що вперше одержані хіміками, чії імена вони і зберігають, напр.,



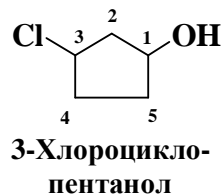
- **спирти Фаворського** (за ім'ям російського хіміка О.Є. Фаворського, 1860–1945) – це третинні ненасичені (алкінові) спирти, що одержують приєднанням карбонільних сполук, а саме кетонів, до алкінів за реакцією Фаворського: $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{безв. KOH}} \text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$;

- **спирти Назарова** (за ім'ям російського хіміка І.М. Назарова, 1906–1957) – це третинні енінові (вінілацетиленові) спирти, напр., 2-метилгекс-5-ен-3-ін-2-ол - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$; одержаний за реакцією Фаворського з вінілетину і ацетону в присутності спиртового розчину луку.

•• Історично складені тривіальні назви спиртів див. табл. 6.1.

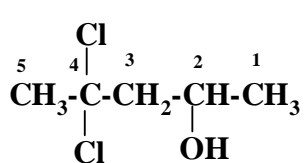
6.1.2. Номенклатура

Деякі спирти усіх типів мають усталені тривіальні назви, див. табл. 6.1. За замісничовою номенклатурою IUPAC назва спиртів утворюється додаванням до назви відповідного найдовшого С–С-ланцюга вуглеводню суфікса *-ол*, а нумерація головного ланцюга визначається розташуванням функціональної гідроксильної групи, незалежно від наявності кратних зв'язків або замісників. Локант, що вказує положення гідроксилу, розміщується перед суфіксом *-ол*: бутан-2-ол. Попереду кореня назви найдовшого ланцюга сполуки вказують замісники з вказівкою локанта атома С, до якого замісник прикріплюється, напр., 2-бромоетанол, або за радикально-функціональною номенклатурою IUPAC називають префікси *н-*, *втор-*, *трет-*. ізо, потім вуглеводневий залишок і слово «спирт»: *трет-*бутиловий спирт, ізопропіловий спирт.

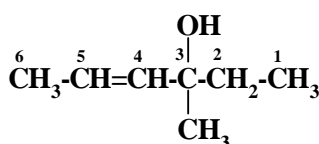


Кількість ОН-груп вказується за допомогою грецьких числівників – *ди-*, *три-*, *тетра-* *пента-* і т.д. попереду суфікса *-ол*: пропан-1,3-діол.

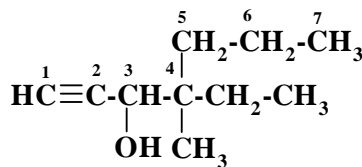
Подвійні і потрійні зв'язки головного ланцюга вказують відповідним суфіксом з вказівкою попереду кореня назви найменшого номера атома С з двох, між якими зв'язок розташований. Якщо сполука містить старшу групу, то гідроксильну групу в назві називають в префіксі *гідрокси-* (с. 164).



4,4-Дихлоропентан-2-ол



3-Метилгекс-4-ен-3-ол

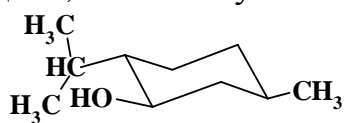


4-Етил-4-метилгепт-1-ин-3-ол

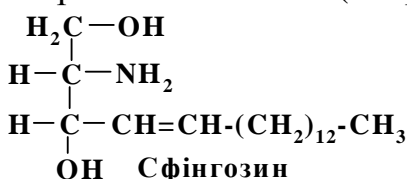
6.1.3. Знаходження в природі

Бродіння фруктів, ягід, зерна, картоплі, рису, ін. продуктів рослинного походження приводить до утворення етанолу – найпоширенішого спирту. Деякі спирти знайдено у вільному стані, напр., листяний спирт (гекс-3-ен-1-ол) міститься у зеленому листі, а циклічний ментол є компонентом олії м'яти перцевої. Вищі спирти цериловий і мірициловий (див. табл. 6.1) містяться у бджолиному, карнаубському, льняному восках, ін. вищі козаноли – в олії пшениці, а також у вигляді естерів – у вовняному жирі овець. Дециловий спирт виділяють з листя і квітів коріандру. Організм людини здатний теж виробляти спирти, напр., у невеликій кількості етанол завжди присутній в крові, а його рівень контролюється коферментом НАДН (нікотинамідаденіндинуклеотидом). При додатковому попаданні в

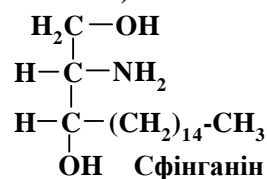
організм етанолу у печінці відбувається відновлення форми НАД⁺ та її перехід у НАДН, а надлишковий етанол окиснюється до етаналю – альдегідної форми, процес розглядається як ферментативна переробка алкоголю з метою зниження його вмісту в крові й пом'якшення стану інтоксикації організму. Дуже великі та регулярні кількості етанолу порушують процес природної детоксикації: отруєний організм реагує симптомами незв'язної мови, непритомності або, навпаки, підвищеною агресією, порушенням мозкового кровообігу з утратою рівноваги і проявою амнезії. Поступово розвивається наркотичне звикання, цироз печінки, захворювання шлунку через підвищення кислотності. Для молодих незрілих організмів концентрація 0,6 г етанолу на 100 см³ крові є летальною (смертельною).



L-Ментол

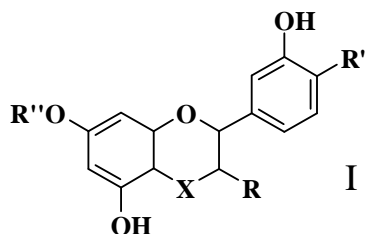


Сфінгозин

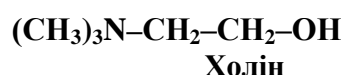


Сфінганін

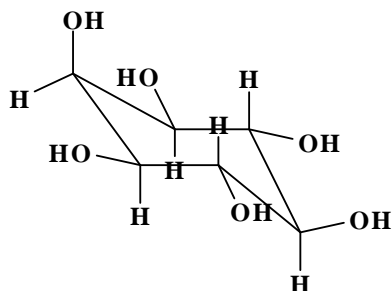
Гліцерол є компонентом гліцероліпідів, які складають половину всіх природних жирів; на основі вищих аміноспиртів – сфінганіну і сфінгозину, побудовані мембранні ліпіди, нервова тканина і гангліозиди мозку тварин і людини (див. 8.4). Ненасичені спиртові й гідроксикислотні компоненти входять до складу важливих біорегуляторів і медіаторів запалювальних процесів – лейкотриєнів (напр., ліпоксину). Природні отрути і токсини містять фрагменти гліколю (напр., тетродотоксин риби фугу), конденсованих циклічних спиртів (буфоталін жаб), а сильна рослинна отрута лабазника і цикути – цикутоксин, є вищим триєндіїновим спиртом.



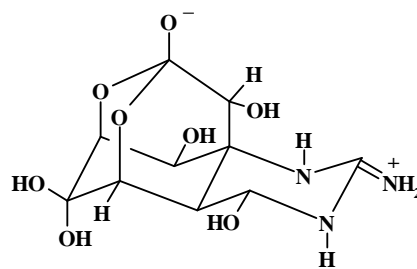
I. Катехін: X = CH₂,
R = OH, R' = OH, R'' = H;
Кверцетин: X = >C(=O),
R = OH, R' = OH.
Рутин: R = O– залишок
рамнозилглюкози, R'' = H,
R' = OH, X = C(O).



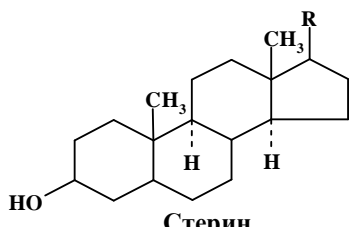
Холін



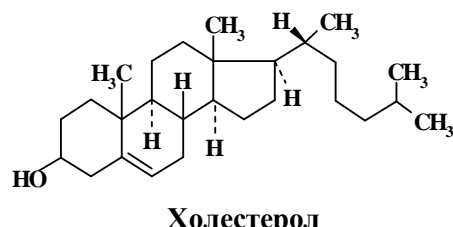
Мезо-інозит (вітамін В₈)



Тетродотоксин



Стерин



Холестерол

Полієнові макролідні природні антибіотики містять фрагменти багатоатомних спиртів. Природні стерини – родоначалники стероїдних гормонів, є конденсованими аліциклічними спиртами. Похідні фенолу та пірокатехіну, в т. ч. конденсовані, є складовими важливих вітамінів, серед яких рутин, вітамін К₁, Е (токоферол). Необхідний для нормального розвитку

організмів *мезо*-інозит (вітамін B₈), – циклічний багатоатомний спирт, який міститься в тканинах багатьох рослин (кукурудза), м'язах і мозку тварин. Сорбітол (с. 136) – поширений у природі багатоатомний спирт (водорості, вищі рослини, плоди), є замінником цукру і вихідним реагентом для синтезу вітаміну С. Триметиламіноспиртом є холін, що входить до складу нервового медіатора ацетилхоліну і має ліпотропну дію. Біофлавоноїди – катехін, кверцетин, рутин (поліфеноли), є природними жовтими пігментами плодів і квітів, зміцнюють капіляри кровоносної системи. Бензиловий спирт є складовою олії жасмину, 2-етилфенол – трояндової олії.

6.1.4. Ізомерія спиртів

Ізомерія спиртів не обмежується тільки структурною або міжкласовою, а поширюється за рахунок положення функціонального гідроксилу, *див.* табл. 6.1, де вказується загальна кількість ізомерів і формули, напр., пропан-1-ол, пропан-2-ол, та всіх видів стереоізомерії, вже з бутан-2-олу.

6.1.5. Фізичні властивості

Агрегатний стан вже у перших членів гомологічних рядів насичених і ненасичених спиртів – це рідини з характерним запахом, що дуже відрізняє їх від відповідних *газуватих* вуглеводнів, які *не мають запаху* (виняток – етен із слабким запахом). Якщо кількість атомів С сягає 12, спирти мають твердий агрегатний стан, *див.* табл. 6.1.

Залежність густини, т. кип. і т. топ. від довжини ланцюга є такою самою, як у вуглеводнів, похідними яких розглядають спирти, тобто ці фізичні характеристики збільшуються зі зростанням кількості атомів Карбону у ланцюзі, а розчинність спиртів, навпаки, зменшується. Різка зміна агрегатного стану і збільшення констант пояснюються існуванням тісних міжмолекулярних взаємодій – водневих зв'язків і, як наслідок, утворенням молекулярних асоціатів, руйнування яких потребує додаткової енергії.

$$R \rightarrow O \xleftarrow{\delta-} H \cdots O \xleftarrow{\delta+} H \cdots O \xleftarrow{\delta-} H \cdots O \xleftarrow{\delta+} H \cdots O \xleftarrow{\delta-} H \cdots O \xleftarrow{\delta+} H$$

$$\uparrow \quad \quad \uparrow \quad \quad \uparrow$$

$$R \quad \quad R \quad \quad R$$

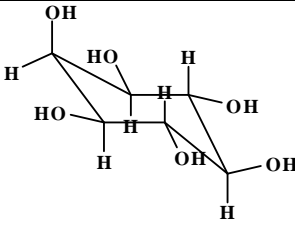
де ... – водневий зв'язок, R – алкільний залишок нижчих спиртів, ↑ – напрям зсуву електронної густини в молекулі спирту ROH під впливом Оксигену.

У спиртів нормальної будови й ізомерних форм просліджується цікава закономірність: т. кип. нерозгалужених (нормальних) спиртів вище, ніж у ізоформ, у т. ч. вторинних і третинних. Зниження розчинності у воді та збільшення густини спиртів при збільшенні довжини ланцюга можна пояснити більшим внеском гідрофобної частини (алкільний «хвіст») у молекулярну масу, у порівнянні з незмінною гідрофільною частиною молекули (–ОН), яка й забезпечує полярність спиртам як розчинникам, до того ж у нижчих спиртів при розчиненні у воді ОН-група бере участь в утворенні водневих зв'язків з водою, а у вищих – цей процес вимушено гальмується.

Гліколі і гліцероли отримали свою назву за солодкий смак, крім того, вони відрізняються від алканолів кращою розчинністю і підвищеними

Таблиця 6.1. Номенклатура і фізичні властивості аліфатичних спиртів

Формула (запах) Кількість ізомерів	Назва за замісничковою номенклатурою IUPAC	Тривіальна або інша назва **	Т. кип., °C *	Т. топ., °C
1	2	3	4	5
CH_3OH (специфічний, сивушний) / 1	Метанол	Деревний спирт карбінол /р. метиловий /р.-ф.	65	-98
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (характерний спир- товий) / 1	Етанол	Винний спирт Метилкарбінол /р.	78,5	-117
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (спиртовий) / 2	Пропан-1-ол	Пропіловий спирт /р.-ф.	97,2	-127
$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ OH (спиртовий)	Пропан-2-ол	Ізопропіловий спирт /р.-ф. Диметилкарбінол /р.	82,4	-89,5
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (специфічний) / 4	Бутан-1-ол	<i>n</i> -Бутиловий спирт/ р.-ф. Пропілкарбінол /р.	117,4	-90,2
$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-OH}$ CH_3 (задушний)	2-Метил- пропан-1-ол	Ізобутиловий /р.-ф. Ізопропілкарбінол/ р.	108,1	-108
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$ OH (характерний)	Бутан-2-ол	<i>втор</i> -Бутиловий /р.-ф. Етилметилкарбінол /р.	99,5	-115
$\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ CH_3 (запах плісняви)	2-Метил- пропан-2-ол	<i>Трет</i> -бутиловий /р.-ф. Триметилкарбінол /р.	82,5	25,5
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (характерний) / 6	Пентан-1-ол	Аміловий спирт Пентиловий /р.-ф.	137,8	-78,5
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_2\text{-OH}$ (слабкий) /17	Гексан-1-ол	Гексиловий спирт /р.-ф.	157,5	-47,4
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_8\text{-CH}_2\text{-OH}$ (квітковий)/відомі 70	Декан-1-ол	Дециловий спирт /р.-ф.	228- 232	7
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{12}\text{-CH}_2\text{OH}$ (немає запаху)	Тетрадекан-1-ол	Міристиновий	293	39
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{24}\text{-CH}_2\text{-OH}$ (легкий, приємний)	Гексакозан-1-ол	Церіловий спирт (Церотин) /р.-ф.	305 /20 мм рт. ст.	79,5- 79,8

Продовження табл. 6.1.				
1	2	3	4	5
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ (не існує)	Етенол	Вініловий спирт	-	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (гострий) /1	Проп-2-ен-1-ол	Аліловий	96,9	271,9
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ /3	Бут-2-ен-1-ол	Кротиловий	107	-
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (запах герані)	Проп-2-ін-1-ол	Пропіоловий Пропаргіловий /р.-ф.	115	-48
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ (не має запаху) /2	Етан-1,2-діол	Етиленгліколь /р.	197,6	-12,3
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$ (не має запаху, солодкий смак) /3	Пропан-1,3-діол	β -Пропіленгліколь /р.	214,2	-32
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ (не має запаху, солодкий смак)	Пропан-1,2-діол	α -Пропіленгліколь /р.	187,4	-50
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ (не має запаху)	Пропан-1,2,3-триол	Гліцерол (за УНКоХіТерН), заст. гліцерин	290	17,9
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ (солодкі кристали)	<i>D</i> -, <i>L</i> -Гексан-1,2, 3,4,5,6-гексаол, <i>D</i> -, <i>L</i> -глюцитол	<i>D</i> , <i>L</i> -Сорбітол (за УНКоХіТерН); сорбіт, <i>D</i> -, <i>L</i> -глюцит	-	111
 /8 <i>цис</i> -, <i>транс</i> -ізомерів	Циклогексан- 1,2,3,4,5,6-гексаол	Інозит	-	225- 227

*при 760 мм рт. ст. ** Примітка: р. – раціональна номенклатура; р.-ф. – радикально-функціональна номенклатура IUPAC.

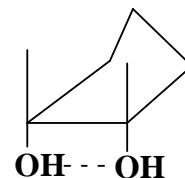
в'язкістю, т. кип. і т. топ., що пояснюється більшою кількістю гідрофільних ОН-груп, споріднених з водою і поширеними можливостями утворення як внутрішньомолекулярних, так і міжмолекулярних водневих зв'язків.

При розчиненні у воді гліцерину – гігроскопічної рідини, спостерігається явище **контракції** – зменшення об'єму з одночасним екзотермічним ефектом. Гліцерин і етиленгліколь є антифризами – тобто речовинами, здатними при змішуванні з водою знижувати її температуру замерзання (т. замерз.). Напр., 66,7 % розчин гліцерину має т. замерз. – 46,5 °С.

ІЧ-спектри є достатньо інформативними: спирти поглинають в об-

ласті 3620 см^{-1} у газовій фазі (неасоційовані молекули), що відбивається сильною вузькою смугою валентних коливань; у спектрі розчину етанолу ця смуга ледве розрізняється, але фіксується поява широкої смуги в області 3350 см^{-1} , що є характерним для асоціатів. Нижча частота й уширення смуги пояснюється ослабленням зв'язку О–Н внаслідок дії водневого зв'язку. Смуга деформаційних коливань ОН-груп спостерігаються при 1400 см^{-1} , причому для розчинів спиртів характерна її розмитість. Частоти ін. валентних коливань *див.* у табл. на форзацах книги.

Виникнення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку спостерігається у віцинальних ді- та триолів, циклічних *цис*-діатомних спиртів, напр., у *цис*-циклопентан-1,2-діолу, що відбивається смугою в ІЧ-спектрі в області 3500 см^{-1} .



Хімічний зсув протона ОН-групи в ПМР-спектрах у залежності від розчинника і концентрації має широкий інтервал 0,5–5,5 м. ч., напр., для *трет*-бутилового спирту сигнал спостерігається при 5,2 м. ч., а у пропаргілового спирту – при 3 м. ч. Розшифровка спектрів ПМР дозволяє встановити насиченість або ненасиченість спирту, а також його належність до первинних, вторинних або третинних. У доступному діапазоні ближчого ультрафіолету УФ-спектри спиртів не будуть інформативними через неможливість вимірювання, оскільки перехід електронів $n \rightarrow \sigma^*$ відбувається у дальньому ультрафіолеті (180 нм).

6.1.6. Хімічні властивості насичених одноатомних спиртів

Для спиртів характерні реакції, що відбуваються завдяки електронегативності Оксигену та наявності на ньому залишку від'ємного заряду через неподілені електронні пари. Можливість розриву сильно полярного зв'язку $\overset{\delta-}{\text{O}} \leftarrow \overset{\delta+}{\text{H}}$ і менш

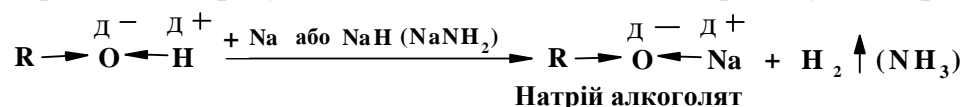


полярного $\overset{\delta+}{\text{C}} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{O}}$ створює два типи реакцій – А і Б. Реакції окиснення з деструкцією молекули у деяких випадках розглядаються окремо як тип В.

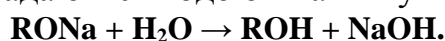
Тип А. Реакції з розривом зв'язку О–Н.

А.1. Кислотно-основні властивості спиртів. Спирти мають амфотерну природу, що доведено спектрами ПМР, знятими у присутності слідів кислоти і за нейтральних умов.

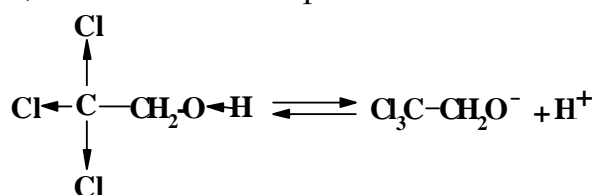
Полярність ОН-зв'язку спиртів створює умови їх йонізації та можливості відриву протона, що й спостерігається в реакціях з лужними та деякими ін. металами (Ca, Mg, Al), натрій амідом або гідридом. Реакції свідчать про кислотні властивості спиртів, продуктами є алкоголяти металів – сполуки, що утворюються в результаті заміщення атома Гідрогену в спиртах на метал:



Алкоголяти розкладаються водою і навіть у вологих умовах:



Експериментально встановлено, що хоча спирти й виявляють кислотні властивості, вони є дуже слабкими кислотами, з яких найсильнішою кислотою є метанол, кислотність всіх ін. менша за воду. Це легко пояснити позитивним індукційним ефектом алкільних радикалів, які підвищують електронну густину на Оксигені, знижуючи його вплив на розщеплення зв'язку О–Н, що й відбивається на зниженні кислотних властивостей спиртів у порівнянні з водою. Цей ефект, як відомо, є найменшим у метилу, див. 1.5, тому кислотні властивості метанолу є найсильнішими серед спиртів, однак pK_a метанолу все ж трохи менший, ніж у води. У вторинних і третинних спиртів ефект посилюється через збільшення кількості метильних радикалів, тому зменшується дисоціація H^+ , й реакційна здатність спиртів з металами знижується. Навпаки, замісники з $-I$ -ефектом посилюють кислотні властивості спиртів, оскільки сприяють послабленню зв'язку О–Н і полегшують заміщення Гідрогену на метал. Слід нагадати, що слабкі мінеральні кислоти – H_2S і H_2CO_3 мають pK_a 7,22 і 6,35, відп., а pK_a трис(трифлуорометил)метанолу $(CF_3)_3C-OH$ сягає 5, тобто перевищує дисоціативну здатність цих кислот.



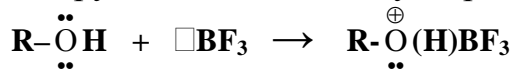
Зміну кислотних властивостей в залежності від замісників у С–С-ланцюзі спиртів і в порівнянні з водою ілюструє наступний ряд:

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	H_2O	CH_3-OH	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$
pK_a 19	18	15,9	15,76	15,5	15,1	14,3	12,4	5,0
Збільшення кислотності спиртів								
(Зниження основності)								

Схема 6.1.1. Порівняльний ряд кислотних властивостей спиртів

З іншого боку, спирти являють собою основи, що за силою подібні воді. Їх основні властивості проявляються у здатності реагувати з мінеральними кислотами з утворенням солей, а саме, солей оксонію, оскільки реакція спрямована на приєднання катіона H^+ кислоти до електронозбагаченого Оксигену спирту, за аналогією утворення йона гідроксонію води: $\text{H}_2\ddot{\text{O}} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$.

Реакція з кислотами Льюїса, напр., з BF_3 або AlCl_3 , приводить до комплексних сполук за рахунок узагальнення неподіленої електронної пари Оксигену та вільної орбіталі йона Бору або Алюмінію з утворенням донорно-акцепторного зв'язку



Бор алкокситрифлуорид

Позитивний індукційний ефект алкільних (донорних) замісників, що зменшує кислотність спиртів, навпаки, посилює їхню основність, тому третинні спирти проявляють найсильніші основні властивості, які знижуються у вторинних і первинних, *див.* ряд основності на схемі 6.1.2, де pK_a – значення для відповідних спряжених кислот:

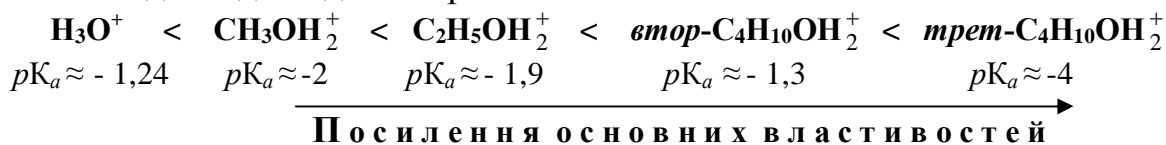
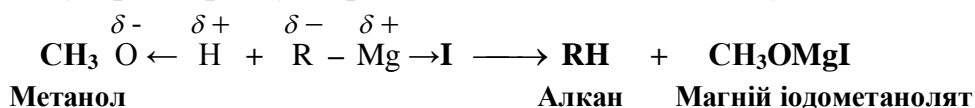


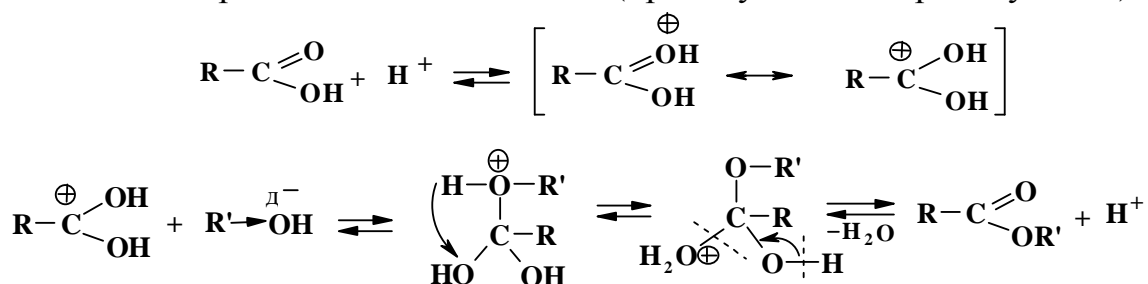
Схема 6.1.2. Порівняльний ряд основних властивостей спиртів

До сильних основ відноситься т. зв. луг **Кляйзена** – суміш CH_3OH і KOH , а **калій трет-бутилат** є найсильнішою органічною основою з відомих алкоголятів. Електроноакцепторні замісники зменшують основність спиртів за причиною зменшення електронної густини на атомі Оксигену.

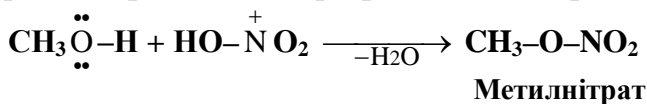
А.2. Реакції з металорганічними сполуками розглядаються як нейтралізація слабких кислот, роль яких виконують спирти, сильними основами – реактивами Гриньяра, тобто магнійорганічними сполуками формули RMgX , де X – галоген, R – алкільний залишок, причому Mg безпосередньо сполучений з Карбоном. Рухливий H спирту заміщується на неорганічний залишок реактиву Гриньяра з утворенням галогеноалкоголяту:



А.3. Реакція естерифікації – це реакція спиртів з карбоновими або неорганічними кислотами з утворенням **естерів** (*від англ. ester – складний ефір*). Проблема розриву в спиртах зв'язку O-H або C-O була вирішена за допомогою метода мічених атомів на користь розриву зв'язку саме в гідроксильній групі. Реакція йде в присутності каталізатора, зазвичай використовують сильні кислоти H_2SO_4 конц. або кислоти Льюїса, напр., ZnCl_2 , за механізмом приєднання-відщеплення (протонування-депротонування):



Оскільки до спирту вводиться залишок карбонової кислоти $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ – ацил, реакція також відноситься до процесів ацилювання. Як ацилюючі агенти, крім безпосередньо карбонових кислот, використовують їх ангідриди або галогеноангідриди. Приклад естерифікації з мінеральними кислотами:



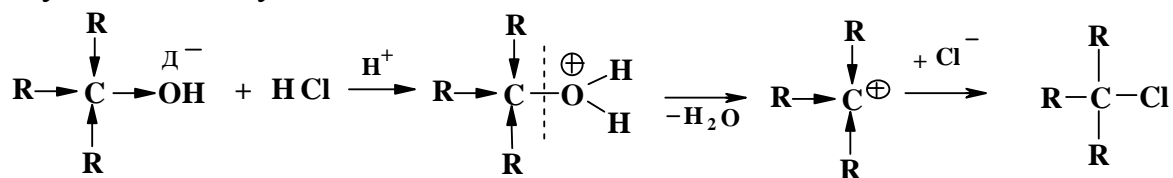
Винятком із наведеного механізму є естерифікація зі сульфатною кислотою: у цьому випадку після стадії протонування відбувається **розрив С–О-зв'язку спирту**.

Реакція естерифікації є найпоширенішою у природі, оскільки відбувається при побудові нуклеотидних ланок ДНК і РНК шляхом взаємодії гідроксильних груп вуглеводів з ортофосфатною кислотою.

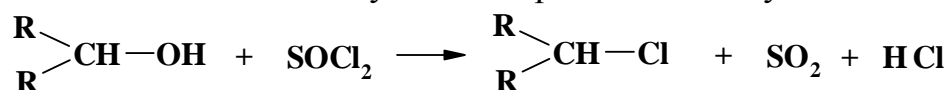
За правилом російського хіміка М.О. Меншуткіна (1842–1907), який вперше встановив закономірності впливу будови спиртів на кінетику естерифікації, реакційність спиртів в реакціях естерифікації розподіляється в ряду зі зниженням швидкості: **первинні > вторинні > третинні**, що пояснюється стеричним (просторовим) ефектом.

Тип Б. Реакції з розривом зв'язку С–О.

Б.1. Заміщення гідроксиду спиртів на галоген. Реакція здійснюється за допомогою галогеноводнів $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$, галогенідів PCl_3 , PCl_5 , ZnCl_2 , галогеноангідридів, напр., SOCl_2 а введення Флуору потребує спеціальних реагентів, напр., SF_4 . Реакція відноситься до типу нуклеофільного заміщення S_N ; у випадку галогеноводнів нуклеофільній атаці реагенту передує протонування спирту. Розподіл спиртів за швидкістю відбувається в послідовності: первинні < вторинні < третинні. Це пояснюється дією позитивного $+I$ -ефекту алкілів у вторинних і третинних спиртах зі зміцненням зв'язку O–H й утворенням стабільного третинного карбокатиона після розриву C–O-зв'язку .

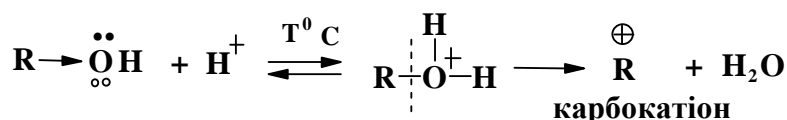


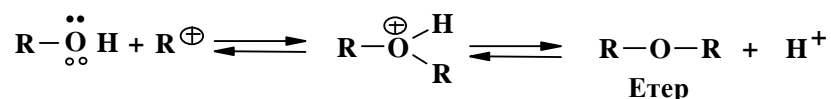
Реакція введення галогену дією хлористого тіонілу має вигляд:



Б.2. Реакція етерифікації – це реакція утворення етерів за умов нагрівання спиртів в присутності кислотних катализаторів шляхом відщеплення молекули води від двох молекул спирту.

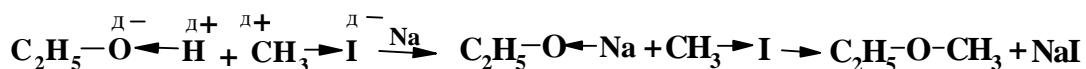
Етери (від *gr. aithēr – ефір*) – складні органічні сполуки, в яких два однакових або різних радикали сполучаються через O -місток. Етер розглядають як молекулу води, в якій два атоми Гідрогену заміщені алкільними залишками. Загальна формула етерів R–O–R' ($\text{R}=\text{R'}$ або $\text{R} \neq \text{R'}$). Кислотні катализатори забезпечують стадію протонування спирту з наступним відщепленням води й утворенням карбокатиона – реагенту для електрофільної атаки на другу молекулу спирту – нуклеофільний субстрат реакції. Процес можна назвати між-молекулярним само-алкілюванням:





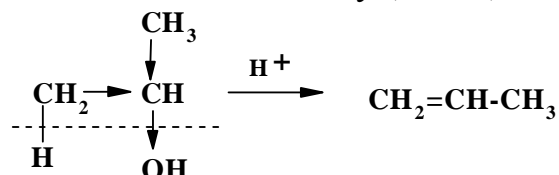
Через просторовий ефект близькості радикалів у вторинних і, особливо, у третинних спиртів, вони схильні до дегідратації з утворенням алкенів (див. 6.1.6.Б.3), тому етерифікація краще здійснюється у первинних спиртів.

Удосконаленням метода одержання етерів є **синтез Вільямсона** – реакція в присутності металевого натрію, тобто за умов створення алколят-іона – сильного нуклеофіла, що не тільки прискорює процес, але при вірному виборі галогеніду і температурних умов виключає можливість паралельної реакції – відщеплення спиртів з утворенням алкенів:

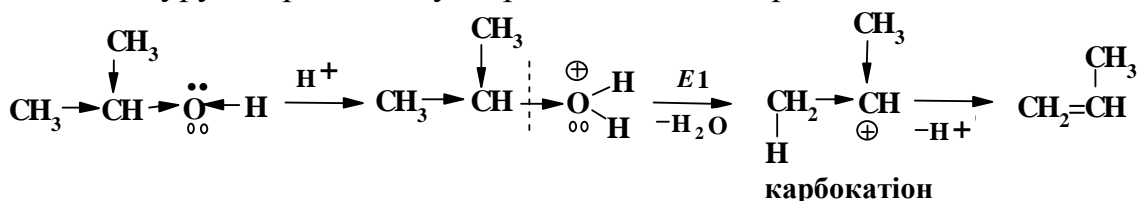


У цьому випадку відбувається розщеплення О–Н-зв'язку (тип А).

Б.3. Дегідратація спиртів – реакція внутрішньомолекулярного відщеплення молекули води від молекули спирту з утворенням алкену:

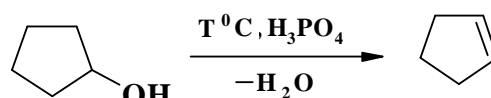


Оскільки стадія відщеплення води є швидкістювизначальною, реакція проходить за механізмом *E1* через послідовні стадії протонування, відщеплення води з утворенням карбокатиона та відриву протона; саме стабільність проміжного катіона обумовлює напрямок реакції, тобто можуть виникати конкуруючі реакції й утворюватися кілька різних алкенів.



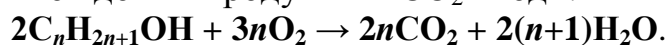
За правилом Зайцева: найбільша ймовірність синтезу тих алкенів, які максимально розгалужені. Через більш стабільні третинні карбокатиони і зручне просторове розташування, третинні спирти проявляють більшу активність, яка зменшується у вторинних і первинних.

Циклоалканоли дегідруються як в 85 % H_3PO_4 , так і в газовій фазі з алюмосилікатним каталізатором, обидва методи потребують нагрівання. Продуктом реакції є циклоалкен.



Тип В. Реакції окиснення (розщеплення О–Н-, С–Н-, С–С-зв'язків).

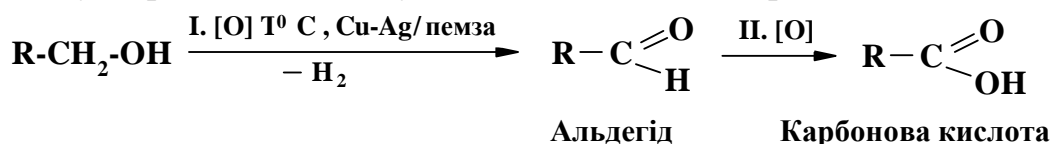
Повне окиснення спиртів з їх кінцевою деструкцією – це згоряння з утворенням загальновідомих продуктів – CO_2 і води:



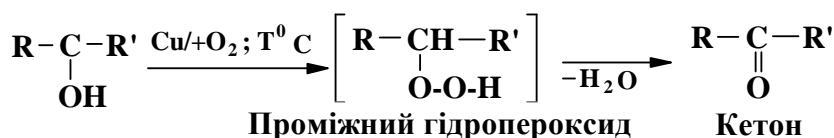
Однак за умов нагрівання, каталізу (Ag , Cu , ZnO , CuO) або використання сильних окисників (CrO_3 , O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, OsO_4 , KMnO_4), процес окиснення відбувається як дегідрування, тобто відщеплення молекули водню за

каталітичних умов або при використанні як окисника кисню – відщеплення молекули води. Утворення продуктів окиснення – альдегідів, кетонів або карбонових кислот йде за рахунок розриву О–Н-, С–Н-зв'язків, може призводити до деструкції С–С-ланцюга спирту і, як встановлено, залежить від будови спирту. Розглянемо можливі випадки дегідрування спиртів.

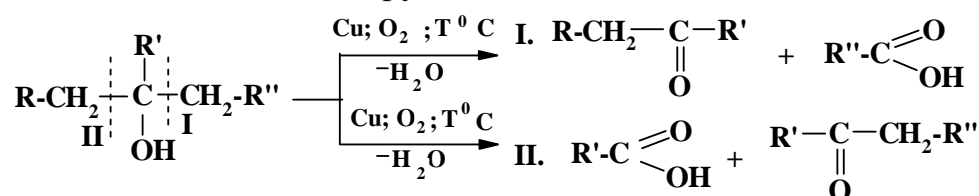
В.1. Окиснення первинних спиртів йде за двома стадіями при нагріванні з утворенням спочатку альдегідів, а далі – карбонових кислот:



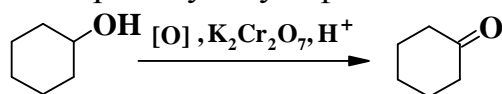
В.2. Окиснення вторинних спиртів призводить до кетонів; проміжним продуктом окиснення, за умов засто- сування О₂ повітря, є гідроперокси:



В.3. Окиснення третинних спиртів відбувається за жорстких умов реакції з розривом С–С-ланцюга, розрив можливий з обох боків від третинного атома С. Напрямок розриву визначається за правилом Зайцева. Фрагментами деструкції є кетони й кислоти. (За невинувато підвищеною температурою, надлишком окисника та ін. причин навіть й у вторинних спиртів можлива подібна деструкція ланцюга.)



В.4. Окиснення циклічних спиртів проходить при кімнатній температурі з використанням окисника калій біхромату в сульфатній кислоті й супроводжується перетворенням спиртів на циклічні кетони:



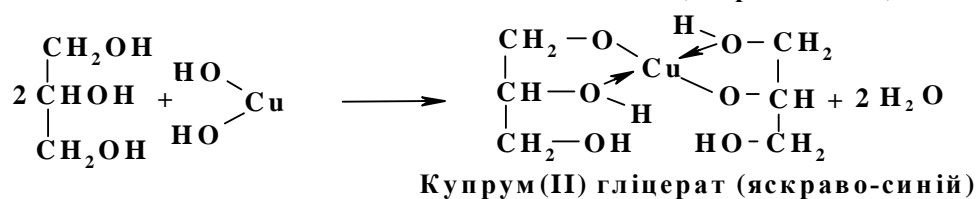
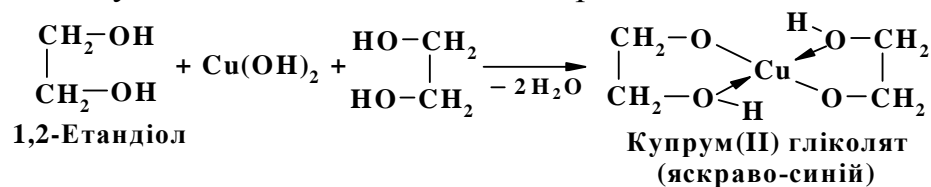
Реакція поширюється на природні стероїди і терпени, які містять фрагменти циклоалканолів, останні окиснюються дією хромового ангідриду (CrO₃) у диметилформаміді.

6.1.7. Хімічні властивості багатоатомних спиртів

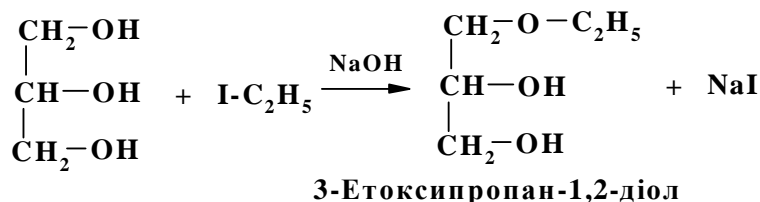
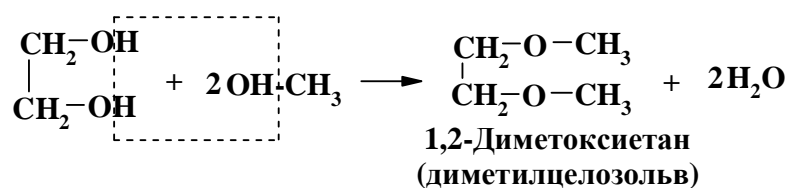
Поведінка багатоатомних спиртів в хімічних реакціях естерифікації і етерифікації, заміщення гідроксилу на галоген, дегідратації й окиснення відповідає викладеним вище властивостям насичених одноатомних спиртів, однак збільшення числа полярних ОН-груп в молекулах надає їм додаткові особливості або індивідуальну своєрідність в характерних процесах, які забезпечують спиртам функціональні гідроксильні групи.

1. Кислотні властивості етан-1,2-діолу, пропан-1,2,3-триолу, ін. гліколей і алкантриолів виражені сильніше, ніж у одноатомних спиртів. Про

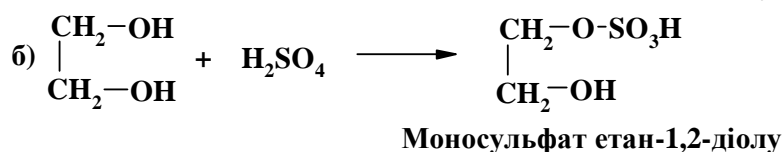
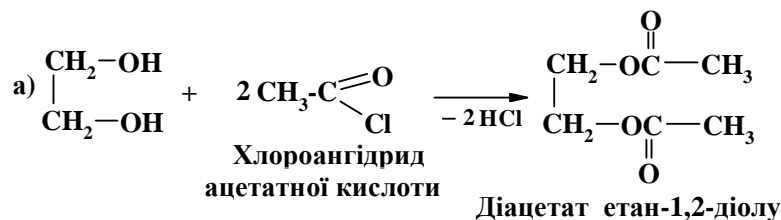
це свідчать по-перше, величини pK_a , що перебільшують не тільки показники одноатомних спиртів, але й води (див. схему 6.1.1); і, по-друге, їх здатність реагувати не тільки з активними металами або їх оксидами, але й з гідроксидами важких металів. Цікаві перетворення з утворенням яскраво синіх комплексних сполук – **гліколятів** і **гліцератів**, спостерігаються у обох представників. Причому реакції настільки характерні, що використовуються в якісному аналізі на багатоатомні спирти:



2. Етерифікація багатоатомних спиртів здійснюється за допомогою галогеноалканів або одноатомних спиртів; її продуктами можуть бути повні або неповні етери. Хоча етери етиленгліколю називають за номенклатурою IUPAC, вони мають власну тривіальну назву – **целозольви**:

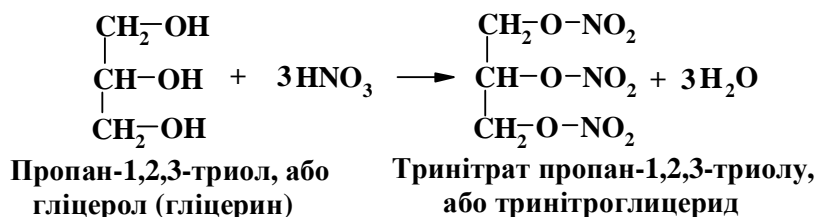


3. Естерифікація в реакціях з а) карбоновими кислотами або їх похідними; б) з мінеральними кислотами. В залежності від умов реакція може йти за однією (б) або за кількома гідроксигрупами (а):



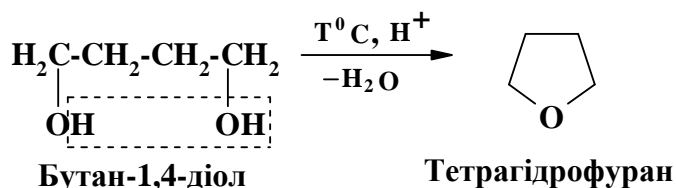
Естери гліцерину мають власну назву – **гліцериди**. Тринітрогліцерид (за фармацевтичною назвою «нітрогліцерин») використовують як кардіоло-

гічний засіб, до того ж цей естер є вибухонебезпечною речовиною, на його основі з наповнювачами (нітроцелюлоза або селітра) створено динаміт.

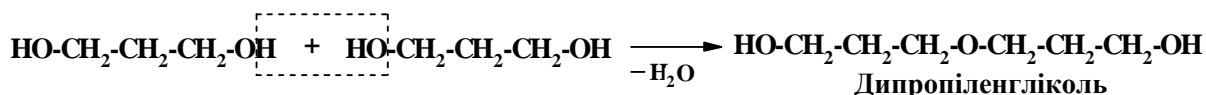


4. Дегідратація поліолів відбувається за кількома напрямками:

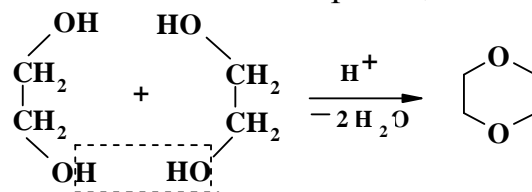
а) внутрішньомолекулярна дегідратація як й для одноатомних спиртів може призводити до ненасичених спиртів, кетонів або альдегідів, але, крім цього, за певними умовами та розташуванням гідроксильних груп багатоатомні спирти здатні перетворюватися у гетероцикли:



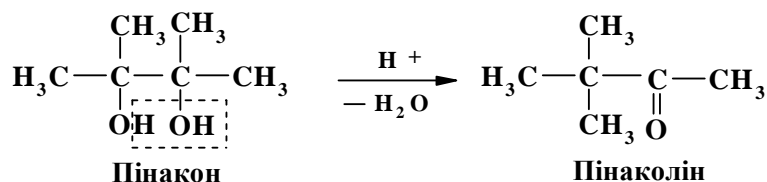
б) міжмолекулярна дегідратація з утворенням лінійних дигідроксиетерів, тобто продуктів димеризації, але кількість ланок вихідного спирту може бути збільшеною до n залишків з утворенням *полігліколю*.



в) міжмолекулярна циклічна дегідратація – каталітичний процес, продуктом якого є гетероцикл з двома гетероатомами – 1,4-діоксан, який може розглядатися як циклічний етер. Вперше процес здійснив російський хімік-органік О.Є. Фаворський (1906).

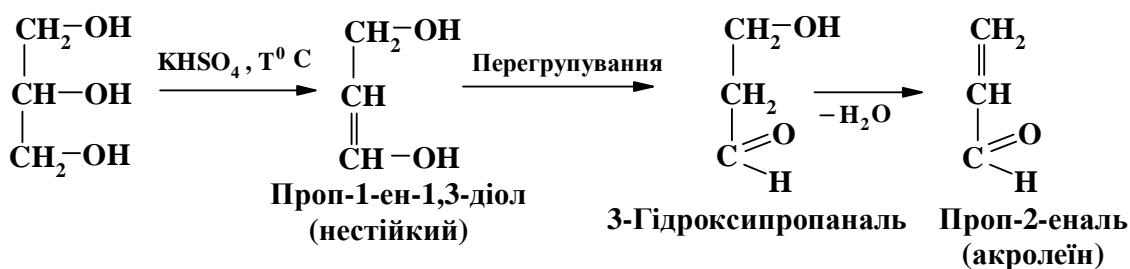


5. Дегідратація третинного гліколю – пінакону, призводить до перегрупування, що відоме в органічній хімії як *пінаколінове перегрупування* – за тривіальною назвою продукту, що утворюється в результаті реакції.

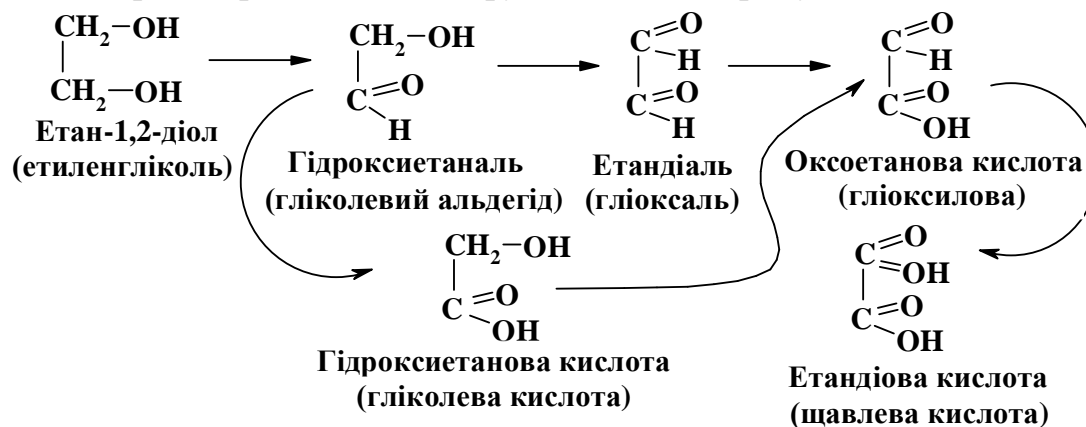


Перегрупування відбувається зі зміною С–С-скелету через переміщення метильної групи, його продуктом завжди є кетон (спряжені дієни утворюються дуже рідко). Реакція віцинальних двотретинних гліколей потребує каталізу, зазвичай розведеною H_2SO_4 .

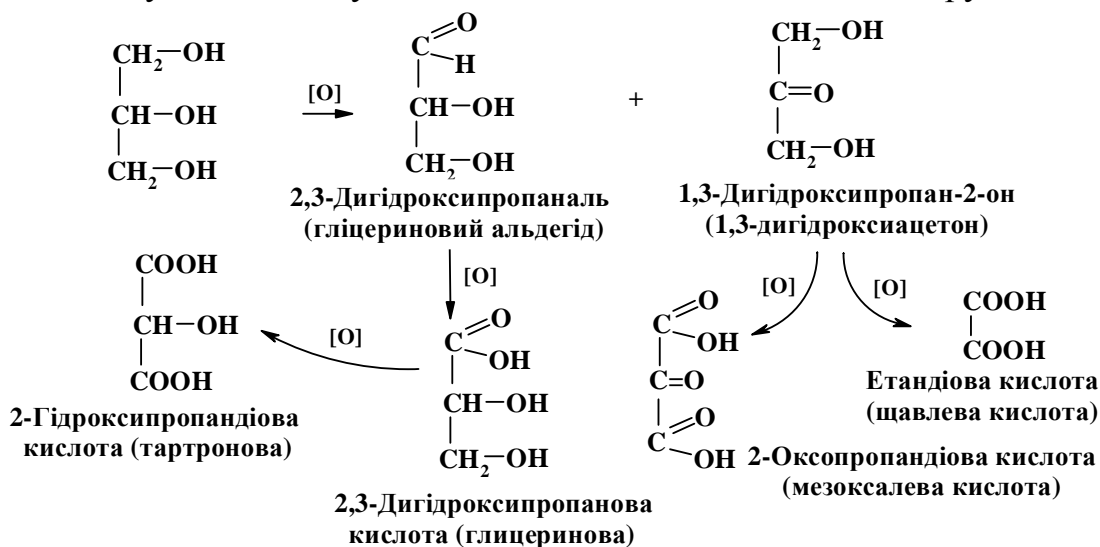
6. Дегідратація гліцеролу відноситься до внутрішньомолекулярної, але відрізняється від розглянутої раніше, по-перше, відщепленням двох молекул води, а по-друге, незвичайним продуктом реакції – ненасиченим альдегідом. Реакцію каталізує присутність гігроскопічних солей або кислот, процес відбувається при нагріванні.



7. Окиснення. а) Окиснення гліколей відбувається легко і дає можливість одержати різноманітні біфункціональні продукти:

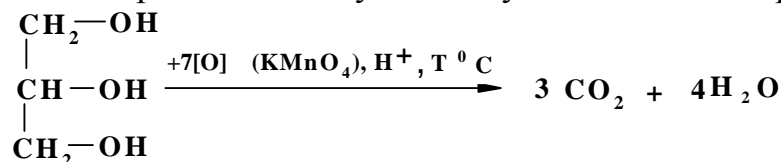


б) Окиснення гліцерину має специфічні особливості і, в залежності від способу окиснення і природи окисника, одержують три- або біфункціональні сполуки, або відбувається його часткова чи повна деструкція.



В результаті чергового окиснення окремих ОН-груп утворюється каскад продуктів – проміжних гідроксиальдегідів або гідроксикетонів і кінцевих кислот різної будови.

Калій перманганат у кислому середовищі руйнує молекулу гліцерину так, як це відбувається при звичайному повному окисненні – згорянні:

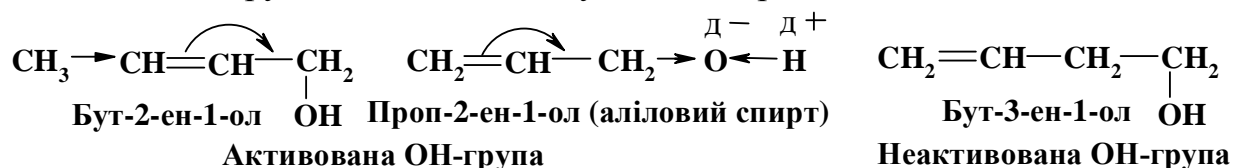


6.1.8. Хімічні властивості ненасичених спиртів

Реакційні властивості ненасичених спиртів сполучають у собі хімічну поведінку спиртів і властивості алкенів або алкінів, в залежності від подвійного або потрійного зв'язку в ненасиченому залишку, що містить молекула спирту.

За даними табл. 6.1, перший член гомологічного ряду – вініловий спирт не існує через нестійкість і швидке перетворення на альдегід, але його похідні вінілхлорид, естери: вінілацетат, вінілбутаноат, вінілпропаноат, і полівініловий спирт – відомий полімер, це реально існуючі речовини.

Карбон в sp^2 -гібридному стані не може містити гідроксильну групу через нестійкість і швидку ізомеризацію таких структур в оксофрагменти – $>C=CH(OH) \rightarrow >CH-CH(=O)$, це постулює **правило Ельтекова-Ерленмейєра**. Ненасичені спирти, в яких функціональний гідроксил і кратний зв'язок розташовані поряд на сусідніх атомах Карбону, напр., проп-2-ен-1-ол (аліловий спирт), є більш реакційноздатними, ніж їх первинні насичені аналоги. Це пояснюється активуючим впливом подвійного зв'язку на реакційність ОН-групи. У випадках, якщо кратний зв'язок і гідроксил розділені кількома CH_2 -групами такого впливу не спостерігається.



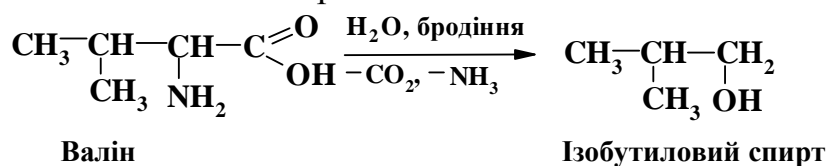
6.1.9. Методи одержання спиртів

1. Бродіння. **1а.** Відомим зі стародавніх часів є процес **бродіння цукристих речовин** (крохмалю, клітковини, цукрози, глюкози та ін.) за допомогою дріжджів, покривних грибків (у винограду, сливи), ферментів (ензимів) з одержанням етанолу:

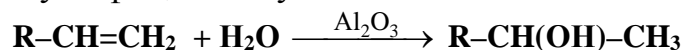


Змінюючи вихідну речовину, природу ензимів і біотехнологічні прийоми можна отримувати різні спирти.

1б. Білкова речовина рослинної сировини також в результаті ензимного бродіння перетерплює розпад з утворенням спиртів, напр., амінокислота валін перетворюється на ізобутиловий спирт, ізолейцин – на пентанол, лейцин – на ізоаміловий спирт:

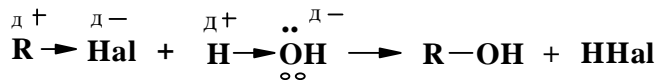


2. Гідроліз. **2а.** Промисловий синтез спиртів з **алкенів**, що добувають в процесі крекінгу нафти, з наступною їх каталітичною гідратацією:

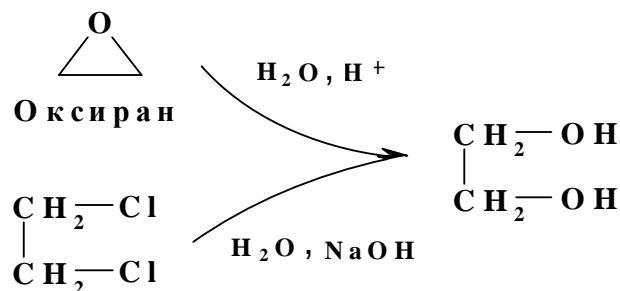


Напряг приєднання відповідає правилу Марковникова; в результаті реакції утворюється вторинний спирт.

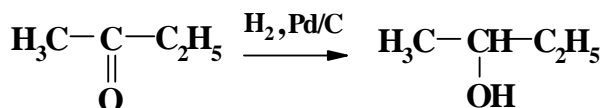
2б. Гідроліз галогеноалканів – важливий промисловий метод синтезу спиртів. Реакція нуклеофільного заміщення S_N , діючий нуклеофіл – гідроксид-іон, напрямок його атаки – карбокатион, що виникає через дію негативного $-I$ -ефекту галогену в субстраті:



Цей метод використовують і для одержання гліколей, останні утворюються також в результаті кислого гідролізу оксирану (оксиду етилену):



3. Відновлення. 3а. Каталітичне гідрування, напр., кетонів воднем з використанням каталізатора паладію на вугіллі:

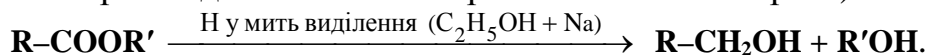


Бутанон

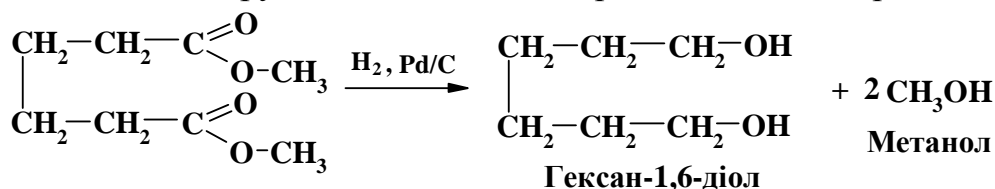
Бутан-2-ол (втор-бутиловий спирт)

або естерів карбонових і ди-

карбонових кислот з утворенням гліколей, т. зв. метод Буво-Блана (французькі хіміки Луї Буво і Гюстав Блан у 1903 р. розробили метод одержання первинних спиртів відновленням естерів металічним натрієм):



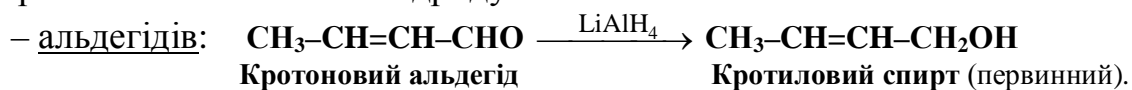
Каталітичне гідрування пізніше поширили на інші естери:



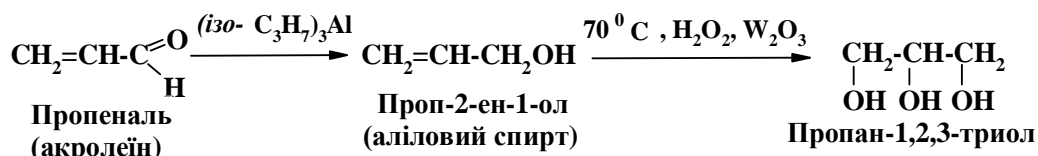
3б. Відновлення карбонільних сполук або карбонових кислот та їх похідних (галогеноангідридів, естерів) криптоосновами.

Криптооснови – це сполуки, які мають приховані основні властивості, які проявляються або посилюються за особливими умовами реакції (каталіз). До таких основ відносяться гідриди металів (NaH, AlH₃), комплексні гідриди, напр., літій алюмогідрид LiAlH₄, і металоорганічні сполуки.

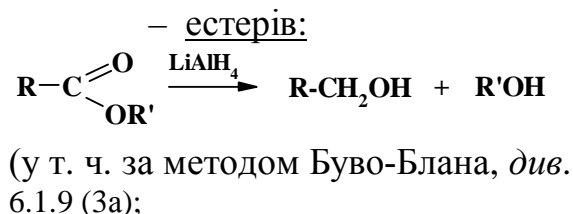
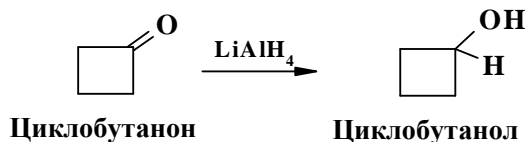
Розглянемо приклади реакцій відновлення карбонільних сполук з використанням літій алюмогідриду:



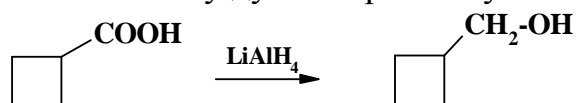
Відновлення акролеїну (пропеналу) – ненасиченого альдегіду, є методом одержання гліцерину через стадію відновлення до алілового спирту шляхом селективного гідрування з наступним окисненням пероксегідрогеном H₂O₂ в присутності вольфрам(III) оксиду:



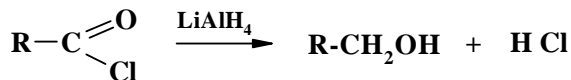
- кетонів лінійних, див. 6.1.9 (3а);
- кетонів циклічних:



– карбонових кислот, які відновлюються на Cu-Cr у дуже жорстких умовах (200 °C, 200 атм), але за допомогою LiAlH₄ процес проводять за атмосферним тиском в ефірі (37° C):



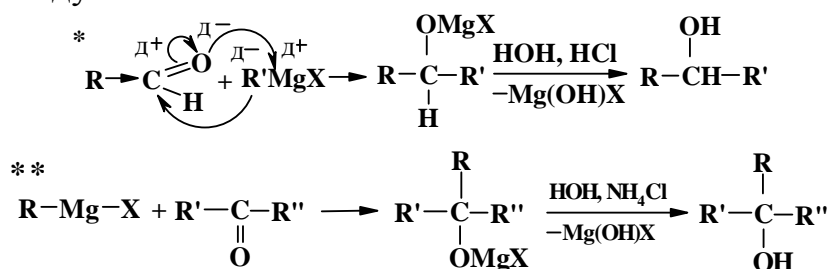
- галогеноангідридів:



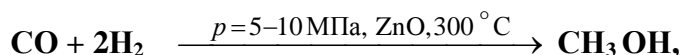
3в. Відновлення з використанням реактивів Грин'єра.

Металорганічні сполуки – це сполуки, в яких метал безпосередньо зв'язаний з алкіл- або арильним залишком (R, Ar), їхня загальна формула – R(Ar/Alk)–M–X (M – метал, X – галоген). Найпоширенішими серед металорганічних сполук є магнійорганічні сполуки, які також називають реактивами Грин'єра. (Ф.О.В. Грин'єр (1871–1935) – французький хімік, вперше застосував в органічному синтезі універсальний метод магнійорганічного синтезу одержанням діючих реактивів – алкілмагнійгалогенідів, в етерному середовищі.)

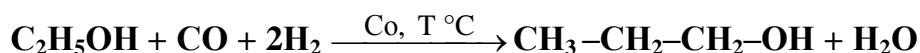
З усіх альдегідів, крім метаналу, одержують вторинні спирти (реакція *). Реакція** кетонів з реактивами Грин'єра продукує третинні спирти. В залежності від R реактиву Грин'єра можна отримати, використовуючи метаналь, різноманітні первинні спирти, крім метанолу (реакція*, R=H). Реакції * і ** йдуть за схемами:



4. Оксосинтез – промисловий метод одержання технічних спиртів, в його основі лежить високотемпературне нагрівання синтез-газу з використанням каталізаторів (Cu, ZnO, Co). Якщо раніше метод запропонували тільки для метанолу:

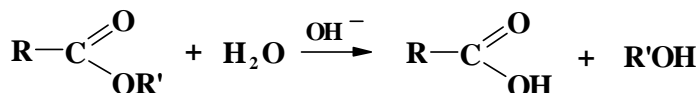
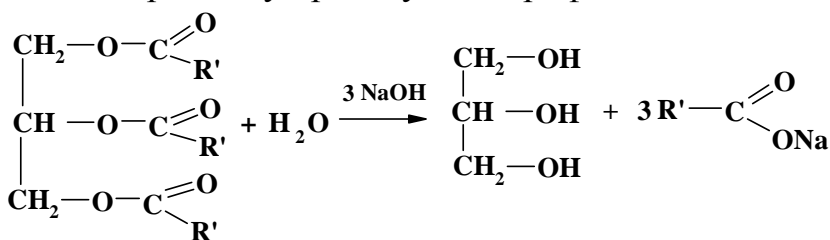


то зараз, завдяки техно- Водяний, або синтез-газ
логічним розробкам і підбору каталізаторів, його застосовують для одержання ін. спиртів, здовжуючи ланцюг спирту-реагенту:



5. Гідроліз естерів – спосіб рідко застосовують у лабораторіях, скоріше віддають перевагу його зворотному процесу – естерифікації, але для виділення вищих спиртів з природних восків або гліцерину з жирів цей метод зазвичай широко використовується.

Загальний вид реакції для одноатомних спиртів:



6. Окиснення алкенів – спосіб одержання гліколей за допомогою окисників середньої сили: H_2O_2 або розведеного розчину KMnO_4 ; використання останнього є якісною реакцією на алкени, *див.* 4.1.5(3б).

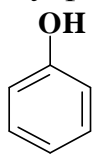
7. Одержання ненасичених спиртів здійснюється гідролізом галогенопохідних алкенів, напр., для алілового спирту за схемою (також *див.* попередню реакцію відновлення ненасичених альдегідів 6.1.9.3б):



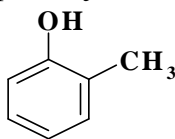
6.2. ФЕНОЛИ, АБО АРЕНОЛИ

6.2.1. Класифікація й ізомерія

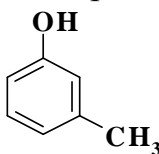
Феноли, за номенклатурою IUPAC, бензеноли, або ареноли – гідроксипохідні бензену, класифікують за кількістю гідроксильних груп в молекулі: це одно- або двохатомні ареноли, а при наявності 3-х і більше OH-груп їх відносять до поліатомних. Вже у другого члена гомологічного ряду фенолів – крезолу, виникають ізомери (*орто*-, *мета*- і *пара*-крезолі):



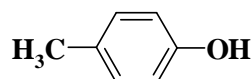
Бензенол
(фенол)



2-Метилбензенол,
або 2-метилфенол
(*орто*-крезол)



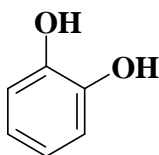
3-Метилбензенол,
або 3-метилфенол
(*мета*-крезол)



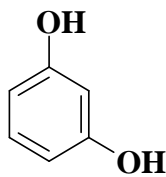
4-Метилбензенол, або
4-метилфенол (*пара*-крезол)

(Увага! Тут і далі у дужках тривіальні назви сполук)

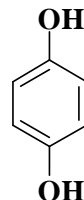
Ще більше їх у третього члена ряду – ксиленолу (напишіть самостійно формули шести ізомерів). Двох- і триатомні феноли також мають ізомери в залежності від розташування гідроксильних груп відносно одна однієї:



Бензен-1,2-діол
(пірокатехін)

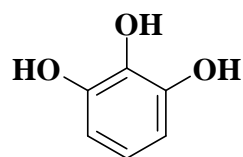


Бензен-1,3-діол
(резорцин)

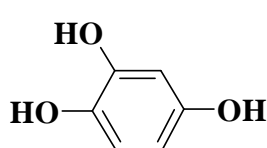


Бензен-1,4-діол
(гідрохінон)

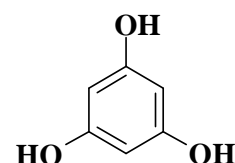
Триатомний фенол $C_6H_3(OH)_3$ – бензен-1,2,3-триол, або за тривіальною назвою пірогалол та його ізомери зображено нижче:



Бензен-1,2,3-триол
(пірогалол)

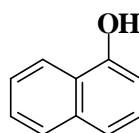


Бензен-1,2,4-триол
(гідроксигідрокінон)

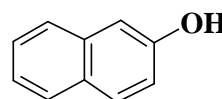


Бензен-1,3,5-триол
(флороглуцин)

У найпростішого аренолу з конденсованими ядрами – нафтолу, виникають два ізомери, для них, крім цифрових, також застосовують літерні позначки α - і β -:



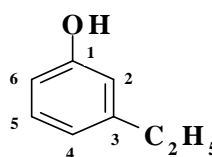
1-Нафтол (б -Нафтол)



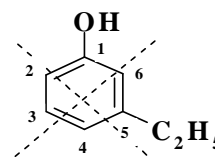
2-Нафтол (в-Нафтол)

6.2.2. Номенклатура

Серед аренолів та їх похідних дуже поширені тривіальні назви (наведені у дужках), але й за номенклатурою IUPAC назви утворюються дуже просто: шляхом перелічення локантів і замісників і додавання до кореню *бензен* суфікса спиртів *-ол* – бензенол. Також зберігаються назви фенол, крезол, нафтол, фенантрол, антрол; зараз назви пірогалол, флороглуцин вважають застарілими. Нумерацію визначає функціональна спиртова група $-OH$. Діє правило найменших локантів замісників.



3-Етилфенол



5-Етилфенол

6.2.3. Фізичні властивості

Феноли одноатомні мають рідкий (*мета*-крезол) або твердий (кристалічний, напр., фенол, *о*- і *п*-ксиленоли) агрегатний стан. У чистому вигляді вони є безбарвними, однак через окиснення на повітрі забарвлюються у рожевий колір, мають специфічний «фенольний» запах. Це низькотопкі (т. топ. фенолу $43^\circ C$, ізомерів його гомологів – крезолів, ще нижче) кристали або висококиплячі рідини з невеликою розчинністю у воді за кімнатних умов. Збільшення температури сприяє розчинності у воді. Наявність кількох замісників підвищує т. топ.: 2,4,6-тринітрофенол має т. топ. $122^\circ C$.

УФ-спектри подібні до спектрів бензену, але мають батохромний зсув через спряження *p*-електронів Оксигену гідроксилу з π -електронами кільця; максимальна смуга поглинання спостерігається при 275 нм зі зберіганням тонкої структури *p*-смуги характеристичного спектра бензену.

ІЧ-спектри містять інтенсивну смугу поглинання при 1230 см^{-1} , що належить полярному зв'язку $C-O$, характерні смуги OH -групи в області $3200-3600\text{ см}^{-1}$ та смуги скелетних коливань бензенового кільця при 1600, 1500, 1460 см^{-1} .

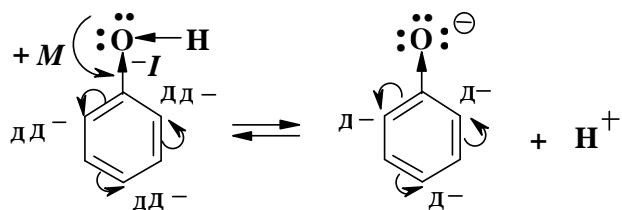
ПМР-спектр фенолу та його гомологів містить сигнал протонів бензенового кільця в низькому полі 6,5–7,3 м. ч. і пік протона гідроксильної

групи в діапазоні 4–12 м. ч., напр., для *мета*-крезолу – 5,67 м. ч. Для останнього в порівнянні з алканолами, де інтервал сигналу гідроксильного протона 3,4–3,8 м. ч., це сильний зсув у слабке поле.

6.2.4. Хімічні властивості

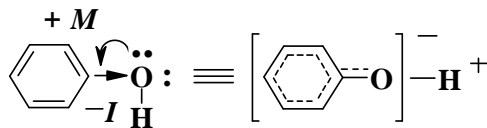
Спираючись на будову фенолу, можна передбачити його схильність до реакцій електрофільного заміщення в бензеновому кільці, завдяки +*M*-ефекту гідроксильної групи та її участі у спряженні, а також легкості реакції розриву О–Н-зв'язку, що властива спиртам. Взаємний вплив ароматичної системи на ОН-групу полегшує у фенолів відрив протона.

Протонізація провокує сильнішу нуклеофільність фенолят-аніона (ін. назви: фенокси-іон, феноксид-аніон) через посилення негативних зарядів у 2-, 4-, 6-положеннях його кільця, тобто $\delta- > \delta\delta-$.



Реакції з розщепленням зв'язку О–Н.

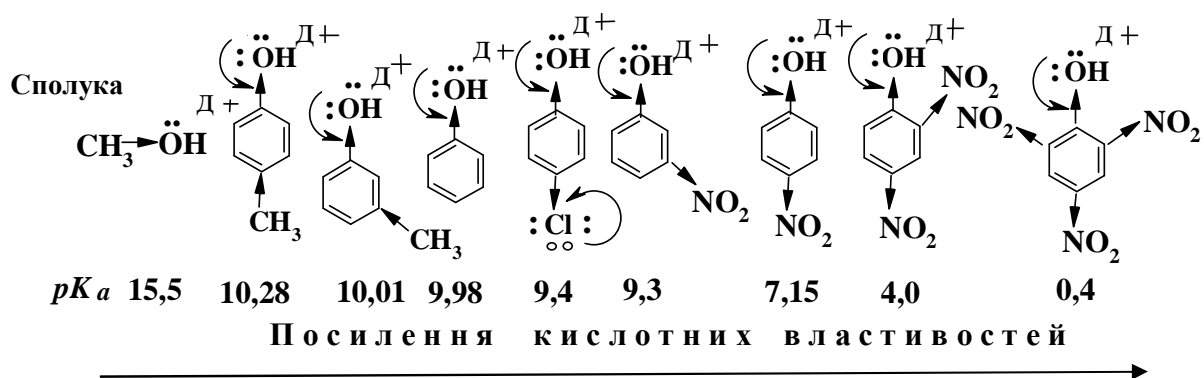
1. Кислотні властивості. Вимірювання pK_a фенолів та їх похідних свідчить про їх кислотні властивості, саме тому стародавня назва фенолу – карболова кислота. Виникнення спряженої системи, куди втягується електронна густина атома Оксигену, створює умови мезомерної стабілізації фенолят-аніона, посилення його стійкості, а також відносної волі протона, що відбивається на посиленні йонізації фенолів у порівнянні з аліфатичними спиртами і водою.



Наскільки гідроксильна група змінює кислотність бензену, можна порівняти з наступного ряду, що ілюструє дисоціативну здатність деяких речовин, і де фенол займає місце між водою і слабкими неорганічними і карбоновими кислотами:

Сполука		C_2H_5OH	H_2O		H_2S	$\begin{matrix} HO \\ \diagup \\ C=O \\ \diagdown \\ HO \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ \\ H_3C-C-OH \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ \\ H-C-OH \end{matrix}$
pK_a	37	15,9	15,7	9,98	7,22	6,33 (10,33)	4,75	3,7
Посилення кислотних властивостей →								

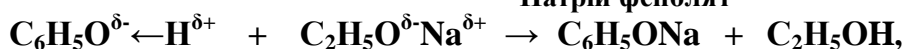
Зміну кислотності фенолів можна очікувати в залежності від природи його замісників. Електронодонорні групи як замісники I роду, за рахунок відштовхування електронної густини на кільце і +*M*-ефекту, утруднюють делокалізацію негативного заряду у фенолят-аніоні, порушують його стійкість і знижують кислотність. Навпаки, електроноакцепторні замісники II роду створюють перерозподіл електронної густини таким чином, що сприяють її делокалізації з посиленням внеску в спряжену систему електронів Оксигену. Така ситуація ще більш стабілізує резонансну систему фенолят-іону і посилює кислотні властивості заміщених фенолів.



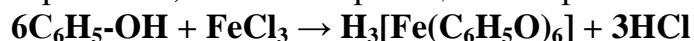
Посилення кислотних властивостей фенолу в порівнянні з алканолами віддзеркалюється на реакціях заміщення Гідрогену в ОН-групі фенолу:



Нагрій фенолят



що відбуваються не тільки при дії лужних металів, але й лугів, і алкоголятів, і йонів важких металів, напр., в реакції з ферум(III) хлоридом, яка через характерне фіолетове забарвлення комплексної сполуки – ферум (III) феноляту, що утворюється, є якісною реакцією на феноли.



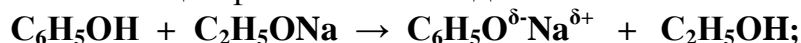
Темно-фіолетове

Реакції відбивають сильний нуклеофільний характер феноксид-аніона, але як основа він слабкіший, ніж гідроксид- і алкоксид-іони.

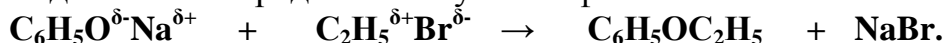
2. Реакція Вільямсона та інші способи алкілювання

2а. Активування фенолів з утворенням реакційноздатного фенолят-іона дозволяє за реакцією Вільямсона одержувати етери взаємодією з галогеноалканами за аналогією з алканолами. Також алкілюючими агентами для О-алкілювання є діазометан $CH_2=N=N$, діалкілсульфати $R_1-O-SO_2-O-R_2$, оксиран, хлорогідрин. Неактивовані феноли – це дуже слабкі нуклеофіли, оскільки їх основність у порівнянні зі спиртами знижується через спряження електронної густини кільця з n -електронами Оксигену. Це й є причиною нуклеофільної інертності фенолів і необхідності їх активування.

I стадія – активація фенолів взаємодією з алкоголятами лужних металів:



II стадія – безпосереднє алкілювання фенолят-іона:



Етоксibenzen (етилфеніловий етер, або фенол)

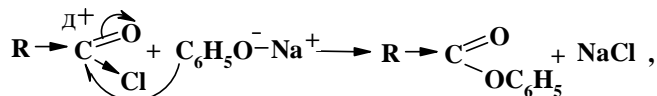
2б. В усіх реакціях алкілювання фенолят-аніон є атакуючим нуклеофілом, а механізм відповідає нуклеофільному заміщенню S_N . Неактивоване О-алкілювання саме фенолу досягається шляхом застосування азометану:



Метоксibenzen (метилфеніловий етер, або анізол)

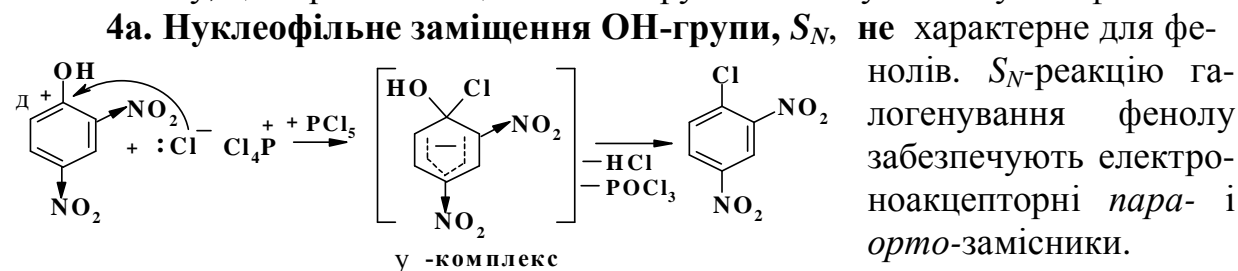
3. Ацилювання ОН-групи. Сильні ацилюючі агенти здатні реагувати з фенолом, незважаючи на його низьку основність і нуклеофільність.

Найкращими ацилюючими агентами фенолу є ангідриди та галогеноангідриди карбонових кислот, на відміну від аліфатичних спиртів, естерифікація яких проходить достатньо легко навіть карбоновими кислотами. Для підвищення нуклеофільності фенолу, особливо при використанні ароматичних хлороангідридів, напр., бензоїлхлориду, реакцію проводять у піридині або лужному середовищі з одержанням естерів. О-Ацилювання відоме як реакція Шоттен-Баумана. (Обидва німецькі хіміки; К. Шоттен, 1853–1910, розробив метод ацилювання амінів у 1884 р., а Е. Бауман, 1846–1898, вперше ацилював спирти у 1886 р.)

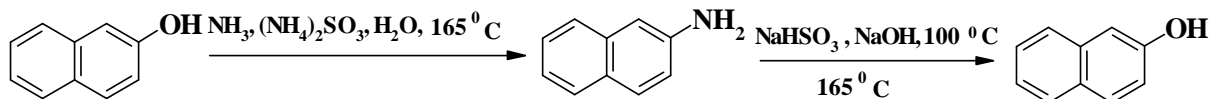


якщо $R = -C_2H_5$ утворюється естер – фенолпропаноат, або феноловий естер пропанової кислоти; у випадку $R = -C_6H_5$ – фенолбензоат, або феноловий естер бензойної кислоти.

4. Реакції з розщепленням зв'язку С–О відносяться до реакцій нуклеофільного заміщення й є нехарактерними для фенолів. Вони йдуть дуже повільно, вихід цільового продукту незначний. Пояснення такої поведінки слід шукати у спряженні *p*-електронів ОН з π -електронною системою ядра і зменшенні електрофільності останнього. Ситуація змінюється, якщо фенол активують введенням в *o*- та *n*-положення електроноакцепторних замісників, які відтягують електронну густину і зменшують міцність С–О-зв'язку, це сприяє заміщенню ОН-групи на атакуючий нуклеофіл.

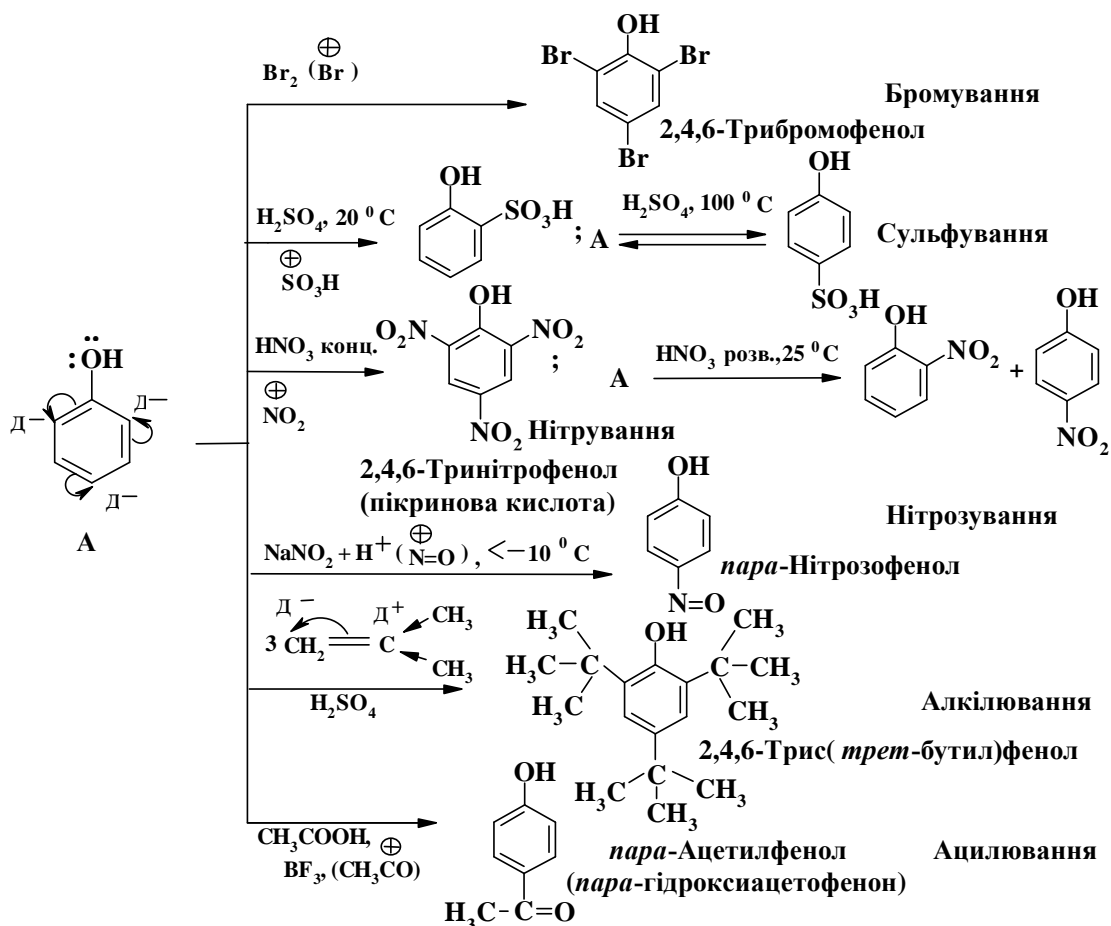


4б. Реакція Бухерера, в якій β -нафтол зворотно перетворюється на амін, є цікавим винятком відносно утруднення розриву С–О-зв'язку. (Г.Т. Бухерер (1869–1949) – німецький хімік, у 1904 р. відкрив реакцію зворотного перифункціонування ОН нафтолу на NH_2 -групу під дією сульфідів і повернення до нафтолу при кип'ятінні з лугом в присутності гідросульфідів.)

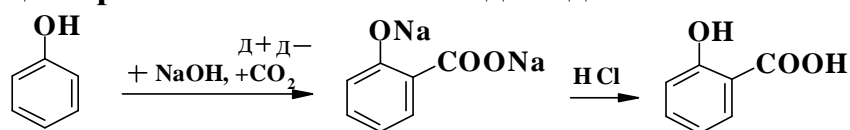


5. Реакції ароматичного кільця фенолів.

5а. Реакції електрофільного заміщення S_E є характерними для фенолів, йдуть значно легше, ніж у бензенів, завдяки активуванню кільця електронодонорною гідроксильною групою, яка як замісник I роду підвищує електронну густину в *орто*- або *пара*-положеннях фенолят-аніона і орієнтує атакуючі електрофіли саме за цими положеннями. Також як у бензенів за механізмом S_E йдуть реакції галогенування, сульфування, нітрування, нітрузування, алкілювання та каталітичного ацилювання. Діючі електрофіли відмічено на схемі позначкою заряду в колі:

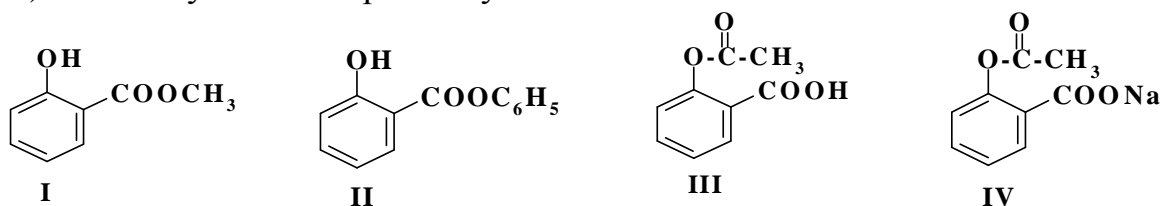


56. Реакції електрофільного заміщення у феноксид-аніоні через його сильну нуклеофільну природу йдуть навіть із слабкими електрофілами, напр., із CO_2 з утворенням продукту реакції – саліцилової кислоти, яку вперше одержав німецький хімік А.В.Г. Кольбе (1860); подальша деталізація особливостей реакції Шміттом у 1884 р. створила передумови для надання **реакції карбоксилювання** імен її дослідників – **Кольбе-Шмітта**:



орто-Гідроксибензойна кислота
(Саліцилова кислота)

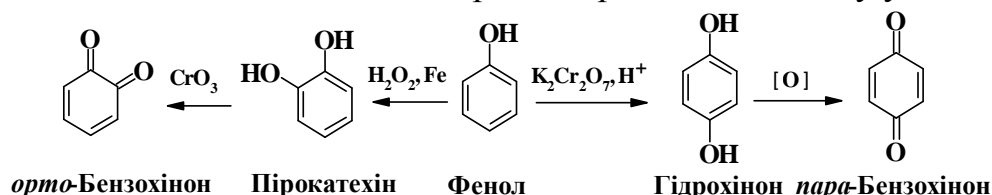
Саліцилову кислоту та її похідні – метиловий естер (I) та фенолсаліцилат (салол, II), ацетилсаліцилову кислоту (аспірин, III) та її натрієву сіль (IV) застосовують як жарознижувальні і знеболювальні ліки:



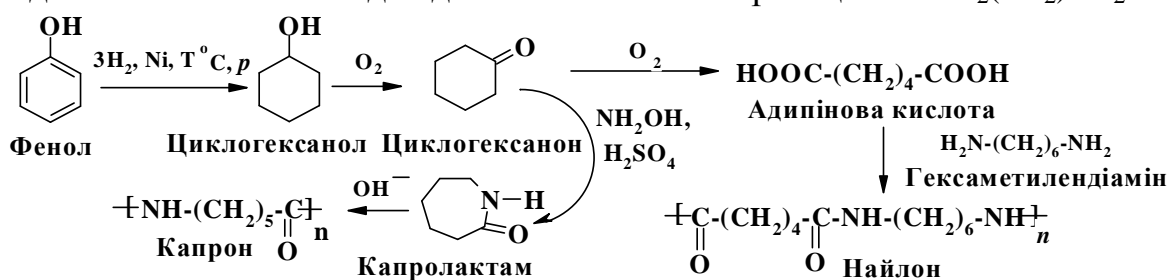
6. Реакції окиснення фенолу.

В залежності від умов окиснення, природи окисника феноли окисню-

ються до різних сполук. Схильність до окиснення фенол виявляє вже при зберіганні: безбарвний, він забарвлюється продуктами окиснення і стає світло-рожевим. Під дією сильних окисників фенол і гідрохінон перетворюються у *пара*-бензохінон (золтаво-жовті кристали), причому фенол під дією $K_2Cr_2O_7$ спочатку окиснюється до гідрохінону. Резорцин та ін. феноли ускладненої будови при окисненні дають суміш трудно ідентифікованих речовин. Пірокатехін окиснюється до ізомерного *орто*-бензохінону у вигляді яскраво-червоних кристалів.



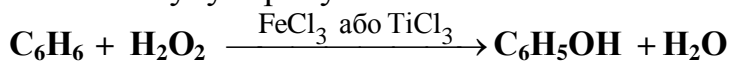
7. Відновлення (гідрування). Каталітичне гідрування фенолу під тиском приводить до циклогексанолу і циклогексанону, взаємодією якого з гідроксиламіном одержують капролактам. Важливість процесу пов'язана з подальшим використанням капролактаму у виробництві ВМС – одержанням капрону. Поліамід торгівельної марки найлон-6,6 отримують шляхом подальшого окиснення до адипінової кислоти і реакцією з $NH_2(CH_2)_6NH_2$:



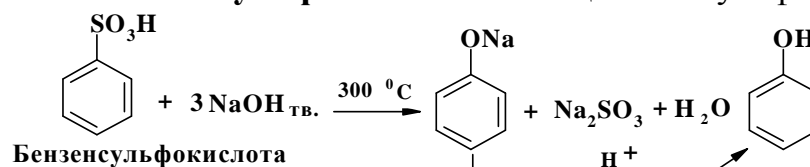
6.2.5. Методи одержання

Фенол і нафтоли неможливо одержати прямим шляхом – безпосереднім окисненням бензену або нафталену, через утворення малеїнового або фталевого ангідридів, *відп.* Тому їх зазвичай одержують опосередкованими методами. Єдиний спосіб прямого окиснення – реакція з H_2O_2 (1).

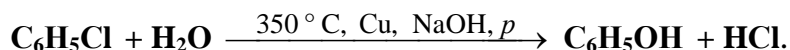
1. Каталітичне окиснення бензену у присутності солей важких Металів пероксогодрогеном:



2. Лужне сплавлення сульфокислот із заміщенням сульфогрупи на гідроксильну:

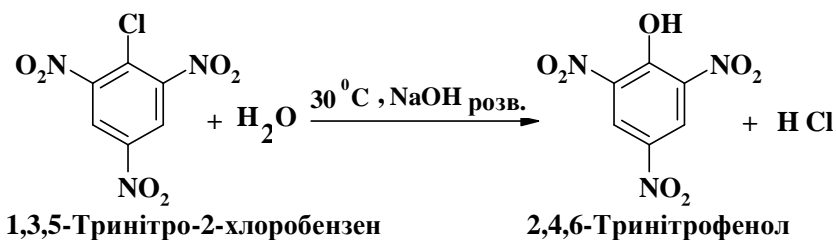


3. Високотемпературний каталітичний гідроліз неактивованих галогенопохідних бензену:



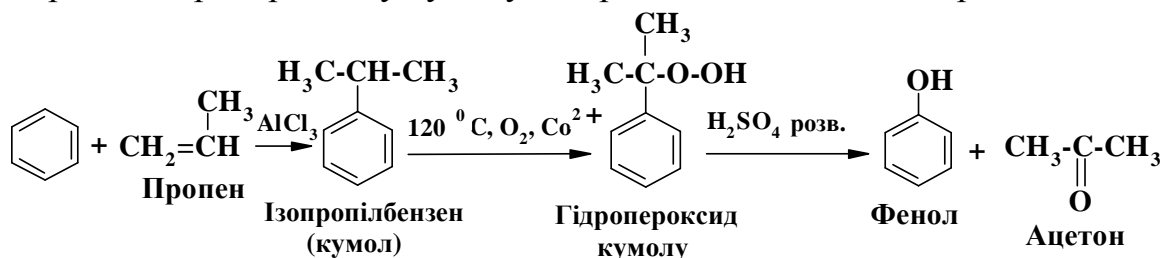
Реакція відома як Дау-процес (1928 р.). Послаблення жорстких умов через зниження температури можливе шляхом використання активованих похідних галогенобензенів, за рахунок введення до них замісників II роду. –I-Замісники, що утруднюють реакції електрофільного заміщення, сприя-

ють нуклеофільному заміщенню галогену через зниження основності аренового ядра, що відбивається на умовах реакції.



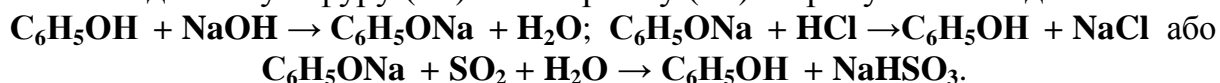
4. Кумольний метод Р.Ю. Удриса, П.Г. Сергєєва, Б.Д. Кружалова, М.С. Немцова: розробка реакції рідкофазного окиснення належить Р. Удрису (1942 р.); а промислової технології в 1949 р. – колективу авторів).

Назва методу пояснюється утворенням проміжного похідного, т. зв. кумолу – ізопропілбензену – продукту взаємодії пропену і бензену. Сутність способу – у каталітичному окисненні кумолу киснем повітря у присутності солей Со (II). Радикальний механізм окиснення приводить до утворення гідропероксиду кумолу, що розпадається під дією розв. H_2SO_4 :



Утворення двох цінних продуктів за невеликими енергетичними витратами, відсутність побічних продуктів, забруднюючих біосферу, роблять метод ефективним, економічним і переважним серед промислових.

5. Промислові методи. З фенольної фракції кам'яновугільної смоли, що одержують сухою перегонкою вугілля, див. 5.3.7(2), фенол виділяють у вигляді натрій феноляту шляхом обробки фракції лугом. З одержаної лужної фракції фенол добувають обробкою феноляту мінеральними кислотами або оксидами Сульфуру (IV) або Карбону (IV) в присутності води:



6.2.6. Екологічна небезпека забруднення спиртами та фенолами

Спирти належать до токсичних речовин. Особливу небезпеку становить **метанол**, який може попадати в скидні води генераторних станцій, підприємств целюлозно-паперової, лакофарбової промисловості, виробництв пластмас, феноло-формальдегідних смол, синтетичних волокон.

У поверхневих водах метанол здатний окиснюватися, знижуючи вміст кисню у воді, що є

загрозою для морських і річкових тварин, дафній і риб.

Метанол є сильною отрутою, діє на нервову і серцево-судинну системи, викликає навіть у малих концентраціях атрофію очного нерва і сітківки очей, що обумовлено зниженням синтезу АТФ у сітківці. Дія отруєння

основана на метаболізмі за типом летального синтезу. Стимуляція метанолом росту синьо-зелених водоростей (також їх назва ціанеї, або ціанобактерії) – примітивних одноклітинних і багатоклітинних організмів, згубна для водойм, оскільки вони викликають токсичне цвітіння води, продукують нейротоксини і гепатотоксичні гептапептиди. Це є причиною виникнення анаеробних зон (заморів). Вода стає непридатною для вживання через такі наслідки: рак печінки у людей, загибелі риби та ін. гідробіонтів.

Для людини летальною дозою метанолу є 30 г, всього 10 г – гарантія повної сліпоты. ГДК у воді рибних водойм 0,1 мг/дм³.

Етанол відноситься до токсичних речовин з наркотичною залежністю, викликає алкогольну інтоксикацію організму аж до летального кінця. Напрям ураження – серцево-судинна і нервова система, печінка (цироз), ослаблення пам'яті, мозкові розлади.

Етиленгліколь фіксується у поверхневих водах через скидні води текстильного, целюлозно-паперового виробництва, тютюнової, фармацевтичної і парфумерної промисловості. Токсичний для людей і тварин, діє на гемоліз еритроцитів крові, уражає нирки і ЦНС. Зі зростанням ланцюга токсичність гліколей збільшується. Токсична концентрація етиленгліколю для кишкової палички – 0,25 мг/дм³, для риб – 10 мг/дм³.

Феноли є дуже поширеними поліутантами; у скидних водах підприємств коксо- та лісохімічної, сланце- і нафтопереробної промисловості реєструють їх вміст понад 20 г/дм³. Їх токсична небезпека ускладнюється розчинністю у воді, нахожденням у стані фенолят-аніона, вільного фенолу і фенолатів (солей), здатністю вступати у реакції полімеризації, поліконденсації з утворенням складних стійких гумусоподібних сполук. Для рибних водойм фоновим вважають вміст фенолу 20 мкг/дм³. Багатоатомні феноли руйнуються шляхом хімічного окиснення дуже повільно в порівнянні з моноатомним фенолом. Наявність фенолів у водах порушує загальний санітарний стан водойми: вони впливають на живий світ водойм не тільки як токсиканти, але й через здатність змінювати вміст біогенних елементів і розчинних газів O₂ і CO₂. За умов застосування хлорофенолів як антисептиків (натрій пентахлорофенол, *ксероформ* – бісмут трибромфенол) для знезараження води утворюються стійкі сполуки хлорофенолів, навіть їх слідові кількості надають воді та рибі характерний присмак і запах, знищують водорості. Безпосередньо фенол – отрута нервової системи, дратує слизові оболонки, опіки на шкірі викликають гангрену; ГДК_В 10⁻³ мг/дм³.

Застосування гербіцидів на основі хлоропикринів, арилдиметилсечовини (севін), 2,4-дихлорофеноксietанової, 2,4,5-трихлорофеноксietанової, 2-метил-4-хлорофеноксietанової кислот, їх естерів має найнебезпечніші наслідки для всіх компонентів біосфери, її мешканців через попадання до трофічних ланцюгів, надмірну токсичність і здатність до біоаккумуляції.

На основі спиртів і фенолів створено багато полімерів. Не зважаючи на їх необхідність у сьогоdnішньому житті, очевидно, що після викорис-

тання вони засмічують ґрунт і води планети. Полімери на основі спиртів Назарова мають адгезивні властивості – це універсальні клеї (адгезиви), й тому їх використання потребує особливої обережності. До речі, полімери з полівінілового спирту – біозруйновного матеріалу, відповідають сучасним вимогам до ВМС. Навпаки, феноло-формальдегідні смоли – бакеліти, а саме, сітчасті *резити*, є персистентними забруднювачами водойм і ґрунтів. Назва смол походить від імені їхнього першовідкривача хіміка – Л.Х. Бакеланда (1863–1944, США), винахідника термореактивних нерозчинних і неплавких смол тривимірної будови, перших ВМС.

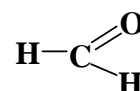
6.3. АЛЬДЕГІДИ І КЕТОНИ

6.3.1. Загальна характеристика класу сполук та їх класифікація

Альдегідами і кетонами називаються органічні функціональні сполуки, що містять карбонільну групу $>C=O$ і відповідають загальній формулі

лі $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow R' \end{smallmatrix}$, де за умов $R'=H$ сполуки відносяться до альдегідів, якщо

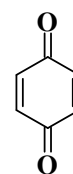
R і R' – вуглеводневі залишки: Alk, циклоалкіл-, Ar, то сполуки належать до кетонів; у випадку $R=R'=H$ виникає перший представник гомологічного ряду альдегідів – метаналь:



В залежності від будови вуглеводневої складової розрізняють:

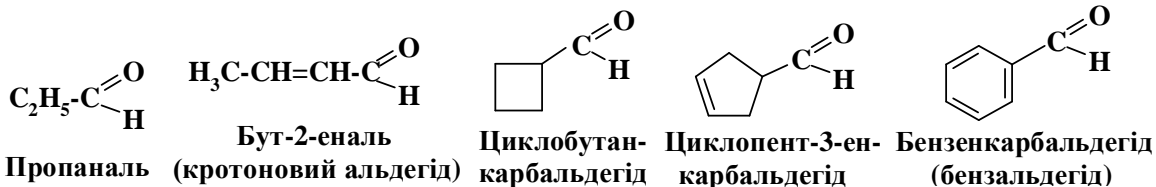
- **аліфатичні насичені альдегіди або кетони**, якщо R і R' – алкільні залишки, напр., пропаналь або пропан-2-он; загальні формули аліфатичних альдегідів – $C_nH_{2n+1}CHO$ і кетонів – $(C_nH_{2n+1})_2C=O$;
- **ненасичені альдегіди і кетони**, якщо з карбонільною групою сполучені залишки R або R' з подвійним або потрійним зв'язком, загальна формула таких альдегідів – $C_nH_{2n-1}CHO$, напр., бут-2-еналь; кетонів – $C_nH_{2n-1}-C \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} C_nH_{2n+1}$ їх прикладом є бут-3-ен-2-он (складіть формули цих і подальших сполук за назвами);
- **циклічні альдегіди і кетони** (насичені або ненасичені) – сполуки, в яких карбоніл пов'язаний з насиченим або ненасиченим аліциклічним залишком, напр., циклобутанкарбальдегід, циклоокт-3-енкарбальдегід, циклодеканон, циклопент-2-енон; загальна формула насичених циклоальдегідів – $C_nH_{2n-1}CHO$; ненасичених – $C_nH_{2n-3}CHO$;
- **ароматичні альдегіди і кетони** – сполуки, в яких карбоніл сполучається з бензеновим ядром, напр., бензальдегід, ацетофенон, бензофенон; загальна формула для ароматичних альдегідів $C_nH_{2n-7}CHO$, а для кетонів вона може містити змішані радикали, $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow O \end{smallmatrix} Ph$ та $Ph-C \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow O \end{smallmatrix} Ph$, тоді – $C_nH_{2n+1}COC_nH_{2n-7}$ або обидва – ароматичні: де позначка ароматичного залишку $Ph \equiv C_6H_5$.
- **хінони** – циклічні карбонільні сполуки, які виділяють до окремого типу, належать до спряжених циклокетонів, але відрізняються наявністю двох карбонільних груп; вони не мають ароматичного харак-

теру (чому?), хоча їх одержують з аренів, їх класичний приклад – *n*-бензохінон, що є продуктом окиснення бензену хром(VI) оксидом CrO₃ у кислому середовищі, проміжний продукт реакції – гідрохінон, див. с. 160.

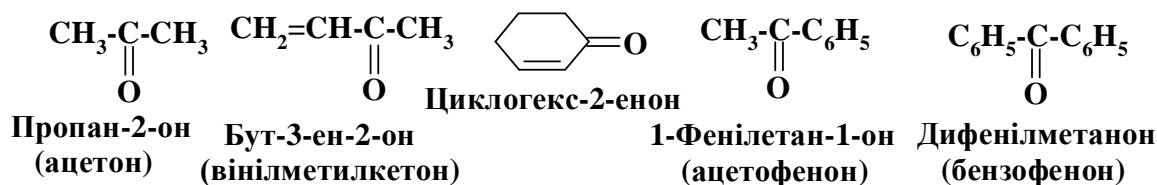


n-Бензохінон

Альдегіди

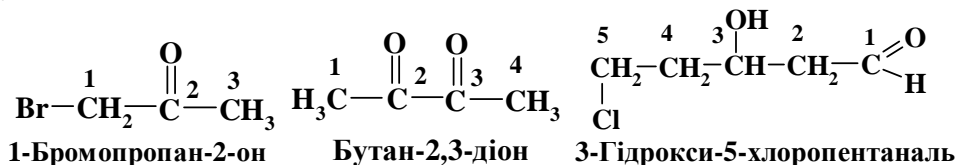


Кетони



6.3.2. Номенклатура

Правила складання назв для альдегідів і кетонів відповідають основним принципам номенклатури IUPAC з додаванням до назви вуглеводню (за загальною кількістю атомів С, включаючи і С карбонілу) суфіксів – *-аль* для альдегідів і *-он* для кетонів. Нумерацію найдовшого С–С-ланцюга визначає >C=O група в альдегідах або той кінець ланцюга кетонів, до якого вона ближче.



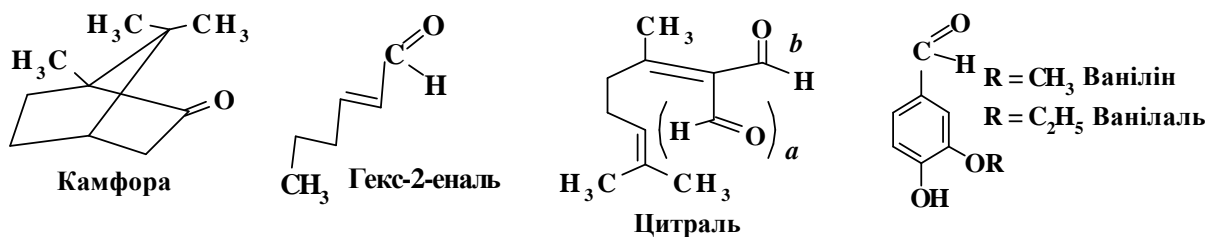
Тривіальні назви аліфатичних альдегідів утворюються від назв відповідних карбонових кислот: мурашиний, ацетатний, саліциловий, кротоновий альдегід і т. д., див. табл. 6.3, або вони мають власні тривіальні назви, напр., акролеїн, також як і кетони, напр., ацетон, для якого застосовують і радикально-функціональний варіант IUPAC, напр., вінілметилкетон. Для симетричних кетонів (R = R') використовують префікс *ди-* і слово *кетон*, напр., диетилкетон. Карбонільна група старша за ОН-групу, тому в назвах сполук, що містять обидві групи, гідроксил називають у префіксі разом з ін. радикалами. За правилами номенклатури IUPAC для ароматичних, циклічних і гетероциклічних альдегідів замість суфікса *-аль* застосовують словосполучення *-карбоксальдегід* (*карбальдегід*). Префікс для карбонілу кетонів – *оксо-*, для альдегідів – *оксо-* або *форміл-*.

6.3.3. Знаходження в природі

В природі більш поширеними є кетони, ніж альдегіди. З деревини сибірської піхти або камфорного лавра виділяють камфору – біциклічний кетон 1,7,7-триметилбіцикло[2.2.1]гептан-2-он, що також входить до складу багатьох природних олій полину, камфорної шавлії, соснової глиці, ба-

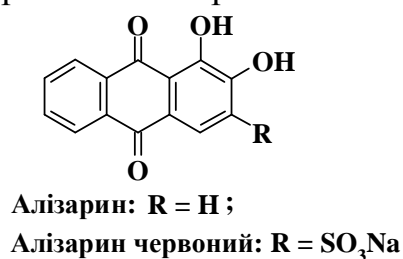
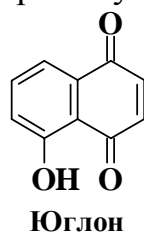
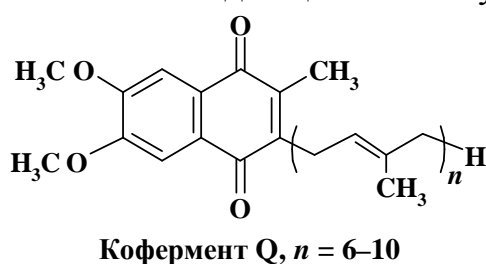
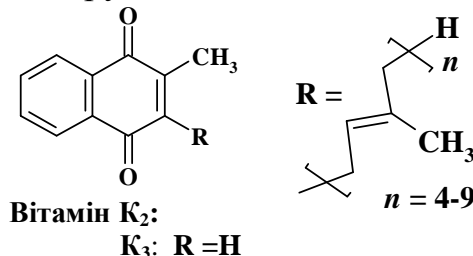
зіліку, скипидару смолистої деревини. Вищі альдегіди містяться у деяких природних оліях, напр., цитраль, або 3,7-диметилокта-2,6-дієналь – головна складова олій евкаліпту, лимону, імбиру, вербени (*a* – *транс*-, *b* – *цис*-ізомери). Будова альдегідів належить лінійним формам важливих моносахаридів (пентоз і гексоз), напр., рибози, глюкози, і олігосахаридам: лактози, мальтози.

Серед відомих *феромонів* комах за сигнал тривоги відповідає гекс-2-єналь. В плодах ванілі (рослини родини орхідних) у вигляді глікозиду міститься до 3 % духмяного **ваніліну** – 4-гідрокси-3-метоксибензальдегіду.



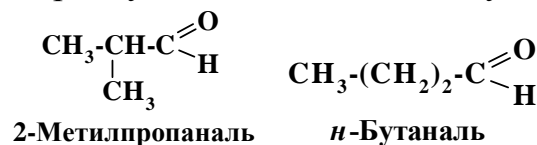
Його застосовують як ароматизатор у харчовій і парфумерній промисловості, а також у фармації для виробництва ліків (напр., фтивазиду).

Бензохінонові структури як складові кумаринів містяться у БАР алеопатичної дії (рослин, що викликають загибель або пригнічення росту ін. рослин), мають бактерицидну та фунгіцидну активності, напр., **юглон** грецького горіха – 5-гідроксинафтален-1,4-діон (1,4-нафтохінон). Серед природних хінонів є **барвники**, напр., **алізарин** – глікозид коренів марени; **антибіотики** – фумігатин і фтіокол; **вітаміни** групи **К**, що необхідні для нормального зсідання крові, цілісності стінок кровоносних судин і стимуляції синтезу протромбіну (назва від функціонального призначення вітаміну – для «**к**оагуляції» білка крові). Їхні джерела – продукти рослинного (капуста, томати, салат, зелені частини рослин) і тваринного (м'ясо, печінка) походження, деякі виробляються мікрофлорою кишківника людини. Природні хінони типу убіхінону відносяться до **коферментів** (провітамін Q), беруть участь у найважливіших процесах переносу електронів у живих клітинах, синтезуються в усіх живих організмах, здійснюють інтенсивні процеси окиснення-відновлення, мають значне поширення. Незамінні у диханні мікро- і вищих організмів, окиснювальному фосфорилуванню, фотосинтезі рослин, де вони забезпечують електронний транспорт і ембріональний розвиток. Встановлено підвищення вмісту коферменту **Q** при онкозахворюваннях.

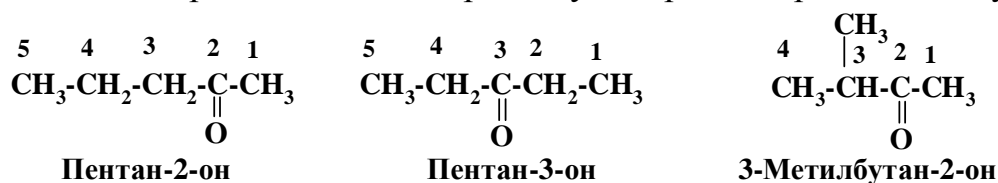


6.3.4. Ізомерія

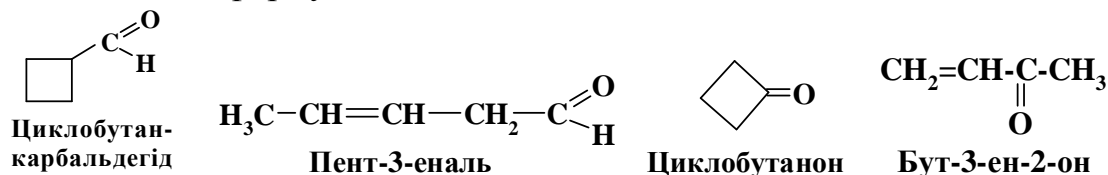
Для альдегідів існує структурна ізомерія вуглеводневого залишку, напр., для 4-ого члена гомологічного ряду альдегідів – бутаналю, можливі наступні структури:



Ізомерія кетонів є небагато різноманітнішою: структурну ізомерію доповнює ізомерія положення карбонілу, напр., ізомери пентанону:



Міжкласова ізомерія існує між циклічними і ненасиченими як альдегідами, так і кетонами (формули наведено для альдегідів $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ і кетонів $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$):



6.3.5. Фізичні властивості та будова альдегідів і кетонів

Гомологічний ряд альдегідів і кетонів та їх фізичні властивості наведено у табл. 6.3.

Таблиця 6.3. Гомологічний ряд аліфатичних альдегідів і кетонів

Альдегіди			Кетони		
Формула /Запах	Назва IUPAC (тривіальна)	Т. кип., °C	Формула /Запах	Назва IUPAC (тривіальна або рад.-фун.)	Т. кип., °C
1	2	3	1	2	3
HCHO /різкий, дратівний	Метаналь (мурашиний)	-21	—	—	—
CH_3CHO /задушливий	Етаналь (ацетальдегід)	21	—	—	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ /характерний	Пропаналь (пропіоновий)	49	CH_3COCH_3 /характерний	Пропанон (ацетон)	56
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ /специфічний, різкий	Бутаналь (масляний)	76	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ /специфічний	Бутанон (етилметил- кетон)	80
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$ /кавовий	Пентаналь (валеріановий)	103	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$ /різкий	Пентан-2-он (метилпро- пілкетон)	102
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ /приємний	Гексаналь (капроновий)	128	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	Пентан-3-он (діетилкетон)	102
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO}$ /різкий	Гептаналь (енантовий)	153	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COCH}_3$	Гексан-2-он (бутилметил- кетон)	128

Продовження табл. 6.3.					
1	2	3	1	2	3
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ /характерний	Октаналь (каприловий)	171	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3$ /гвоздиковий	Гептан-2-он (метилпен- тилкетон)	151
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHO}$ /духмяний	Нонаналь (пеларговий)	192	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COCH}_3$ /специфічний	Октан-2-он (гексилме- тилкетон)	173
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CHO}$ /цитрусовий з відтінком троянд	Деканаль (каприновий)	209	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COCH}_3$	Нонан-2-он (гептилме- тилкетон)	195
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ /задушливий	Пропеналь, (акролеїн)	52,7	$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$	Бут-3-ен-2-он (вінілметил- кетон)	80
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ /різкий, сльозоточивий	Бут-2-еналь (кротоновий)	104- 105	$\text{CH}_3\text{COCOCCH}_3$ /запах топленого масла	Бутан-2,3- діон (діацетил)	88
$\text{HC}\equiv\text{CH}-\text{CHO}$ /дратівний	Пропіналь (пропаргіловий)	55- 56	<u>Ароматичний</u> $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COCH}_3$ /сильний черемхо- вий запах	1-Феніл- етан-1-он (метилфеніл- кетон, або ацетофенон)	19,7

За винятком газуватого метаналю всі альдегіди і кетони мають рідкий агрегатний стан. Наявність карбонілу є причиною полярності молекул речовин цих двох класів, це й пояснює їхні підвищені температури кипіння, в порівнянні з неполярними алканами. Зниження температур кипіння щодо температур спиртів з тією же кількістю атомів С у ланцюзі свідчить про відсутність міжмолекулярних взаємодій, або водневих зв'язків.

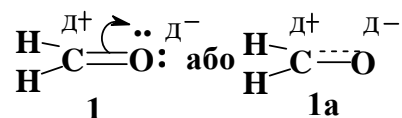
Полярність молекул альдегідів і кетонів робить їх спорідненими до води і сприяє розчинності, але вже з п'ятого члена обох гомологічних рядів розчинність погіршується. Зі сьомого члена ряду альдегідів покращується їх запах, особливо в розчинах при великому розведенні.

Дипольний момент становить близько 2,7 D і відповідає 40-50 % йонного характеру зв'язку в карбонілі.

ІЧ спектри мають характеристичну сильну смугу в області 1740 см^{-1} для альдегідів і $1700\text{--}1725\text{--}$ для кетонів. Для ненасичених кетонів смуга зсувається до 1680 см^{-1} . В УФ-спектрах перехід $n \rightarrow \pi^*$ $>\text{C}=\text{O}$ групи хромофора фіксується в інтервалі $280\text{--}292\text{ нм}$. Його спряження з π -електронами подвійних зв'язків призводить до батохромного зсуву.

Хімічний зсув протонів Карбону, сполученого з карбонілом, спостерігається в сильному полі $1,9\text{--}2,2\text{ м. ч.}$ для $-\text{CH}_3$ і $2,0\text{--}2,4$ для $-\text{CH}_2-$; Гідроген карбонілу фіксується у слабкому полі ($9,0\text{--}10\text{ м. ч.}$).

6.3.5.1. Будова альдегідів. Розглянемо електронну будову карбонільних сполук на прикладі першого члена гомологічного ряду – мета-



налю. Оскільки між атомами С і О в карбонільній групі існує подвійний зв'язок, то вони перебувають у стані sp^2 -гібридизації. Молекула метаналю має плоску будову (схема 6.3.1) й є електронним аналогом етену, однак полярність карбонілу призводить до зсуву π -електронної густини у напрямку електронегативного Оксигену.

Наслідком такої деформації електронної густини в молекулі стає її нестача на атомі Карбону і набування негативного заряду на атомі Оксигену. Ситуація, що складається, характеризується наявністю двох центрів – електрофільного на С і нуклеофільного на О (**1**), з одного боку, і виникненням резонансної структури (**1a**), з іншого (див. с. 167).

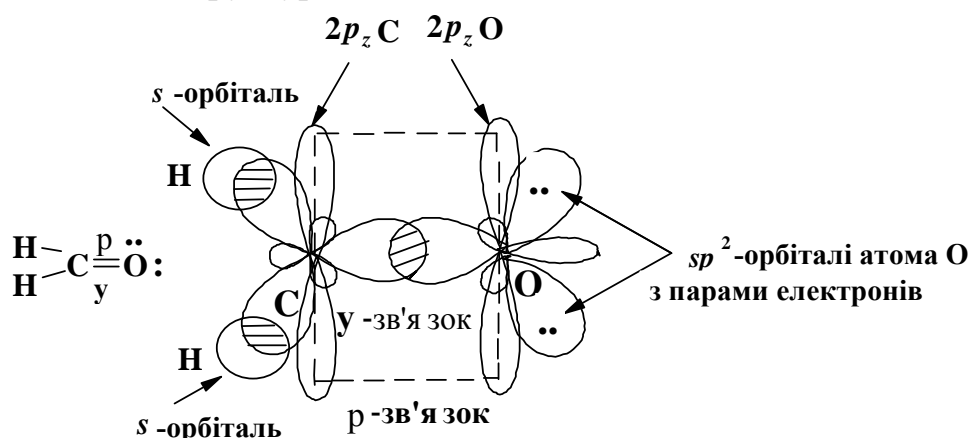
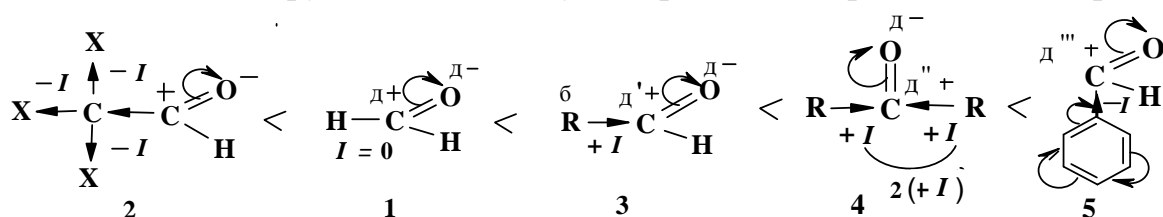


Схема 6.3.1. Електронна будова молекули метаналю

Електрофільність атома С схиляє альдегіди і кетони до реакцій з нуклеофілами, причому важливу роль відіграють замісники сусіднього атома С, тобто другого від карбонілу атома, т. зв. α -С. Електроноакцепторні замісники (Х) етаналю за рахунок $-I$ -ефекту ще більше знижують електронну густину карбонільного атома (**2**), що приводить до збільшення його реакційної здатності з нуклеофілами, в порівнянні з метаналем **1**, див. схему 6.3.2, яка демонструє збільшення нуклеофільності карбонільного Карбону.



Зменшення позитивного заряду на С-атомі карбонілу в ряду: $+ > \delta+ > \delta'+ > \delta''+ > \delta'''+$

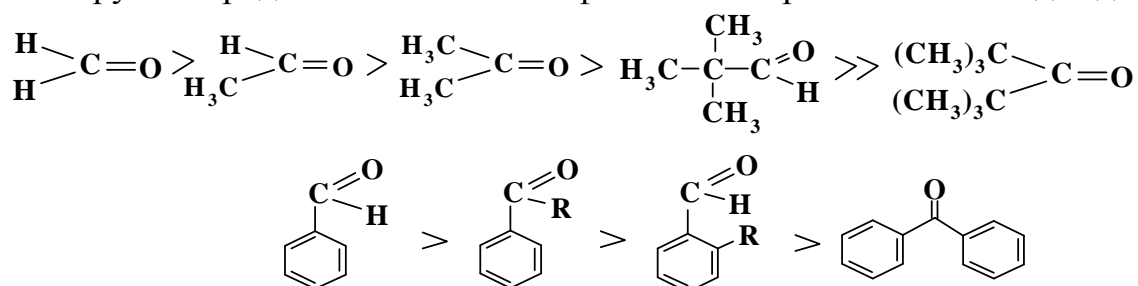
Схема 6.3.2. Вплив замісників α -С-атома на електрофільний центр карбонілу

Навпаки, електронодонорне оточення (R), збільшуючи електронну густину на С атомі карбонілу, сприяє зниженню позитивного заряду на С та реакційності електрофільного центра (**3**) в порівнянні з незаміщеним метаналем (**1**). Саме це спостерігається у гомологів метаналю (**3**), замісник R яких має $+I$ -ефект, та у кетонів, причому в останніх ефект дії замісників через відштовхування електронної густини збільшується вдвічі (**4**). Найменшу реакційну здатність матиме бензальдегід (**5**), бензенове ядро якого в

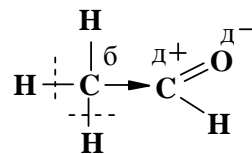
найбільшому ступені знижує позитивний заряд на карбонільному С та його реакційну здатність як електрофільного центра внаслідок π - π -спряження.

Відомо, що сполуки з подвійним зв'язком схильні до реакцій приєднання, напр., для алкенів характерні переважно реакції електрофільного приєднання. Аналіз електронної будови карбонільних сполук приводить до висновку, що для альдегідів і кетонів ця здібність зберігається, але на відміну від алкенів, приєднання за С-електрофільним центром $>\text{C}=\text{O}$ матиме нуклеофільний механізм A_N , причому метаналь є найактивнішим альдегідом, а кетони поступаються перед альдегідами реакційною здатністю.

Реакційна активність карбонілу знижується зі збільшенням об'єму електронодonorного замісника, сполученого з карбонілом, або зі зростанням кількості замісників, що пояснюється просторовими причинами та ілюструється рядами активності аліфатичних й ароматичних альдегідів:

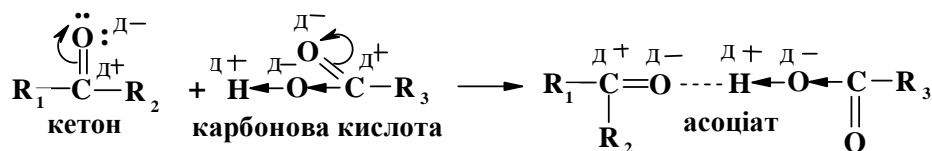


Необхідно зауважити, що зниження електронної густини на α -С-атомі через поляризаційний ефект карбонілу, створює умови послаблення зв'язків С-Н і можливість реакцій заміщення рухливих атомів Н, напр., галогенами. До того ж, нуклеофільність атома Оксигену робить ймовірною атаку на нього електрофільних агентів, напр., в процесі протонування.

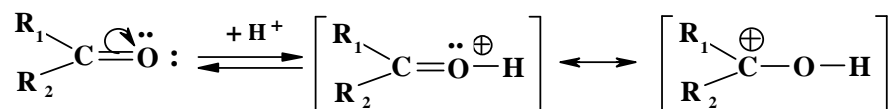


6.3.6. Хімічні властивості

I. Основність карбонільних сполук. Наявність нуклеофільного центра на атомі О в карбонільній групі припускає основні властивості альдегідів і кетонів, однак вони є дуже слабкими основами із величинами pK_a їх спряжених кислот в інтервалі $-6 - -8$. (Нагадаємо, що сильні основи мають високі значення pK_a). Основність альдегідів і кетонів проявляється в утворенні асоціатів із слабкими карбоновими кислотами або спиртами, завдяки водневим зв'язкам:



Навпаки, сильні кислоти здатні утворити з карбонільними сполуками оксонієві комплекси, стабілізовані резонансом:

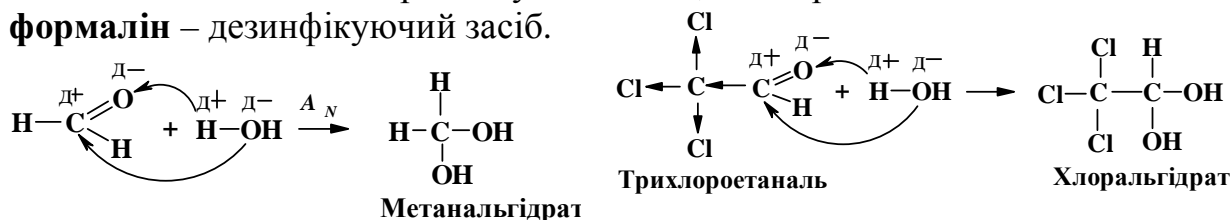


Виникнення структур такого роду спостерігається в реакціях нуклеофільного приєднання за умов кислотного каталізу, що збільшує електрофільність Карбону і сприяє взаємодії з нуклеофілом.

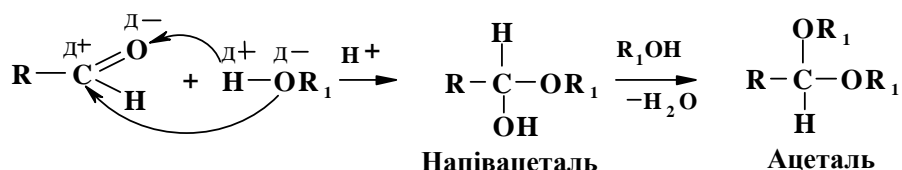
2. Реакції нуклеофільного приєднання до карбонілу зображено схемою загального механізму: I стадія – це повільна нуклеофільна атака, II стадія – протонування, тобто швидка електрофільна атака аніона алкоксиду протоном. Процес супроводжується просторовими змінами: переходом карбонілу з тригонального стану в продукт тетраедричної будови.



2а. Гідратація альдегідів – процес приєднання води, але через слабкість води як нуклеофіла, ця реакція властива тільки найсильнішому за електрофільністю – метаналю або альдегідам з електроніоакцепторними замісниками. Продукт реакції – нестійкий *гем*-діол. У випадку метаналю, таким гемінальним діолом стає метанальгідрат. Його утворення – це звичайний стан водного розчину метаналю, 40 % розчин якого відомий як **формалін** – дезинфікуючий засіб.

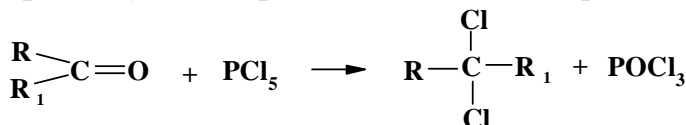


2б. Приєднання спиртів. Як пояснювалося вище, реакції приєднання сприяє кислотний каталіз: продукт реакції – напівацеталь – це сполука, в якій один атом С пов'язаний з гідроксильною та оксиалкільною групами. За умов надлишку спирту утворюється **ацеталь**, який розглядають як етер нестійких гемінальних діолів:



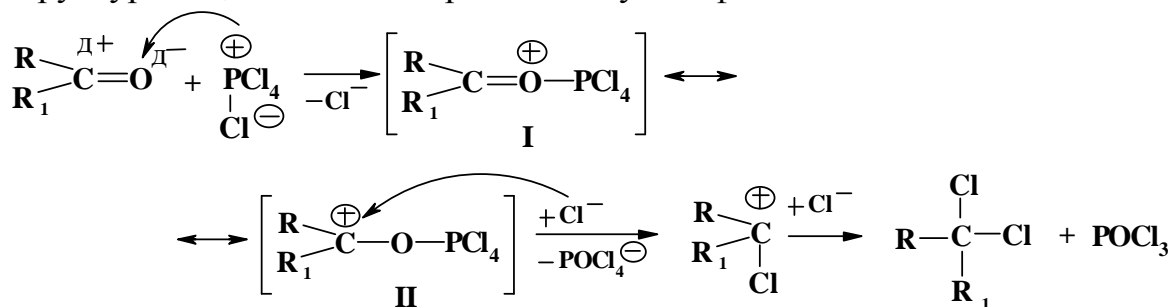
Реакція напівацеталю з другою молекулою спирту – це алкілування ОН-групи напівацеталю з відщепленням молекули води. У випадку кетонів реакцію проводять в присутності каталізаторів – кислот Льюїса.

2в. Галогенування. Безпосередньо галогени не діють на карбонільну групу, але галогеніди Фосфору і Сульфуру – сильні електрофіли, здатні атакувати нуклеофільний центр карбонілу, що сприяє активації електрофільного Карбону та приводить до утворення гемінальних дигалогенопохідних:

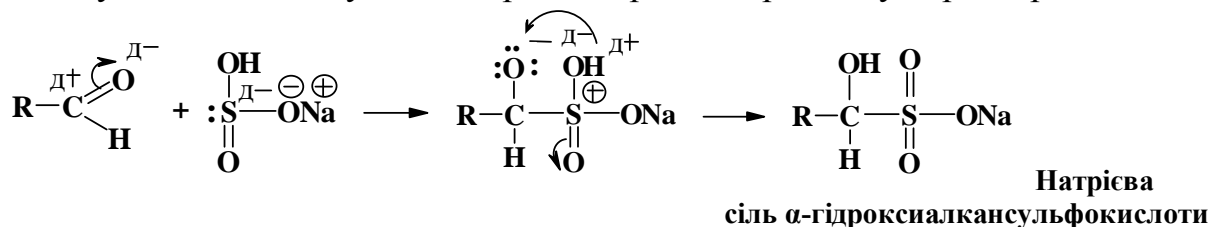


Діючим нуклеофілом в реакції виступає Cl^- , але спочатку карбоніл активується з утворенням перехідного комплексу у вигляді двох мезомерних

структур I і II, а далі спостерігається нуклеофільна атака галогенід-аніонів:

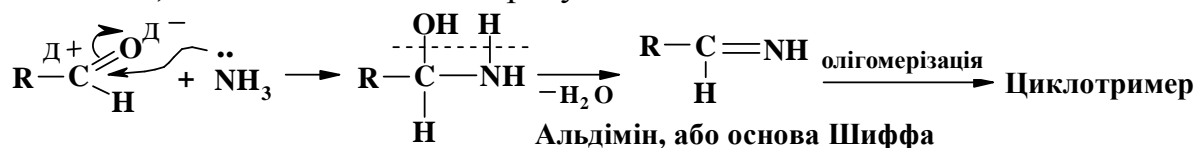


2г. Приєднання натрій гідрогенсульфіту. Нуклеофільну атаку забезпечує атом Сульфуру підвищеної нуклеофільності, продукт реакції – кристалічна змішана алканомінеральна сіль. Крім альдегідів, реакція є характерною для ацетону та циклічних кетонів – циклопентанону і циклогексанону. Кислий або лужний гідроліз сприяє зворотному перетворенню.

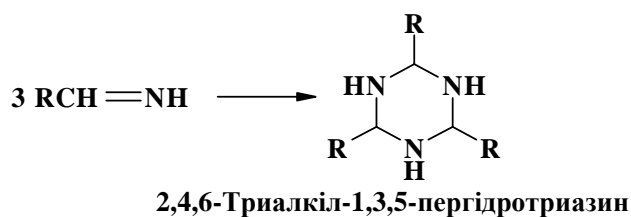


3. Нуклеофільне приєднання-відщеплення

3а. Реакція з NH_3 . Альдегіди реагують через стадію утворення нестійких *гем*-аміноспиртів, які після відщеплення молекули води утворюють **іміни**, останні легко полімеризуються в цикл за схемою:

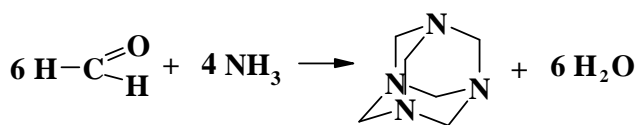


Циклоолігомеризація альдіміну з утворенням гетероциклічних сполук із загальною назвою – *альдегідами*, відповідає рівнянню:



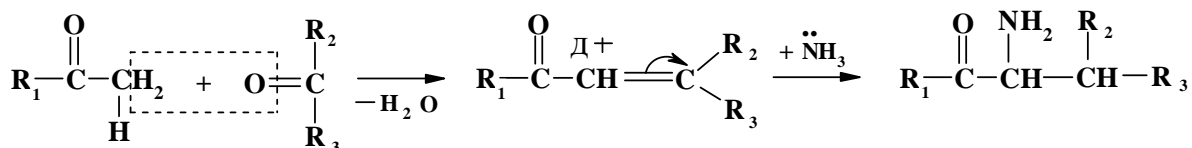
Іміни, що утворюються, вперше були відкриті реакцією альдегідів й амінів італійським хіміком Хуго Й. Шиффом (1834–1915) у 1864 р., тому ці сполуки зазвичай називають **основами Шиффа**. Крім відкриття нової реакції та невідомих досі сполук, в області альдегідів Х.Й. Шифф запропонував якісні реакції на альдегіди (т.зв. реакція Шиффа), в т.ч. на фурфурол.

Незвичайною є поведінка метаналю в реакції з амоніаком з утворенням оригінальної тетрациклічної структури уротропіну (гексаметилентетраміну). Реакцію вперше здійснив О.М. Бутлеров (1861 р.) з полімеру метаналю, тому в органічній хімії вона відома як **реакція Бутлерова**:



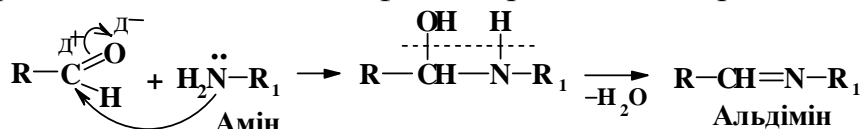
Уротропін застосовують у фармації як антисептик, а його комплекс з CaCl_2 є лікарським препаратом з протизапальною дією та здатністю знижувати проникність судин; до того ж його застосовують для отвердіння пластмас, виготовлення вибухової речовини – гексогену, як інгібітор корозії, фунгіцид, а пресовані таблетки уротропіну відомі як «сухий спирт» – пальна речовина, що застосовують у лабораторному практикумі.

Кетони в реакцію з NH_3 вступають дуже неохоче, реакція йде повільно, процес відбувається за ін. механізмом, продуктом реакції є амінодимер, що утворюється у дві стадії: спочатку йде димеризація через реакцію конденсації з відщепленням молекули води від 2-х молекул кетонів, а потім продукт кротонової конденсації атакується нуклеофілом-аміном:

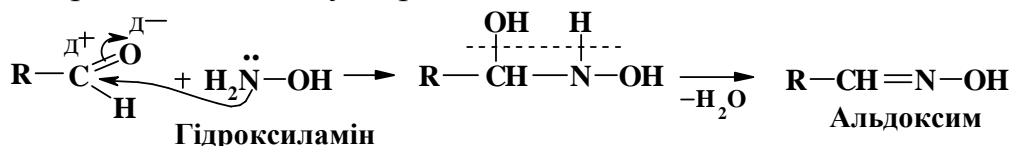


3б. Реакції з іншими основами, що містять аміногрупу

Реагентами з аміногрупою можуть бути як похідні амоніаку – аміни і гідроксиамін, так і гідразин та його похідні – фенілгідразин, семікарбазид. з первинними амінами з утворенням основ Шиффа, або альдімінів (азометинів):

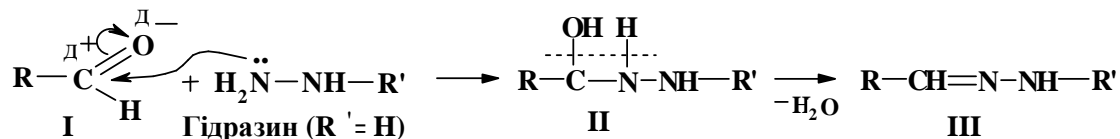


- з гідроксиламином з утворенням *альдоксимів*:



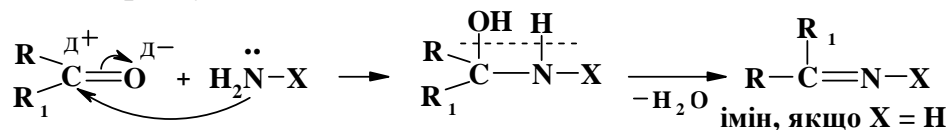
У випадку кетонів дія гідроксиаміну приводить до *кетоксимів*, формули $\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OH}$.

- з гідразином та його похідними – фенілгідразином і семікарбазидом (співвідношення реагентів 1:1):



ІІІ : $\text{R}' = \text{H}$ – гідразон, $\text{R}' = \text{Ph}$ – фенілгідразон, $\text{R}' = -\text{CONH}_2$ – семікарбазон

3в. Кетони реагують з амінами за аналогією з альдегідами:

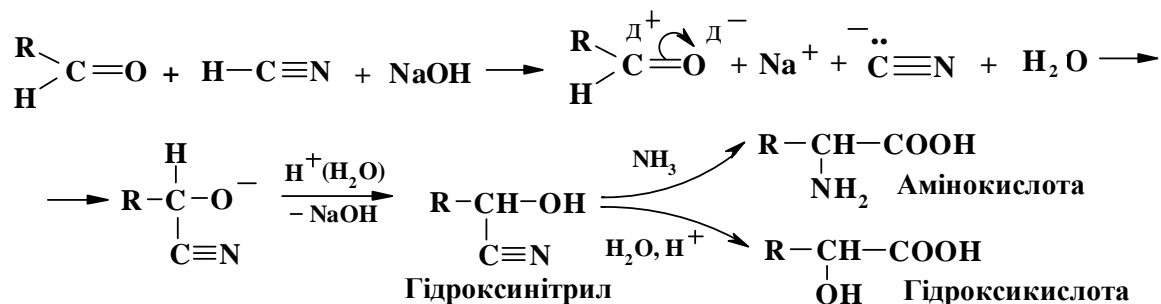


якщо $\text{X} = \text{H}$ (реагент амоніак), то продуктом реакції є імін, у випадках, де

X	Alk	-OH	-NH ₂	-NH-C ₆ H ₅	-NH-C(=O)NH ₂
продукт:	альдімін	кетоксим	гідразон	фенілгідразон	семікарбазон

4. Нуклеофільне приєднання С-нуклеофілів: •• псевдокислот (від гр. *pseudos* – обман) – первинних або вторинних нітросполук, слабких кислот (карбонові або HCN, C₂H₂ та його похідні, нітрили), у водних розчинах яких не відбувається дисоціації з появою H⁺, хоча їхні *аци*-форми здатні утворювати солі. За умов реакції під дією лугів вони перетворюються в ізомерні кислоти з проявою кислотних властивостей, звідси й назва.

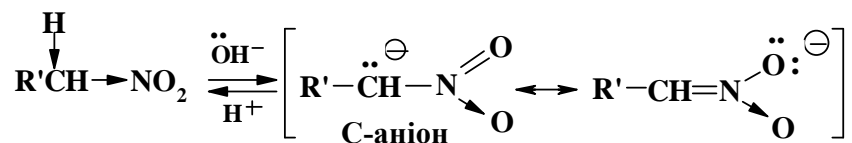
4а. Реакція з ціанідною кислотою HCN:



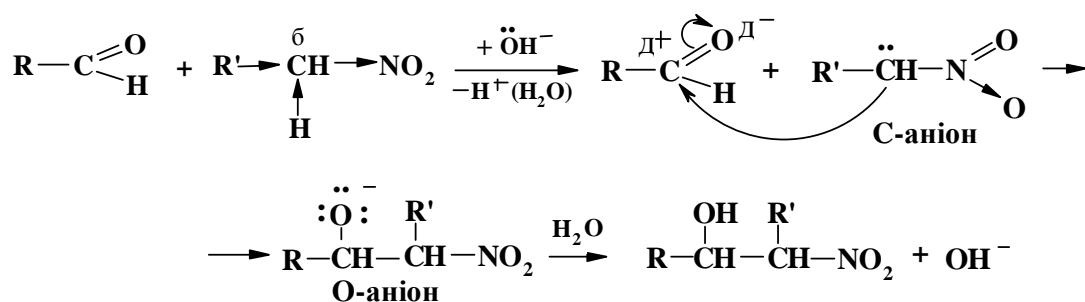
Діючим сильним нуклеофілом є ціанід-аніон, який утворюється за лужних умов із слабого нуклеофіла HCN. Продукт реакції – R-гідроксинітрил, вихідний реагент для синтезу амінокислот і гідроксикислот.

4б. Реакція з нітросполуками

Дією лугів нітросполука перетворюється в ізомерну *аци*-форму з дисоціацією протона, що знаходиться в α-положенні до нітрогрупи:



Атакуючим нуклеофілом стає саме цей амбідентний С-аніон, який утворює продукт у вигляді О-аніона, що під дією води перетворюється у кінцевий продукт – *нітроспирт* з регенерацією вихідних каталітичних OH⁻-іонів:

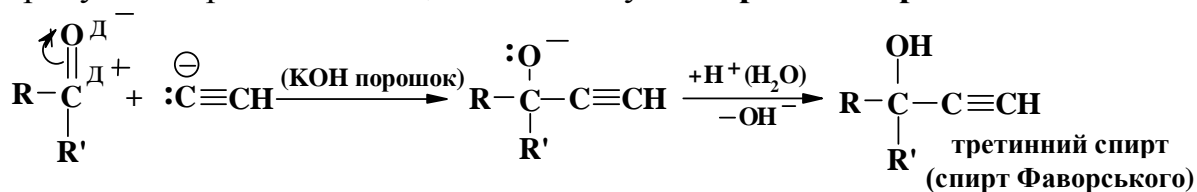


4в. Реакція з ацетиленом або його похідними.

Для підвищення нуклеофільності слабких кислот – етину або його монозаміщених похідних – ацетиленідів, також як в попередніх реакціях, використовують сильні основи – луги або натрій амід. Діючим сильним нуклеофілом, що атакує електрофільний $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{OH}^- \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{:C}\equiv\text{CH}$ центр карбонілу, є ацетиленід-аніон:

Реакцію C₂H₂ з карбонільними сполуками в присутності порошкового безводного КОН вперше здійснив російський хімік О.Є. Фаворський у

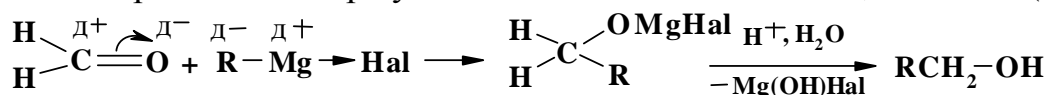
1905 р., тому взаємодія C_2H_2 з кетонами відома як реакція Фаворського, а її продукти – третинні іноли, мають назву – **спирти Фаворського**:



•• **криптооснов** (від гр. *kryptós* – таємний, прихований), до яких відносяться **металорганічні сполуки**.

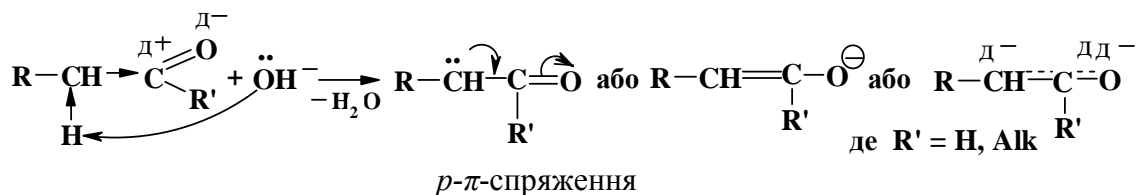
4г. Реакція з реактивами Гриньяра – сполуками складу $RMg-Hal$.

Діючим С-нуклеофілом у реактивах Гриньяра є алкільний залишок, негативний заряд якому забезпечує сусідній електропозитивний Mg, електрофільність останнього збільшується поряд розташованим галогеном. Реакція метанолу з реактивом Гриньяра приводить до первинних спиртів, вторинні та третинні – одержують з ін. альдегідів і кетонів, див. 6.1.9(Зв).



5. Реакції конденсації – це велика група важливих реакцій альдегідів і кетонів з утворенням через нові С–С- або С=C - зв'язки головного продукту конденсації; процес супроводжується відщепленням побічного продукту малої молекулярної маси, зазвичай води. Тому справедливо відмітити, що реакції нуклеофільного приєднання-відщеплення, які розглядалися окремо, є різновидом реакцій конденсації.

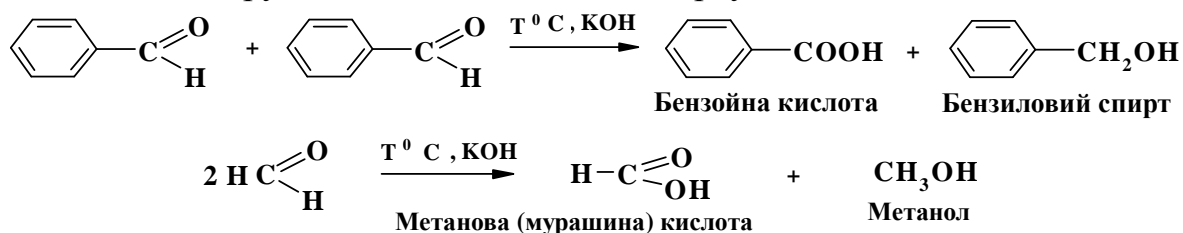
Сутність будь-якої конденсації є підвищення рухливості атома Гідрогену на сусідньому з карбонілом атомі aC через участь в реакції каталізаторів різної природи. Дія каталізатора, наприклад, основ з діючою OH-групою, приводить до утворення сильного нуклеофіла – карбаніона, який атакує іншу молекулу альдегіду або кетону. Карбаніон стабілізується через спряження p -електронів Карбону і π -електронів подвійного зв'язку $>C=O$ і являє собою кілька резонансних форм:



Розглянемо найбільш типові конденсації.

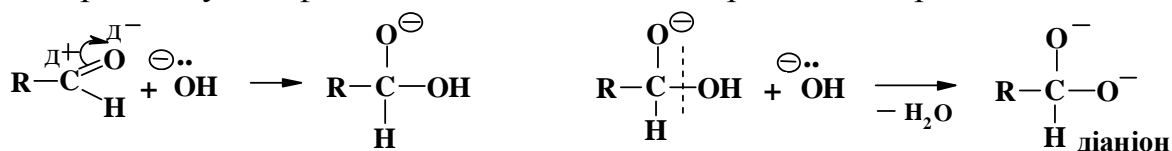
а) реакція Канніццаро, або окиснення-відновлення, що відноситься до типу диспропорціонування – випадку, коли один і той же елемент в сполуці має проміжну ступінь окиснення і здатний як підвищити її (окиснюватися), так і знизити (відновлюватися) з утворенням *відп.* продуктів (заст. назва – «реакція дисмутації»; італійський хімік С. Канніццаро (1826–1910) – один із засновників атомно-молекулярного вчення, відкрив окиснення в лужному середовищі одної молекули ароматичного альдегіду за рахунок іншої, 1853 р.). Крім ароматичних альдегідів, в реакцію вступає метаналь та ін. альдегіди, в яких

відсутня метиленова компонента ($^{\alpha}\text{C}$ з рухливим атомом Гідрогену). Процес проходить у середовищі конц. лугу; в реакції приймають участь дві молекули альдегідів, одна з яких окиснюється до карбонової або ароматичної кислоти, а друга – відновлюється до спирту:



Механізм реакції відрізняється утворенням проміжного діаніону з рухливим гідрид-аніоном, міграція якого й призводить до кінцевих продуктів з регенерацією каталізатора – OH^- -іонів за наступними стадіями.

I. Утворення нуклеофіла – O-аніона: II. Утворення двозарядного аніона:

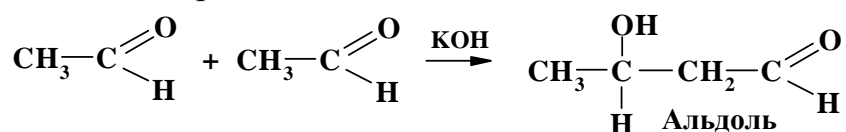


III. Міграція гідрид-аніона і регенерація OH^- -іонів:

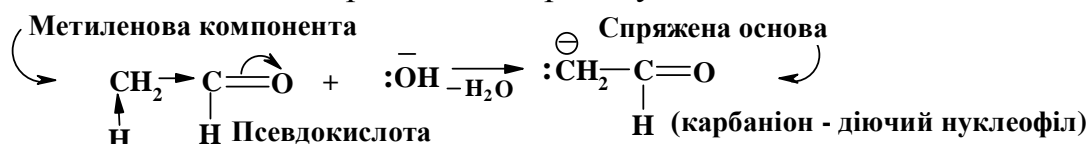


В реакції можуть брати участь молекули однакових або різних альдегідів.

б) Альдольна конденсація – перетворення карбонільних сполук у присутності розчину лугу на альдоль. Альдоль – це біфункціональна сполука, що містить карбонільну та OH -групу, тобто це одночасно альдегід і спирт – алкоголь, поєднання частин цих назв створює назву і сполуки, і конденсації. Для етаналю рівняння альдольної конденсації має вигляд:



Механізм конденсації включає стадію дії каталізатора – йонів OH^- , на молекулу етаналю, яка розглядається як псевдокислота. Результатом дії йонів OH^- на метиленову компоненту молекули є відщеплення Гідрогену від $^{\alpha}\text{C}$ -атома з утворенням діючого сильного нуклеофіла, який являє собою спряжену основу – діючий карбаніон. Реакція йде на холоді. Це повільна швидкістьвизначальна перша стадія процесу:

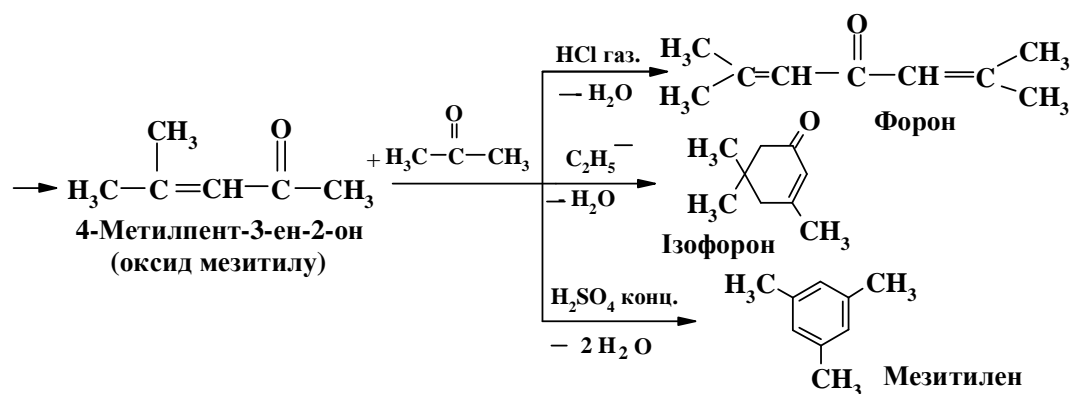


$$\text{CH}_3-\overset{\text{Д}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{O}^{\ominus}}{\text{O}} + \text{:CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{O}^{\ominus}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O} \xrightarrow[\text{-OH}^-]{+\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$$

Нестійкість альдолей проявляється вже при нагріванні 3-гідрокси-бутаналу через відщеплення молекули води з утворенням бут-2-еналу – ненасиченого, за тривіальною назвою – кротонового, альдегіду. За назвою кінцевого продукту вперше вивченої конденсації цей процес називають *кротоною конденсацією*,

$$\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{T}^0\text{C}} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$$

Кротоновий альдегід

$$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{CH}_2}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OH}}{\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{|}{\text{C}}}}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \longrightarrow$$


6. Реакції електрофільного заміщення.

176



форму – іодо**форму**, бромоб**форму** або хлоро**форму**, звідси й назва реакції.



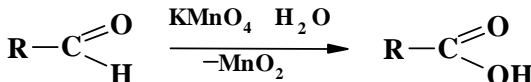
7. Окиснення альдегідів і кетонів

H_2O_2 , CrO_3 у H_2SO_4 , свіжоосаджений розчин $\text{Cu}(\text{OH})_2$.



Пероксиацетатна кислота

Ацетатна кислота



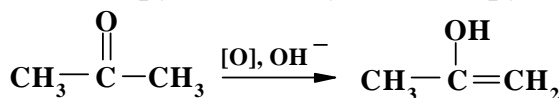
тей через накоплення небезпечного бризантного гримучого срібла.



7б. Якісна реакція з $\text{Cu}(\text{OH})_2$: $\text{R}-\text{CH}=\text{O} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{RCOOH} + \text{CuOH}$,
блакитний жовтий

при нагріванні червоніє: $2\text{CuOH} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$.

7в. Окиснення кетонів за карбонільною групою відбувається трудніше, ніж альдегідів, ацетон за лужних умов перетворюється на **енол**.

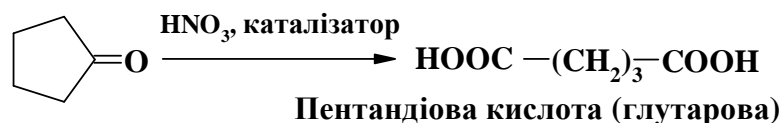


Процес окиснення інших кетонів

сильними окисниками супроводжується деструкцією молекули на коротші фрагменти. Місцями розриву С-С-ланцюга є обидва боки молекули щодо карбонільної групи. Продуктами їх окиснення є суміш карбонових кислот.

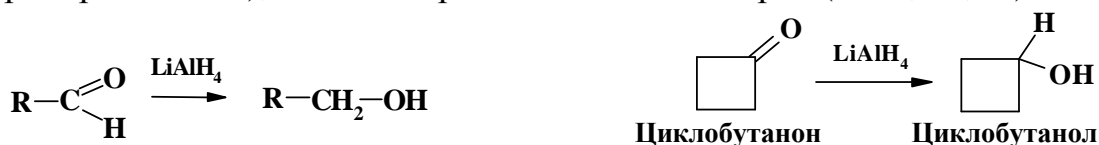


Окисненням циклічних кетонів одержують ациклічні дикарбонові кислоти:

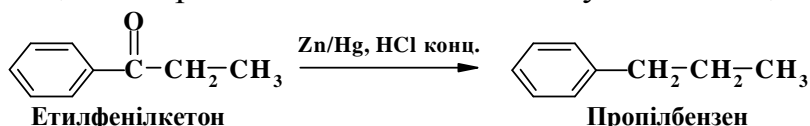


8. Реакції відновлення альдегідів і кетонів до спиртів можуть розглядатися як приєднання гідрид-аніонів за механізмом A_N .

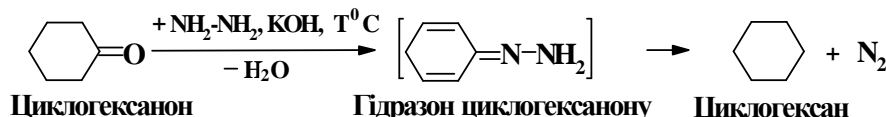
8а. Відновлення до спиртів. Процес відновлення альдегідів відбувається з утворенням первинних спиртів, кетони відновлюються до вторинних спиртів. Реагентами процесу є гідриди металів (LiAlH_4 , натрій тетрагідроборат NaBH_4), H_2 на гетерогенних каталізаторах (Pd/C , Ni , Pt).



8б. Відновлення до вуглеводнів. Метод, який застосовують для сполук, стійких до дії кислот, з використанням амальгам Zn у конц. HCl , відомий як **відновлення за Клеменсеном**:



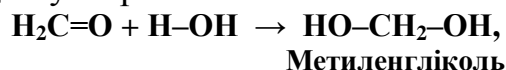
8в. Відновлення за Кіжнером-Вольфом – дія гідразину на карбонільну сполуку за лужних умов у середовищі діетиленгліколю приводить до насичених вуглеводнів – алканів або циклоалканів:



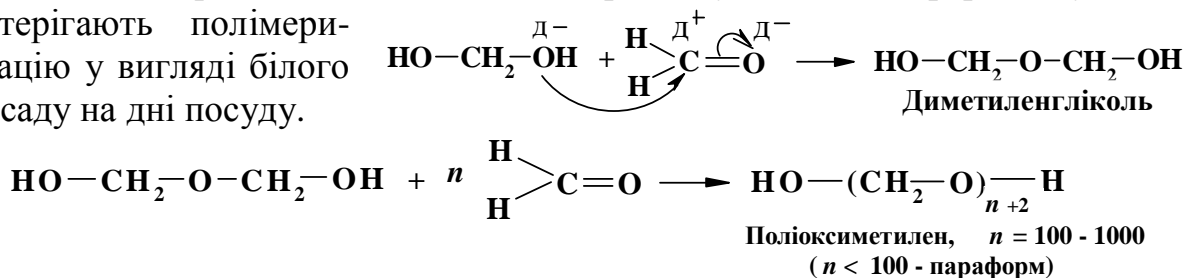
9. Реакції полімеризації

В полімеризації беруть участь тільки альдегіди з утворенням і циклічних, і лінійних полімерів, особливо вона є характерною для метаналю.

9а. Лінійна полімеризація метаналю відбувається у водних розчинах ступенево через стадію утворення метиленгліколю:

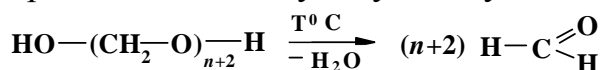


який далі димеризується з молекулою метаналю. Приєднання другої молекули метаналю утворює димер (диметиленгліколь), подальше приєднання ін. молекул – приводить до параформу, в якому кількість ланок в ланцюзі сягає 100; ще більше їх підвищення в ланцюзі дозволяє одержувати поліоксиметилен. При стоянні конц. водного розчину метаналю (формаліну) спостерігають полімеризацію у вигляді білого осаду на дні посуду.

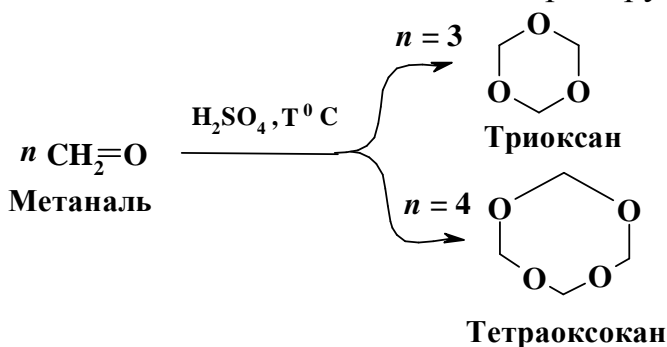


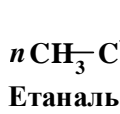
Полімер такої самої будови, але значно вищого ступеня полімеризації ($n > 10^3$), одержують штучно при нагріванні в безводному середовищі (зазвичай в органічних розчинниках) в присутності Al_2O_3 , амінів і т. ін. Його характерними рисами є міцність і нерозчинність; термічні властивості поліпшують додатковою обробкою кінцевих груп, напр., ацилюванням.

Полімери такого роду нестійкі і при нагріванні підлягають **деполімеризації** – процесу, зворотному до полімеризації, тобто поверненню до вихідного реагенту полімеризації – мономера. Зберігання метаналю у полімерній формі та його одержання при необхідності у газуватому стані часто використовують на практиці:



9б. Циклічна полімеризація з одержанням гетероциклів відбувається у кислому середовищі при нагріванні альдегідів. В процесі циклізації беруть участь 3 або 4 молекули мономера з утворенням шести- або восьмичленних кілець. На відміну від метаналю, етаналь за подібних умов утворює паральдегід – це тривіальна назва шестичленного заміщеного тримеру триоксану (у стані рідини), або тетрамеру – заміщеного тетраоксокану, або метальдегіду (тверда речовина). Інші альдегіди реагують аналогічно. Термічна нестійкість паральдегіду дозволяє його нагріванням одержувати етаналь.





6.3.8. Методи одержання альдегідів і кетонів

1. Методи окиснення

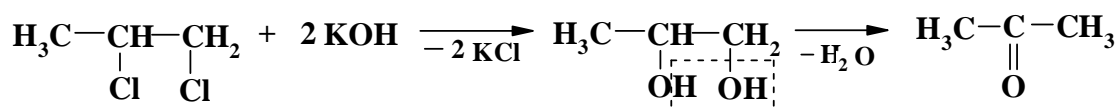
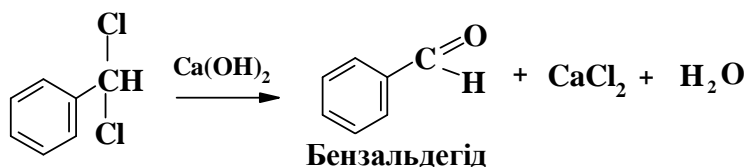
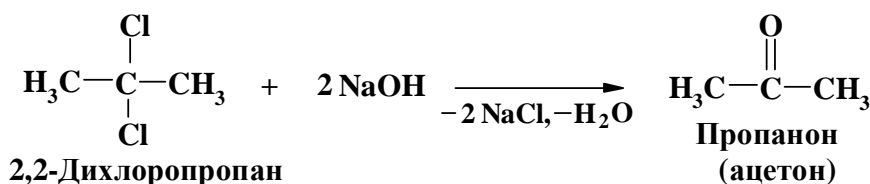
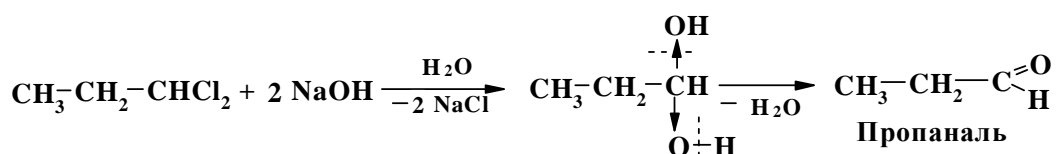
- $$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C, соли Mn, V}} \text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$$

- $$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{CrO}_3 [\text{O}]} 2 \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$$
- Етаналь

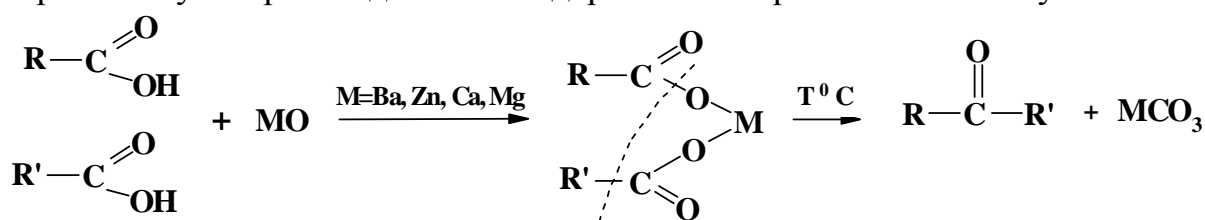
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{[\text{O}]} \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$$

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \underbrace{\text{CO} + \text{H}_2}_{\text{синтез-газ}} \xrightarrow{150^\circ \text{C}, p, [\text{Co}(\text{CO})_4]_2} \underset{\text{Бутаналь}}{\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}} + \underset{\substack{\text{2-Метилпропаналь} \\ (\text{ізобутиратний альдегід})}}{\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}}$$

180



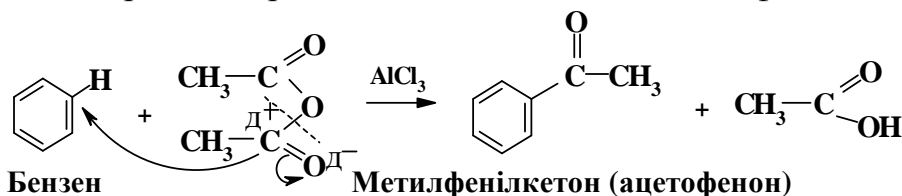
4. Розкладання солей, утворених лужноземельними металами або цинком і карбоновими кислотами – лабораторний метод використання карбонових кислот з додатковою стадією одержання з них солей або засто- сування відразу кальцієвих, барієвих, магнієвих або цинкових солей, які за термічних умов розкладаються з одержанням карбонільних сполук:



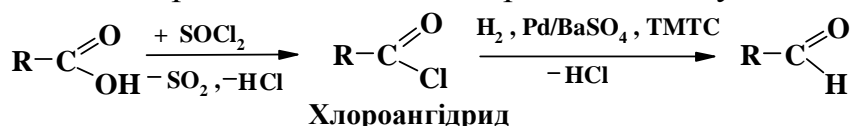
де М – метал (II); якщо R = H або R' = H, тоді утворюється альдегід; у ви- падку R = R' = H – метаналь; у всіх ін. випадках продуктом реакції є кетон.

5. Реакція Кучерова – каталітична гідратація алкінів, *див.* 4.3.6.3в.

6. Реакція Фріделя-Крафтса – реакція ацилування аренів за допо- могою хлороангідридів, *див.* 5.3.5.1г або ангідридів карбонових кислот у присутності AlCl₃ для одержання ароматичних або змішаних (аліфатично- ароматичних) кетонів:

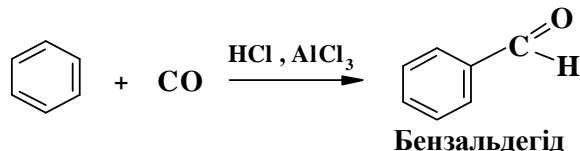


7. Реакція Роземунда-Зайцева – метод одержання альдегідів жирно- го ряду або ароматичних шляхом відновлення хлороангідридів карбонових кислот або безпосередньо з карбонових кислот через додаткову стадію утворення галоге- ноангідриду:



Небажаним при проведенні реакції може бути подальше відновлення альдегіду. З метою зупинення процесу на стадії виходу альдегіду використовують інгібітори реакції – отрути каталізаторів: тіосечовину та її похідні, напр., тетраметилтіосечовину (ТМТС) або S-вмісні гетероцикли.

8. Реакція Гаттермана-Коха – синтез ароматичних альдегідів шляхом карбонілювання (формілювання), тобто введення в молекулу бензену карбонільної групи, або формілу – залишку формальдегіду –CHO. Реакцію проводять у суміші HCl і CO в присутності кислот Льюїса – AlCl₃ або ZnCl₂.



6.3.9. Екологічна небезпека забруднення альдегідами і кетонами

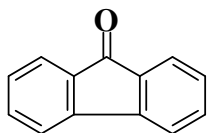
Альдегіди і кетони відносяться до небезпечних поллютантів довкілля, особливо це стосується **нижчих членів** гомологічних рядів насичених, ненасичених, циклічних і ароматичних карбонільних сполук. Важливо зауважити, що ненасичені альдегіди є токсичнішими, ніж їх насичені аналоги.

Будучи учасниками багатьох хіміко-технологічних промислових процесів (виробництво капрону – ε-капролактаму, феноло-формальдегідних смол – метаналь, адипінової кислоти і найлону – циклогексанон, синтез L-лізину, одержання спиртів, карбонових кислот та їх похідних, піридино-вих основ, полімерів, антиоксидантів, застосування як розчинників нітратів і ацетатів целюлози (ацетон), пластифікаторів, а також у фармацевтичній (камфора, акролеїн), парфумерній та харчовій промисловості (пеларгоновий альдегід, ванілін, ванілаль), альдегіди і кетони є найімовірнішими і вкрай небезпечними забруднювачами всіх компонентів біосфери.

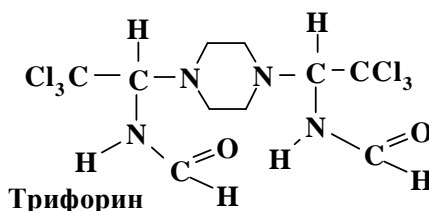
До того ж, джерелом акролеїну (ПДК 0,2 мг/м³) є викидні гази автотранспорту, а ін. альдегідів – виробництво пестицидів. Акролеїн має дуже неприємний запах навіть у мікроконцентраціях. Іноді його застосовують для надання специфічного запаху природному газу, щоб швидко встановлювати аварійний витік. Альдегіди і кетони подразнюють верхні дихальні шляхи і слизові оболонки очей, руйнують нервову систему людини. Кетони здатні накопичуватися в організмах, виводяться дуже повільно, тому отруєння переходить до хронічної форми.

6.3.9.1. Атмосфера. Ацетон, етаналь виявлено у міському **пилу**, що осаджується на вертикальну поверхню. Компонентами фотохімічного смогу також є альдегіди і кетони. Постійними домішками міського **повітря** є метаналь, етаналь, ацетон. Вони ж, більше за все, спостерігаються поблизу автомобільних магістралей. Найбільш токсичний з альдегідів – метаналь, ПДК_П 0,035 мг/м³, присутній у повітрі міст, навіть сільських територій і над океанами, наявність якого пояснюється фотохімічним окисненням CH₄. До того ж альдегіди і кетони є у числі 500 органічних сполук, що входять до складу **аерозолів** повітря. До найнебезпечніших належить канце-

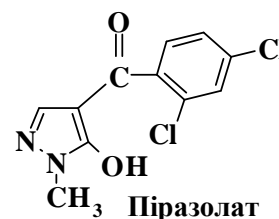
рогенний поліароматичний вуглеводень (ПАВ) – флуорен-9-он (Зверніть увагу на нумерацію!). Він утворюється при окисненні на повітрі флуорену, що добувають з кам'яновугільної смоли. ПДК (етаналь) 5 мг/м³. ПДК (ацетон) 200 мг/м³. Сильним лакриматором є циклогексанон, ПДК 10 мг/м³.



Флуорен-9-он



Трифорин



Піразолат

6.3.9.2. Гідросфера і ґрунт. Карбоніловмісні полютанти у вигляді пестицидів класу альдегідів (напр., фунгіцид трифорин) або кетонів (гербіцид піразолат, флухлоридон – інгібітори біосинтезу каротиноїдів і хлорофілу) із забрудненого ґрунту разом з дощовими або стічними водами попадають у природні водойми. Вони, а також хлоральгідрат $\text{CCl}_3\text{-CHO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ і формалін є компонентами стічних вод, отруюють питну воду прісних водойм і становлять особливу небезпеку для гідробіонтів. Отруєні риби мають специфічний ріжучий запах і смак. Дія формаліну на рибу проявляється у збудженні, бажанні вистрибнути з води, потемнінні шкіри, ослизлості зябер і луски. Хлоральгідрат, навпаки, викликає наркоз, апатію та в'ялість риби. До речі, він має снотворний ефект, але через токсичність не застосовується. Для риби кетони є менш токсичними, ніж альдегіди.

6.3.9.3. Харчові продукти і парфумерія. Завдяки приємному аромату з дуже низькою пороговою концентрацією ($1,24\cdot 10^{-10}$ г/дм³), ванілін широко застосовують як ароматизатор у харчовій промисловості й як духмяну речовину у парфумерії. ПДК 1,2 мг/м³, збільшення до 2 г/кг є летальним.

Синтетичний ароматизатор ваніляль (с. 165) – аналог ваніліну за будовою і властивостями, має аромат ванілі сильніший у 3 рази, ніж у його природного гомолога, його також використовують у виробництві харчових продуктів, випічці, додають до мил, засобів для прання, кремів та ін.

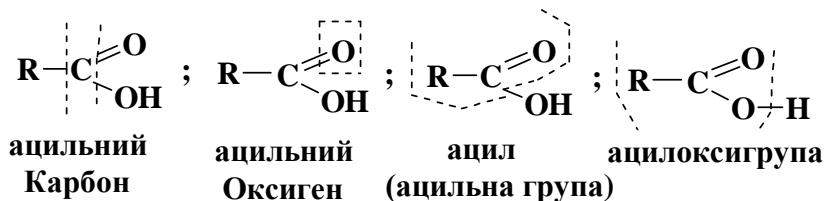
Вміст альдегідів у штучних ароматизаторах, які визначають смак і запах продуктів, встановлюють методом виділення, *див.* 6.3.6.2г, та кількісного аналізу карбонільних сполук, які утворюються після приєднання NaHSO_3 і розщеплення сульфосолей у процесі гідролізу при нагріванні.

6.3.9.4. Будівельні матеріали і меблі сучасного виробництва можуть бути небезпечними для здоров'я людини. Джерелом токсичних речовин є лаки, клей, шпаклівка, плити типів ДСП, ПВП, ФРП, пінопласти і мастика, пластифікатори, мастила для бетонних форм, терлен, які містять альдегіди і кетони з високим ступенем небезпеки. Наслідки їх впливу важко прогнозувати через синергічний ефект і недостатність вивчення дії на людей різних вікових груп. Встановлено ембріотоксичність, тератогенність і мутагенність метаналю. Кетони викликають алергодерматити. Створено спеціальні каталоги вибору будівельних матеріалів за екологічними властивостями.

6.4. КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Карбоновими кислотами називають органічні оксигеновмісні сполуки, похідні вуглеводнів, що містять *карбоксильну* групу $-\text{COOH}$ і відповідають загальній формулі: $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, де для насичених кислот $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

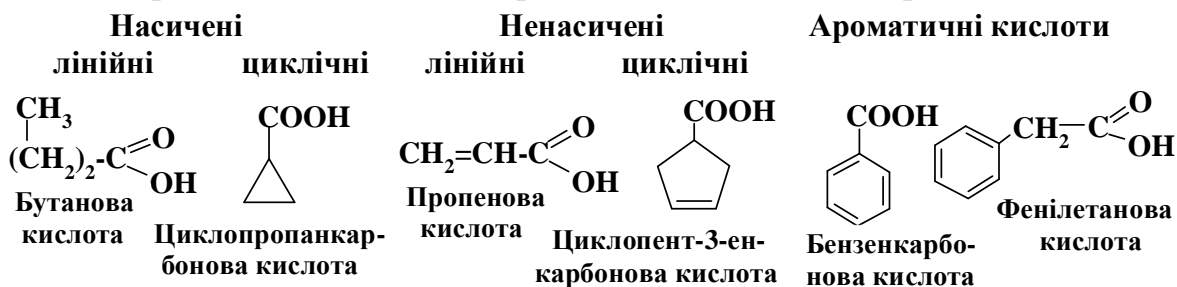
Функціональна **карбоксильна** група сполучає в собі **карбоніл** $>\text{C}=\text{O}$ і **гідроксил** $-\text{OH}$, звідси й назва. Власні назви мають фрагменти карбонових кислот: Карбон і Оксиген карбонілу карбоксильної групи називають ацильними, від лат. *acidus* – кислий. Угрупування $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ – **ацильна** група, або ацил; $\text{R}-\text{COO}-$ **ацилоксигрупа**. Реакції введення в молекули органічних і неорганічних сполук угрупування $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ називають **ацилуванням**.



6.4.1. Класифікація карбонових кислот

Карбонові кислоти в залежності від будови вуглеводневого залишку R класифікують як:

- насичені, в яких C–C-ланцюг містить тільки прості σ -зв'язки;
- циклічні, якщо R має замкнений ланцюг;
- ненасичені – з подвійними або потрійними зв'язками у C–C-ланцюзі;
- ароматичні, в яких карбоксильна група безпосередньо сполучається з фенільним ядром, або у вуглеводневому залишку міститься феніл,
- гетероциклічні, де R – гетероциклічний залишок, приклади див. 6.4.2.



Поліфункціональні карбонові кислоти, крім карбоксильної групи, додатково можуть містити:

- аміногрупу $-\text{NH}_2$ тоді утворюються **амінокислоти**, напр., аміноетанова кислота $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (за тривіальною назвою – гліцин);
- гідроксильну групу $-\text{OH}$ і називаються **гідроксикислотами**, напр., гідроксиетанова кислота, за тривіальною назвою гліколева $\text{HO}-\text{CH}_2\text{COOH}$;
- карбоніл, або оксогрупу $>\text{C}=\text{O}$, це – **оксокислоти**, які, в свою чергу, поділяють на альдегідокислоти, напр., $\text{H}(\text{O})=\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – 3-оксопропанова, і кетокислоти, $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}$ – 2-оксопропанова (піровиноградна);

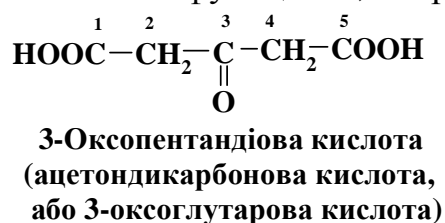
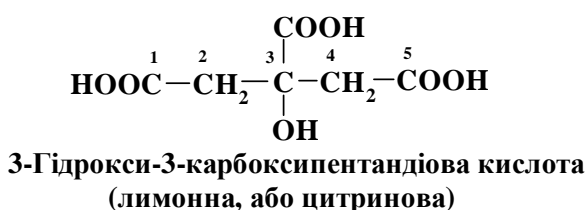
•• галогени, їх класифікують як галогеновмісні кислоти, напр., трихлороетанова, або трихлороацетатна кислота $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{COOH}$.

За **кількістю карбоксильних груп**, які визначають основність, кислоти класифікують як:

••• монокарбонові, або одноосновні – це кислоти гомологічного ряду насичених кислот: метанова (мурашина) HCOOH ; ненасичених – пропенова $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, пропінова $\text{HC}\equiv\text{CHCOOH}$; аліциклічних: $\text{C}_4\text{H}_7\text{COOH}$ – циклобутанкарбонова або ароматичних кислот, напр., бензенкарбонова (бензойна) кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, а також ізомери їх монокарбонових гомологів.

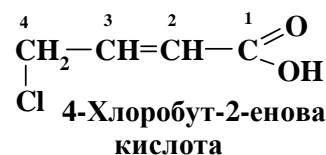
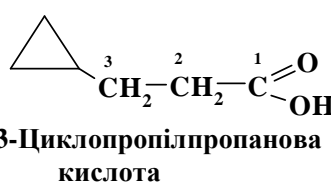
••• дикарбонові, або двохосновні – це кислоти з двома карбоксильними групами; їх поділяють на насичені, напр., HOOC-COOH – етандіова (щавлева), $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ – пропандіова (малонова) кислота, та ненасичені: з подвійним зв'язком, напр., HOOC-CH=CH-COOH – *цис*-бутендіова (малеїнова) і з потрійним зв'язком: $\text{HOOC-C}\equiv\text{C-COOH}$ – бутиндіова (*заст.* ацетилендикарбонова) та ін. кислоти; ароматичні: фталева, див. табл. 6.4.1.

••• поліосновні (кислоти із кількома карбоксильними групами) та багатифункціональні карбонові кислоти, або зі змішаними функціями, напр.:

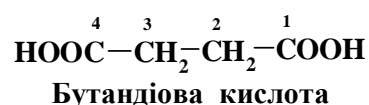


6.4.2. Номенклатура

Для насичених карбонових кислот дуже поширені тривіальні назви, що історично склалися і пов'язані з джерелом їх видобування або із зовнішнім виглядом, запахом та ін., але за номенклатурою IUPAC складання назв вельми спрощено: до основи найдовшого C-C-ланцюга, з урахуванням карбоксильної групи, яка визначає відлік, додають суфікс **-ов** (зі закінченням **-а**) і слово **кислота**. Локанти, замісники, їх помножувачі вказують у префіксах (групу $-\text{COOH}$, що не входить до головного ланцюга, називають префіксом **карбокси-**, див. вище); кратні зв'язки – суфіксами **-ен** або **-ін**, їх локанти і помножувачі (-ді-, -три-) для карбонових кислот вказують перед відповідними суфіксами.

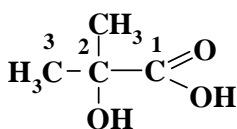


Для дикарбонових кислот використовують подвійний суфікс – **-діов(а)**. Ацильний залишок за номенклатурою IUPAC має назву відповідного алкану з додаванням суфікса **-ойл**, напр., $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ – *етанойлхлорид* (тривіальна назва – *ацетилхлорид*). Ацилоксигрупу називають за назвою алкану, але відрізняють за суфіксом **-оат** у назвах похідних карбонових кислот –

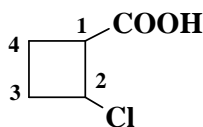


естерів, напр., $\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ – етилметаноат (етиловий естер метанової кислоти або за раціональною номенклатурою – етил форміат, суфікс *[i]am*).

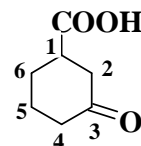
Карбоксильна група є найстаршою за всі ін. функціональні групи, тому ін. групи ($-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{O}$) вказуються у префіксі, як замісники; перелік яких відповідає абетці. В аліциклічних кислотах нумерацію визначає той С циклу, що сполучений з карбоксильною функцією; в їх назвах додається словосполучення - **карбонова кислота**.



2-Гідрокси-2-метилпропанова кислота

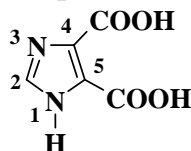


2-Хлороциклобутан-карбонова кислота

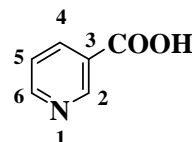


3-Оксоциклогексан-карбонова кислота

Винятки: при складенні назви *гетероциклічних кислот* нумерують гетероцикл, початок нумерації визначає гетероатом. У суфіксі додається словосполучення **-карбонова кислота** з вказівкою локан-

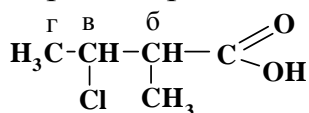


Імідазол-4,5-дикарбонова кислота

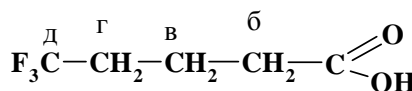


Азин-3-карбонова кислота (піридин-3-карбонова кислота)

та або локантів атомів С циклу із карбоксильною групою (групами). Крім цифрової нумерації ланцюга, номенклатура IUPAC допускає для заміщених похідних кислот позначку грецькими літерами (α , β , γ , δ і т. д.), у цьому випадку Карбон карбоксильної групи не позначається, напр.:



б -Метил- в -хлоробутанова кислота



д, д, д -Трифлуоропентанова кислота

6.4.3. Знаходження в природі

Органічні кислоти широко представлені в природі. Плоди і сік цитрусів, яблук, а також горобина, барбарис, махорка, ін. збагачені на лимонну й яблучну кислоти. Сорбінову кислоту також виділено із соку горобини. Листя рослин роду тютюну містять нікотинову кислоту. Живиця, каніфоль, талове масло хвойних порід дерев містять т. зв. *смоляні* кислоти з будовою трициклогексанової конденсованої системи, іноді з різним положенням одного або двох подвійних зв'язків в різних циклах, загальної формули $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$.



Смоляні кислоти

Ацетатна кислота у вільному стані міститься у багатьох рослинах. Ацетатна і пропіонова кислоти утворюються в природі при бродінні вуглеводів під дією «оцтового грибка» та кількох ін. видів бактерій, *відп.* Масляну кислоту виявлено у нафті та вершковому маслі (до 4 %). Ізомасляна кислота міститься у нафті та коренях арніки. Валеріанова кислота є одним з продуктів перегонки деревини і кам'яного вугілля, а її ізомер –

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$, міститься у корені валеріани лікарської, чайному листі, кількох видах цитрусових. Капронова – є компонентом гліцеридів молочних жирів, кокосової та пальмоядрової олії. Вищі жирні кислоти є компонентами гліцероліпідів, напр., *цис*-, *цис*-ізомер лінолевої кислоти та ліноленова кислота містяться у соняшниковій, соєвій, маковій, лляній, конопляній оліях. Тетролову кислоту $\text{CH}_3\text{--C}\equiv\text{C--COOH}$ знайдено в оліях мигдалю і оливков. Відомості про хаульмугрову і стеркулову кислоти *див.* 4.2.1.

Природні воски – жироподібні речовини тваринного або рослинного походження, за хімічним складом – це естери вищих карбонових кислот і вищих спиртів, причому і ті, й інші містять парну кількість атомів С. *Природна смола* тваринного походження – *шелак*, що виробляється комахами – лаковими червцями, за складом є сумішшю аліфатичних поліоксикислот.

Серед *дикарбонових кислот* – щавлева і бурштинова утворюються при бродінні вуглеводів за дією грибків, мають рослинне походження; бурштинову містить буре вугілля, природні смоли, бурштин (звідси й назва).

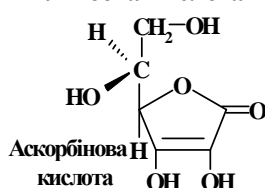
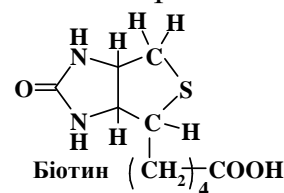
Встановлено цікаві відомості про геометричні ізомери ненасичених дикарбонових кислот – малеїнову і фумарову кислоти. Малеїнову кислоту не знайдено в природі, але фумарова – міститься у грибах, рослинах, лишайниках. Її невеликий вміст встановлено у всіх клітинах організмів як проміжного продукту окиснення вуглеводів (цикл Кребса) і кінцевого – на І етапі синтезу сечовини (цикл Кребса-Хенсенлайта) – процесі детоксикації в організмі амоніаку, який є продуктом перетворення білкового азоту.

Різні групи природних біологічно активних речовин за будовою є кислотами. Серед **вітамінів** це: •• **фолієва кислота** (вітамін В₉), що поширена в тканинах рослин і тварин, виробляється кишковою мікрофлорою людини й у формі коферментів переносить радикали для побудови амінокислот, пуринових основ; •• **вітамін F** умовно об'єднує

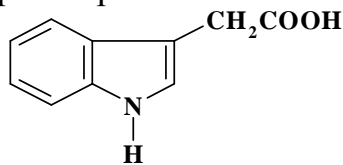


групу ненасичених кислот, необхідних організму для побудови мембран клітин: арахідонову $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, олеїнову, лінолеву, ліноленову; •• **біотин** (вітамін Н) синтезується у кишечнику тварин і людини і є фактором росту бактерій азотофіксаторів; являє собою гетероциклічну кислоту – біциклічну конденсовану систему тіофану й імідазолідинону. Як кофермент біотин бере участь у зворотних реакціях карбоксилування-декарбоксилування біосинтезу ліпідів, нуклеїнових і амінокислот та ін.; •• **ліпоєва кислота** – вітамін N, є фактором росту дріжджів, бактерій, рослин і тварин; •• у вигляді лактону гулонової кислоти існує аскорбінова кислота – **вітамін С**.

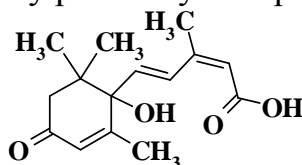
•• Серед **природних біорегуляторів росту рослин** головне місце займають ауксини, їх важливим представником



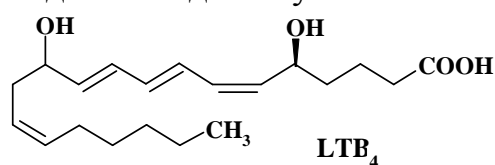
є 3-індолілацетатна кислота, що стимулює ділення клітин в рослинах і синтез білка. Також кислотами є інші біорегулятори рослин – інгібітори росту та переводу рослини до стану спокою, напр., багатофункціональна абсцизова кислота з будовою сесквітерпеноїдів. Зараз доведено стимулюючу роль органічних кислот у рослин у створенні здатності до посухостійкості.



(3-Індоліл)етанова кислота



Абсцизова кислота

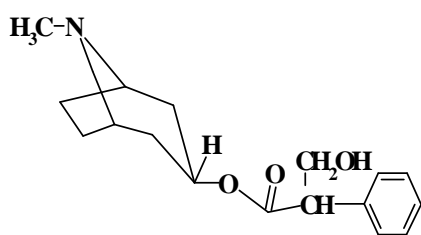


Лейкотриєн типу B₄

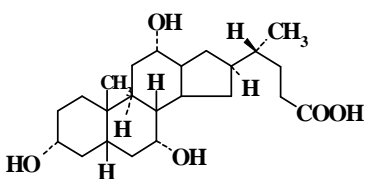
(де «4» – кількість подвійних зв'язків)

•• Природні ненасичені гідроксикислоти складають групу **лейкотриєнів** – ліпідних біорегуляторів з високою активністю, що синтезуються в живих організмах як реакція на певний подразник, напр., на запальний процес.

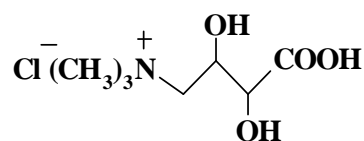
•• До складу рослин родини пасльонових (блекота чорна, беладона, дурман), а також різних видів скополії та мандрагори входить α-феніл-β-гідроксипропанова кислота (тропова) у вигляді похідного – естеру спирту тропіну, що відноситься до **алкалоїдів групи атропіну** й виконує важливу біохімічну і фізіологічну функцію блокатора м-холінорецепторів та ін.



Атропін



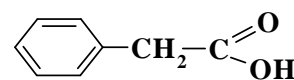
Холева кислота



N,N,N-Триметиламоній хлорид 2,3-дигідроксибутанової кислоти (антоплеурин)

•• Основною частиною жовчі людини і тварин є жовчні кислоти – холева, глікохолева та ін., в яких карбоксильна група сполучається із залишком стероїдної будови. Структура жовчних кислот сприяє процесу травлення, здатна перетворювати нерозчинні у воді речовини у розчинні, що допомагає всмоктуванню ліпідів у кишківнику тварин, гідробіонтів і людини.

•• Серед природних кислот організмів тварин, присутня фенілетанова кислота; секрет спеціальних залоз, що її містить, має функцію втримання конкурентів.



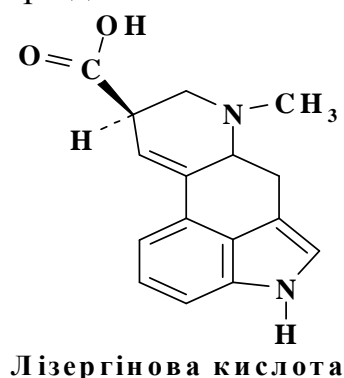
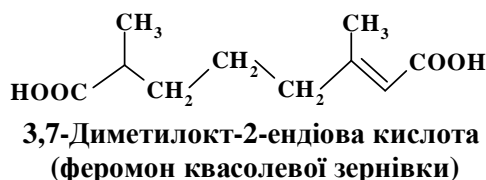
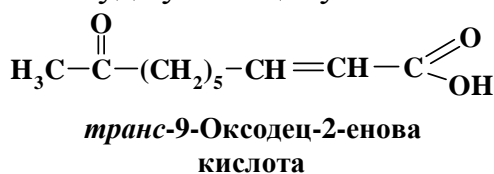
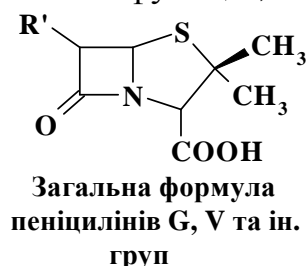
Фенілетанова кислота

•• Деякі кислоти в організмах рослин і тварин несуть захисну функцію, напр., метанова (мурашина) кислота у мурашок, антоплеурин – амінопохідне 2,3-дигідроксибутанової кислоти, у морських актиній.

•• Крім того, мурашина кислота відповідає за сигнал тривоги у мурашок, тобто виконує функцію **феромонів**. Будову аліфатичної ненасиченої дикарбонової кислоти має також статевий феромон квасолевої зернівки – 3,7-диметил-окт-2-ендіова кислота.

•• Серед **антибіотиків**, відомих своєю антибактеріальною дією широкого спектра, будову бігетероциклічних систем з карбоксильною функціональною групою мають пеніцилін, цефалоспорин та ін.

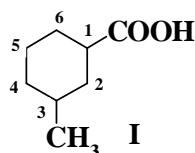
•• Природні кислоти відомі своєю **атрактивною** функцією (притяганням), напр., молочна кислота м'язів людини є хемомедіатором для комарів; *транс*-9-оксодец-2-енова кислота бджолиних маток виконує кілька атрактивних функцій, зокрема збуджує самців у шлюбний період.



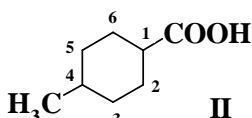
•• Серед рослинних **отрут** найсильнішими є мікотоксини, що продукуються грибами, т.зв. ергоалкалоїдами, до їх складу входять тетрапептиди, компонентом останніх є лізергінова кислота з дуже сильним ефектом впливу на психіку. Її діетиламід є потужним галюциногеном наркотичної дії; джерелом лізергінової кислоти є ріжки на житі. Завдяки встановленим корисним лікувальним ефектам зараз ліки на основі ергоалкалоїдів застосовують в медицині (зниження серцебиття, сприяння скороченню м'язів матки при родах та ін.). Знаходження в природі і властивості амінокислот *див.* 8.1.

6.4.4. Ізомерія органічних кислот

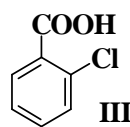
Ізомерія карбонових кислот лінійної будови проявляється як структурна ізомерія вуглеводневого залишку, напр., масляна та ізомасляна, *див.* табл. 6.4. У циклічних (I і II) або ароматичних кислот (III і IV) ізомерні форми виникають через різне положення замісників.



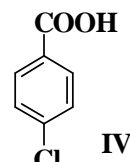
3-Метилциклогексан-
карбонова кислота



4-Метилциклогексан-
карбонова кислота

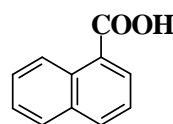


орто-Хлоробензен-
карбонова кислота

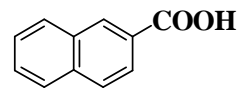


пара-Хлоробензен-
карбонова кислота

Нафталенові монокислоти також ізомерні через положення карбоксильної групи:



б -Нафталенкарбонова
кислота (б -нафтойна)

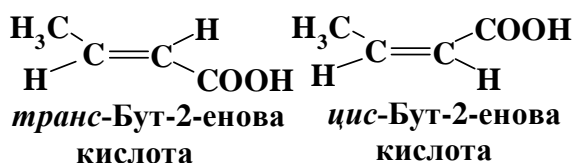


в -Нафталенкарбонова
кислота (в -нафтойна)

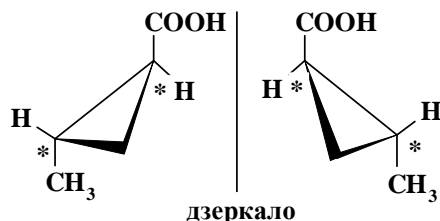
У ненасичених кислот, крім вищенаведених видів ізомерії, виникає

ізомерія положення подвійного зв'язку, напр., бут-2-енова і бут-3-енова кислоти, *див.* табл. 6.4. Їх ізомерію

також доповнює *цис*-, *транс*-ізомерія щодо розташування груп навколо площини подвійного зв'язку, *див.* 2.1.3.(Б.2.2).



Для аліциклічних кислот також існує *цис-транс*-ізомерія, що виникає через різні розташування угруповань щодо площини циклу.

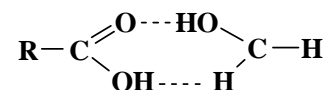


D,L-Енантіомери *транс*-2-метилциклопропанкарбонової кислоти

Виникнення хіральних центрів (відмічено зірочками) у геометричних ізомерів циклічних кислот приводить до утворення оптичних ізомерів.

6.4.5. Фізичні властивості карбонових кислот

Агрегатний стан насичених карбонових кислот C_1-C_{10} – рідкий, їхні т. кип. є високими, починаючи з першого члена гомологічного ряду, причому за величиною вони вищі, ніж у спиртів. Це пояснюється утворенням міцніших (через значно більшу полярність карбонових кислот), в порівнянні із спиртами, міжмолекулярних водневих зв'язків, що приводить до створення лінійних полімерних ланцюгів. До того ж, карбонові кислоти здатні утворювати стійкі димери циклічної будови через водневі зв'язки і переважно знаходяться саме у цьому стані. Зміна агрегатного стану на твердий спостерігається у насичених карбонових кислот вже з 11-ого гомолога. В гомологічному ряду кислот спостерігається звичайне зростання т. кип. Цікава закономірність проявляється при порівнянні т. топ. у кислот з парною кількістю атомів C: їхні т. топ. значно вищі, ніж у кислот з непарною кількістю атомів C у ланцюзі. Явище пояснюється різним розташуванням кінцевих полярної ($-COOH$) і неполярної ($-CH_3$) частин молекули щодо вісі молекули, що є причиною послаблення їх взаємодії у кристалічних ґратках у непарних або посилення – у парних кислот.

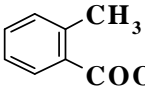
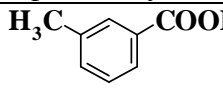
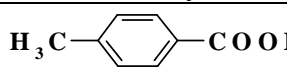
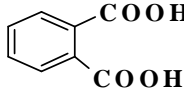
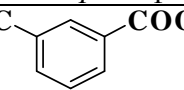
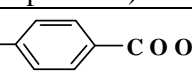


Димер циклічної будови

Фізичний стан ненасичених кислот залежить від розташування подвійного зв'язку молекули та просторового розташування замісників відносно кратного зв'язку (порівняйте т. топ. ізомерів бут-2-енової кислоти, табл. 6.4). Твердими є ароматичні, дикарбонові насичені та ненасичені кислоти. *Транс*-ізомери ненасичених і дикарбонових кислот більш стійкі, ніж *цис*-ізомери. Розчинність насичених кислот у **воді** зменшується вже у валеріанової кислоти (5-й член гомологічного ряду), у ненасичених – обмежується у кротонової кислоти (2-й член ряду ненасичених кислот); ароматичні, вищі насичені і вищі ненасичені кислоти дуже погано розчиняються у воді. Для рідких кислот є характерними специфічні запахи: ізомасляна кислота має запах згірклої олії (очевидно, тому й назва). Різкий запах відрізняє акрилову, мурашину, ацетатну кислоти. Специфічні запахи застарілого і козячого жиру мають, відповідно, масляна і капронова кислоти.

Таблиця 6.4.1. Номенклатура і фізичні властивості органічних кислот

Монокарбонові насичені кислоти			Моно- і дикарбонові ненасичені кислоти		
Формула / назва IUPAC (тривіальна)	Т. кип., °C	Т. топ., °C	Формула / назва IUPAC (тривіальна)	Т. кип., °C	Т. топ., °C
HCOOH /Метанова (мурашина)	101	8,4	CH₂=CH-COOH /Пропенова (акрилова)	141	12- 13,5
CH₃COOH /Етанова (ацетатна)	118	16,6	CH₂=C(CH₃)-COOH /Метилпропенова (метакрилова)	160,5	16
CH₃CH₂COOH /Пропанова (пропіонова)	141	-21	CH₂=CH-CH₂-COOH /Бут-3-єнова (вінілацетатна)	163	-39
CH₃CH₂CH₂COOH /Бутанова (масляна, бутиратна)	164	-5	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{COOH} \\ \quad \backslash \quad / \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$ <i>транс</i> -Бут-2-єнова /кротонова	184,7	71,7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ /Метил- пропанова (ізомасляна)	154,4	-46	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{COOH} \\ \quad \backslash \quad / \\ \text{H} - \text{C} = \text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$ <i>цис</i> -Бут-2-єнова/ізокротонова	169	15,5
CH₃(CH₂)₃COOH /Пентанова (валеріанова)	186	-34	C₁₇H₃₃COOH <i>цис</i> -Октадец-9-єнова/олеїнова	286	14
CH₃(CH₂)₄COOH /Гексанова (капронова)	205	-3	C₁₇H₃₃COOH <i>транс</i> -Октадец-9-єнова (єлаїдинова)	225 ²	44,2
CH₃(CH₂)₅COOH /Гептанова (єнантова)	223	-8	CH₃CH=CH-CH=CHCOOH <i>транс</i> -, <i>транс</i> -Гекса-2,4- дієнова (сорбінова)	228 (роз.)	134
CH₃(CH₂)₆COOH /Октанова (каприлова)	239	17	C₁₇H₃₁COOH <i>цис-цис</i> -октадека-9,12- дієнова (лінолева)	210 5 мм рт.ст.	-5,2
CH₃(CH₂)₇COOH /Нонанова (пеларгонова)	255	15	C₁₇H₂₉COOH <i>цис-цис</i> -, <i>цис</i> -Октадека- 9,12,15-триєнова (ліноленова)	184	11- 11,3
CH₃(CH₂)₈COOH /Деканова (капринова)	270	32	CH≡C-COOH /Пропінова (пропіолова)	83- 84 ³	18
CH₃(CH₂)₉COOH /Ундеканова (ундецилова)	284	28 – 30,5	CH₃-C≡C-COOH /Бут-2-инова (тетролова)	203	78
CH₃(CH₂)₁₀COOH /Додеканова (лауринова)	299	44	CH₃-(CH₂)₇-C≡C-(CH₂)₇-COOH /Октадец-9-инова (стеаролова)	189 ⁴	48,5
CH₃(CH₂)₁₂COOH /Тетрадеканова (міристинова)	251 ¹	54	<i>цис</i> -HOOC-CH=CH-COOH <i>цис</i> -Бутендіова (малеїнова)	-	130
CH₃(CH₂)₁₄COOH /Гексадеканова (пальмітинова)	300	64	<i>транс</i> -HOOC-CH=CH-COOH <i>транс</i> -Бутендіова (фумарова кислота)	-	286
CH₃(CH₂)₁₆COOH /Октадеканова (стеаринова)	360 (роз.)	69,4	HOOC-C≡C-COOH /Бутиндіова (ацетилендикарбонова)	-	179 роз.

Продовження табл. 6.4.1.					
Дикарбонові насичені кислоти			Карбонові ароматичні кислоти		
1	2	3	1	2	3
HOOC–COOH /Етандіова (оксалатна, щавлева)	-	189,5	C₆H₅–COOH /Бензенкарбонова (бензойна)	249,2	122
HOOC–CH₂–COOH /Пропандіова (малонова)	-	136 роз.	 /орто-Метилбензенкарбонова (орто-толуїлова)	258,5	107
HOOC–(CH₂)₂–COOH /Бутандіова (бурштинова)	-	183	 /мета-Метилбензенкарбонова (мета-толуїлова)	263	111,7
HOOC–(CH₂)₃–COOH /Пентандіова (глутарова)	303	98	 /пара-Метилбензенкарбонова (пара-толуїлова)	274	178
HOOC–(CH₂)₄–COOH /Гександіова (адипінова)	265 ¹	150	C₆H₅–CH₂–COOH /Фенілетанова (фенілацетатна)	266,5	76,9
HOOC–(CH₂)₅–COOH /Гептандіова (пімелінова)	-	105	C₆H₅–CH=CH–COOH /транс-3-Фенілпропенова /цис-3-фенілпропенова (транс-, цис-цинамонова)	300 -	133 68
HOOC–(CH₂)₆–COOH /Октандіова (коркова, суберинова)	279 ¹	144	 /Бензен-1,2-дикарбонова (фталева, або орто-фталева)	-	200 роз.
HOOC–(CH₂)₇–COOH Нонандіова кислота (азелаїнова)	108- 110	106,5	 /Бензен-1,3-дикарбонова (ізофталева)	-	348
HOOC–(CH₂)₈–COOH /Декандіова (себацінова)	294,5 ¹	134,5	 /Бензен-1,4-дикарбонова (терефталева)	-	425; субл. 300

¹ за умов 100 мм рт. ст. ² 10 мм рт. ст. ³ 50 мм рт. ст. ⁴ 1,8 мм рт. ст. (роз. – розкладання).

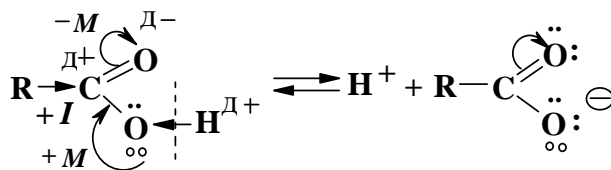
В область 200–250 нм УФ-спектрів потрапляє край смуг насичених кислот з переходом $n \rightarrow \pi^*$, забороненим за симетрією, тому малоінтенсивним. Ароматичні кислоти додатково поглинають в області 250–270 нм – це характеристична смуга фенілу. Проте ІЧ-спектри є дуже інформативними через наявність сильної вузької смуги карбонілу ($1820\text{--}1650\text{ см}^{-1}$), широкої смуги валентних коливань –ОН карбоксильної групи при $3300\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ та смуги деформаційних коливань (δ) ОН-групи при $1400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. Під впливом карбонільної групи положення смуги поглинання подвійного

зв'язку для ненасичених кислот зміщується в область 1640–1600 см^{-1} , а її інтенсивність зростає. Дикарбонові кислоти характеризуються двома смугами поглинання групи >C=O , смуги знаходяться поряд. Для ароматичних кислот, крім $\nu(\text{C=O})$ при 1680 см^{-1} і гіпсохромного зсуву $\delta(\text{OH})$ до 735 см^{-1} спостерігаються смуги скелетних коливань ядра при 1600 і 1500 см^{-1} .

У ПМР-спектрах карбонових кислот сигнал протона карбоксильної групи проявляється у слабкому полі 9,5–12 м. ч.

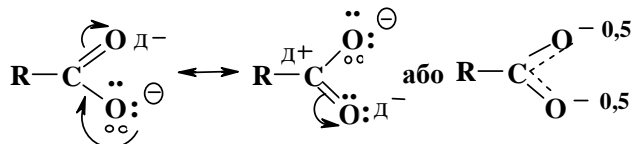
6.4.6. Хімічні властивості

Своєрідність карбоксильної групи, її біфункціональність приводять до ефекту впливу C=O і OH груп одна на одну, що і відрізняє властивості кислот від інших карбонільних сполук. Карбоніл карбоксильної групи проявляє $-I$ та $-M$ -ефекти, гідроксил має $+M$ -ефект, тому p -електрони атома O гідроксилу зміщуються у бік карбонілу, що надає полярний



OH -групі ефект p - π -спряження і сприяє звільненню протона, тобто очевидний прояв типових кислотних властивостей з дисоціацією у водних розчинах на катіон Гідрогену і кислотний залишок – ацилокси-аніон. Карбонові кислоти належать до слабких електролітів.

Одночасно зростання електронної густини на карбонільному атомі C через вплив OH -групи, зменшує його електрофільність. Усі ці прояви на рівні тонкої структури відбиваються на своєрідній будові ацилокси-аніона, а саме – делокалізації електронної густини між атомом C і електронегативними Оксигенами, її рівномірному «розмазуванні» вздовж зв'язків цього фрагмента молекули і відносному вирівнюванні:



За оцінкою можливих напрямків реакційності карбонових кислот можна виділити чотири основні центри хімічної здатності їх молекул:

- 1) O-H -зв'язок і реакції заміщення H внаслідок дисоціації кислоти;
- 2) $\text{>C}^{\oplus}=\text{O}$ -зв'язок і можливість нуклеофільного заміщення за атомом C ;
- 3) C-OH -зв'язок, його розрив в результаті нуклеофільного заміщення за ацильною групою (Nu – нуклеофіл);
- 4) йонізація CH -зв'язків α - C -атома через $-I$ -ефект карбоксилу з утворенням енольних форм;
- 5) вільнорадикальне заміщення H біля α - C -атома.

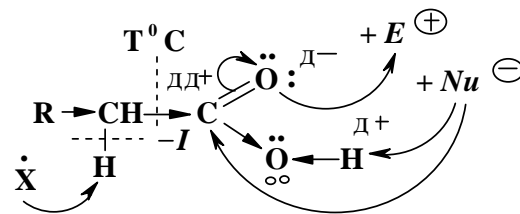


Схема 6.4.1. Напрямки дії електрофілів, нуклеофілів і радикалів на молекулу карбонової кислоти

Крім того, карбонові кислоти здатні відщеплювати CO_2 при нагріванні в реакціях декарбоксилювання, тобто з розривом $\alpha\text{C-C}$ -зв'язку, і за певних умов – відновлюватися і окиснюватися.

I. Реакції з розщепленням О–Н-зв’язку. Заміщення протона в карбонових кислотах відбувається при дії лужних, лужноземельних металів, їх оксидів, амідів, гідридів, NH_3 , реактивів Гриньяра і лугів з утворенням солей. Реакція з лугами є типова реакція кислот з виявленням саме кислотних властивостей, які у них сильніші, ніж у спиртів, оскільки луги не здатні викликати йонізацію спиртів. Кислотні властивості карбонових кислот мають пряму залежність від природи R, що впливає на $-\text{COOH}$ та її здатність до дисоціації. Гідроген біля $-\text{COOH}$ не проявляє електродонорних або електроакцепторних властивостей, тому метанова кислота є найсильнішою в гомологічному ряду насичених кислот.



Введення до неї алкілів – донорів електронів з $+I$, збільшує електронну густину на С карбонілу і лишає його можливості перерозподіляти електронну густину за рахунок ОН-групи, тому шанси звільнення у протона ОН-групи зменшуються, це відбивається на зниженні дисоціації і збільшенні pK_a (порівняйте їх у метанової і етанової кислот, схема 6.4.2). Електроакцепторні замісники ($-I$) ефективно відтягують електронну густину від С карбонілу, збільшуючи його електрофільність, стабілізують стан карбоксилат-аніона і підвищують кислотність. Отже, pK_a зменшується в інтервалі від 3,77 у метанової до 5,05 у півалінової (триметилетанової, відсутня на схемі 6.4.2). Карбонові кислоти слабкіші, ніж мінеральні, але за силою вони перевищують H_2S (pK_a 7) і H_2CO_3 (pK_a 6,35), а хлоровані і флуоровані – поступаються тільки HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 .

Кислота	CH_3COOH	HCOOH	ClCH_2COOH	Cl_2CHCOOH	Cl_3CCOOH	F_3CCOOH	HNO_3
pK_a	4,76	3,77	2,85	1,3	0,66	0	-1,4
З б і л ь ш е н н я к и с л о т н о с т і							

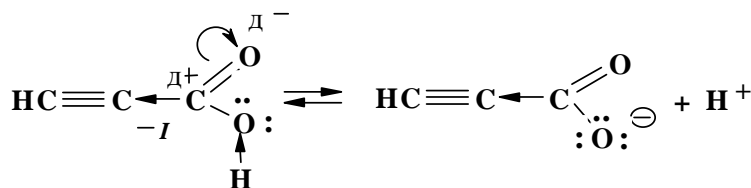
Схема 6.4.2. Ілюстрація сили кислот в залежності від природи і кількості α -замісників

Але вплив електроакцепторного замісника на карбоксил значно зменшується і кислотність знижується, якщо його розташування віддаляється від карбоксилу, але взагалі такий замісник відсутній:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{ClCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	
Бутанова	2-Хлоробутанова	3-Хлоробутанова	4-Хлоробутанова	
pK_a	4,82	2,86	4,05	4,52
← з м е н ш е н н я		К и с л о т н і с т ь		з м е н ш е н н я →

Схема 6.4.3. Вплив на кислотність заміснених кислот віддалення замісника відносно карбоксильної групи

Ненасичені кислоти сильніші в порівнянні з насиченими, що пояснюється сильним негативним $-I$ ефектом ненасичених зв'язків, це посилює електрофільність ацильного Карбону і сприяє звільненню гідроксильного H^+ .



Віддалення подвійного зв'язку від карбоксильної функції зменшує кислотність. До того ж електронегативність атомів С у sp^2 і sp гібридизованих станах є набагато більшою щодо електронегативності С у sp^3 -стані. Збільшення кислотності просліджується у такому ряду:

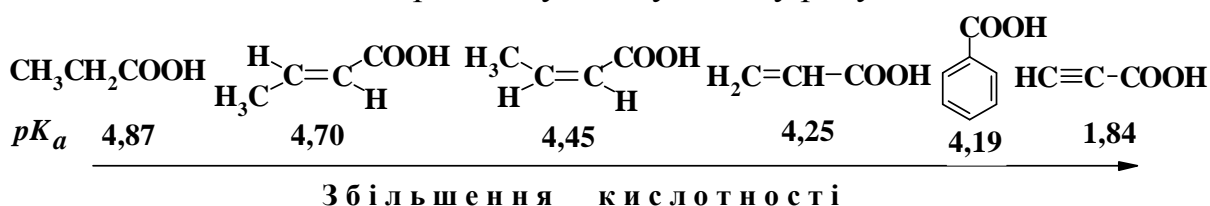
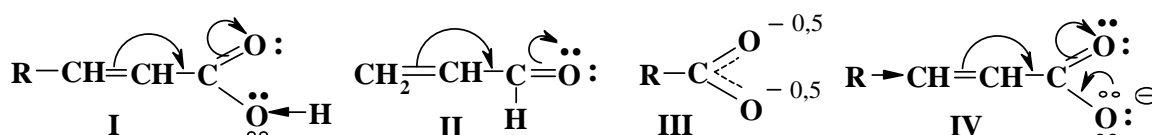


Схема 6.4.4. Вплив ненасиченості на кислотні властивості

Менша стабільність α,β -ненасичених кислот (I) пояснюється «двійчастим» спряженням $>C=O$, $C\equiv C$ і p -електронів ОН-групи, накладення яких один на одного дестабілізує молекулу в порівнянні з «лінійним» спряженням альдегідів і кетонів (II) і порушує резонансну стабілізацію карбоксилат-іона (III) йонізованих насичених кислот до стану (IV), в якому вони мають сильніші кислотні властивості, ніж насичені:



Бензойна кислота поступається за кислотністю тільки пропіновій (схема 6.4.5) і мурашиній (схема 6.4.2), що пояснюється більшою електронегативністю sp -гібридного стану С пропінової кислоти та π - π -спряженням електронів групи $>C=O$ і бензенового ядра бензойної кислоти, що знижує електрофільність атома С карбоксилу і можливість йонізації гідроксильної групи. Введення в бензенове ядро електронодонорних і електроноакцепторних замісників впливає на силу кислот в залежності від їх розташування щодо групи карбоксилу:

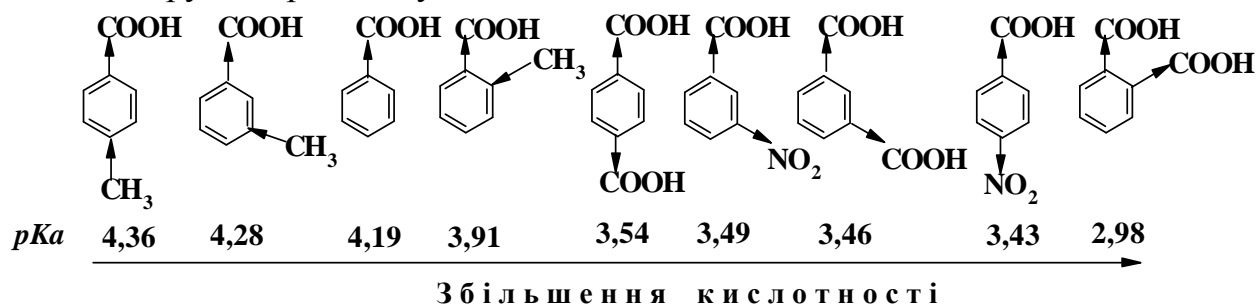
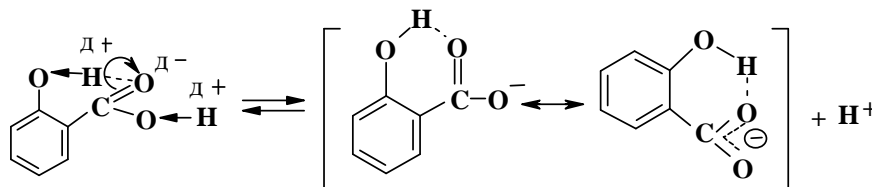


Схема 6.4.5. Вплив розташування замісника на кислотність ароматичних кислот

Порівняння величин pK_a заміщених **ароматичних кислот** замісниками різної природи відносно pK_a бензойної кислоти приводить до таких висновків: • Електронодонорні замісники в *пара*- та *мета*-положеннях зменшують силу кислоти.

•• Електроноакцепторні замісники в усіх положеннях збільшують кислотність.

••• Будь-які замісники в *орто*-положенні підвищують силу кислоти; це аномальне явище відносно електронодонорних замісників має назву **орто-ефекту**. Цікава суперечність легко пояснюється просторовим зближенням замісників і виникненням внутрішньомолекулярного водневого зв'язку $-\text{OH}\cdots\text{O}$, який провокує зростання електрофільності ацильного Карбону і, як наслідок, сприяє посиленню кислотної дисоціації:

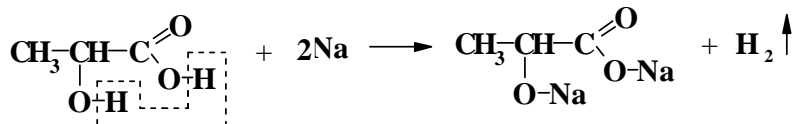


•••• Дикарбонові ароматичні кислоти сильніші, ніж монокарбонові ароматичні кислоти, завдяки електроноакцепторності карбоксильної групи.

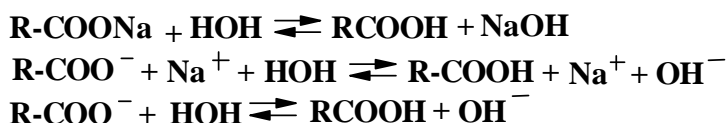
Біфункціональні гідроксикислоти, завдяки $-I$ -впливу OH -групи, є сильнішими, ніж їх відповідні аналоги серед моно- і дикарбонових кислот:

Кислота монокарбонова	pK_a	Кислота дикарбонова	pK_a
Етанова CH_3COOH	4,76	Бурштинова $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	4,13
Гліколева $\text{HO}-\text{CH}_2\text{COOH}$	3,8	Винна $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	2,89

Взаємодія з металевим натрієм, його гідридом або амідом у гідроксикислот відбувається за двома OH -групами:



Солі карбонових кислот гідролізуються у водних розчинах з лужною реакцією, $\text{pH} > 7$:



2. Реакції з розщепленням $\text{C}-\text{OH}$ -зв'язку.

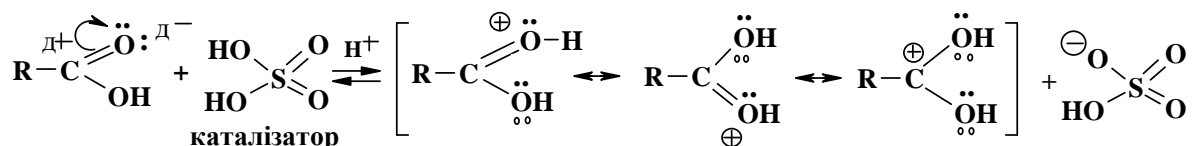
2а. Реакція естерифікації. Розщеплення зв'язку між C і гідроксильною групою у кислот в реакціях естерифікації доведено методом мічених атомів. Вплив на швидкість реакції будови кислот і спиртів вивчено М.О. Меншуткіним (тривалість досліджень 1877–1897 рр.). Введення електронодонорних замісників до α - C -атома кислот знижує дефіцит електронної густини на ацильному C , що відбивається на міцності зв'язку $\text{C}-\text{O}$, тому швидкість естерифікації зменшується.

У випадку вторинних і третинних спиртів – учасників естерифікації, їх кислотність також знижується в порівнянні з первинними – через $+I$ -ефект. Реакція оборотна, зсуву рівноваги здобувають за умов кисло-

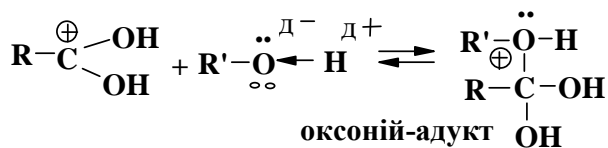
го каталізу, зазвичай застосуванням H_2SO_4 конц.. За умов протонування сильних кислот проявляється така властивість карбонових кислот, як **основність**, тобто здатність до приєднання протона і утворення протонованої молекули. Такий ефект збільшує і електрофільність ацильного С, і активність кислоти, карбокатион вступає в реакцію з алкокси-нуклеофілом – спиртовою компонентою $\text{R}-\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$.

Реакції притаманний наступний механізм:

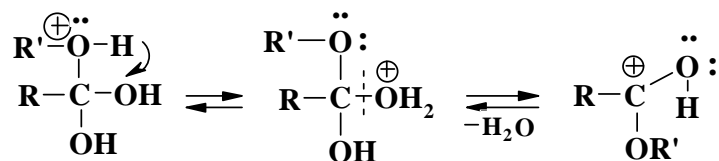
Стадія 1. Утворення йона гідроксонію – діючого карбокатиона:



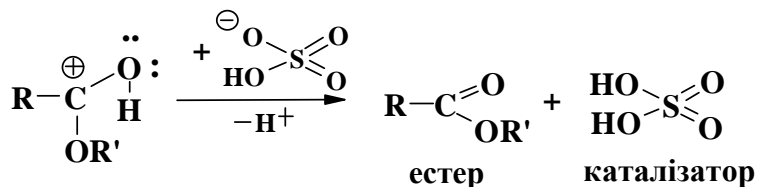
Стадія 2. Нуклеофільна атака спирту та його приєднання з утворенням оксонієвого адукту:



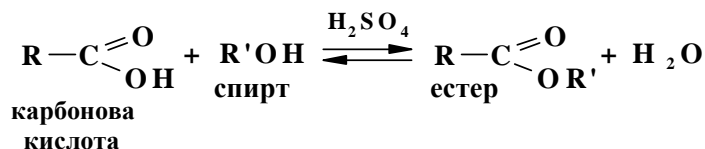
Стадія 3. Ізомеризація оксонієвого адукту з відщепленням молекули води:



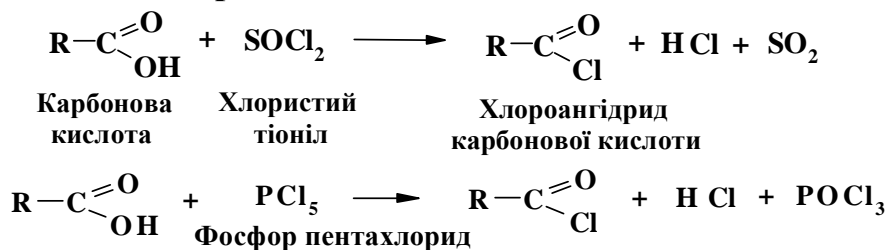
Стадія 4. Депротонізація карбокатиона з утворенням естеру і регенерацією H_2SO_4 :



Загальне рівняння реакції має вигляд:

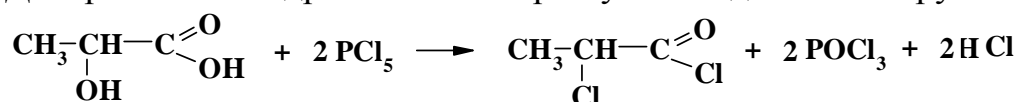


26. Реакція з неорганічними галогенідами SOCl_2 , PCl_3 , PBr_3 і PCl_5 :

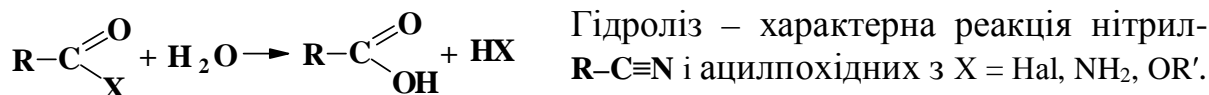
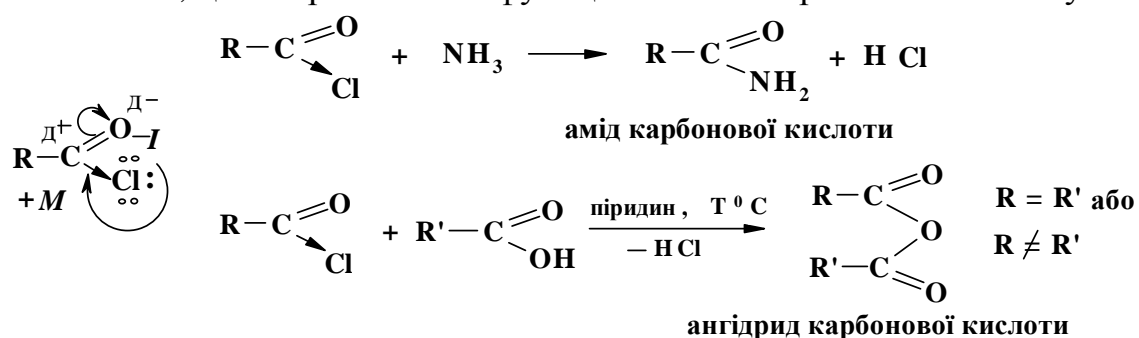


Продуктами реакції є галогеноангідриди – високореакційні органічні речовини, які зазвичай використовують для ацилювання.

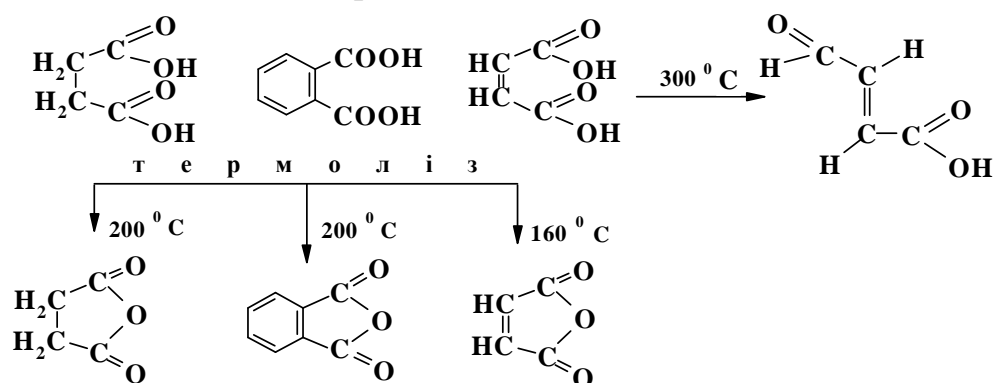
Дикарбонові та гідроксикислоти реагують за двома OH -групами:



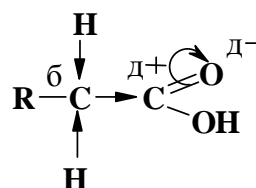
3. Нуклеофільне заміщення за ацильним Карбоном. Галогеноангідриди карбонових кислот (ацилгалогеніди) є відмінними ацилюючими агентами з підвищеною ацилактивністю через високу електрофільність ацильного Карбону. Вони забезпечують швидкісне протікання ацилювання нуклеофілів з одержанням в результаті нуклеофільного заміщення (S_N) цінних похідних карбонових кислот – амідів, естерів, ангідридів, кислот, в яких присутній ацил. До речі, нітрили зі загальною формулою $R-C\equiv N$ також відносять до похідних карбонових кислот, однак *ацил* у них відсутній. І навпаки: кетони містять карбоніл, але не належать до похідних карбонових кислот, це – окремий клас функціональних карбонільних сполук.



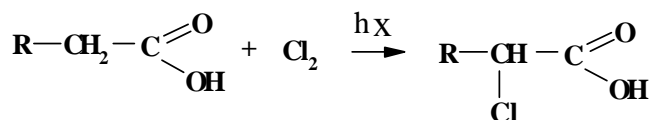
На відміну від монокарбонових кислот, де в реакції утворення ангідридів беруть участь дві молекули кислоти, в синтезі ангідридів дикарбонових насичених, ароматичних і ненасичених кислот приймає участь тільки одна молекула кислоти, напр., одержання ангідридів бурштинової, фталевої або малеїнової кислот термічним способом:



4. Реакції з розщепленням α -C–H-зв'язку. Підвищена рухливість атома Гідрогену біля α -C-атома пояснюється $-I$ -ефектом карбонілу і необхідністю сусіднього найближчого до ацильного Карбону, а саме, α -C-атома компенсувати відтік електронної густини від себе за рахунок її зсуву від атомів Гідрогену, по відношенню до яких C є більш електронегативним. Ефект такого роду – можливого відщеплення протона, називається **CН-кислотністю**.

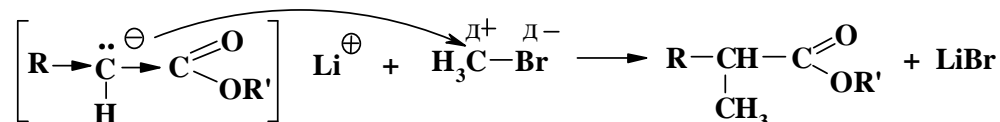


За умов освітлення реакція з галогенами проходить за типом радикального заміщення S_R і добре ілюструє СН-кислотність:

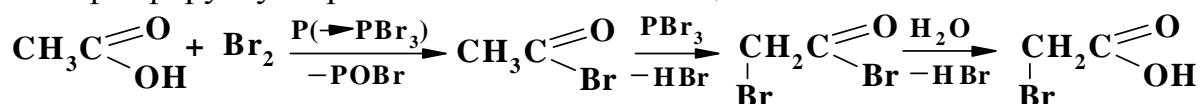


Активування молекули вуглеводню карбоксильною функцією полегшує реакцію радикального заміщення в порівнянні з алканами.

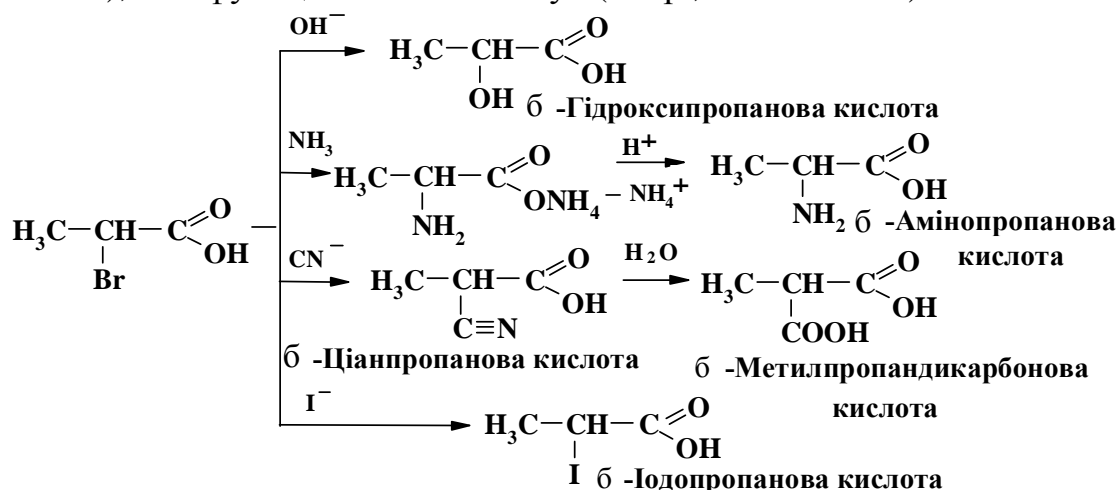
З алкілгалогенідами реакція заміщення похідних карбонових кислот, напр., естерів, відбувається за S_N -механізмом за умов присутності сильних основ, що здатні здійснювати повну йонізацію субстрату за α -С-атомом:



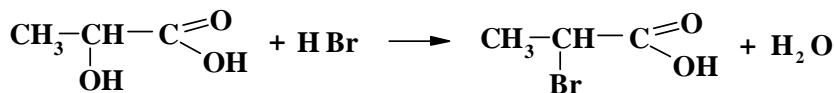
До цього типу відноситься іменна реакція Гелля-Фольгарда-Зелінського – бромовання (хлорування) карбонових кислот в присутності червоного фосфору з утворенням α -галогенозаміщених кислот:



α -Галогенозаміщені кислоти являють собою дуже вигідний субстрат для атаки різноманітними нуклеофільними агентами ($\ddot{N}H_3$, CN^- , Hal^- , OH^-), що приводить до утворення каскаду нових кислот (дикарбонових і гідроксикислот), поліфункціональних сполук (напр., амінокислот) і т. ін.



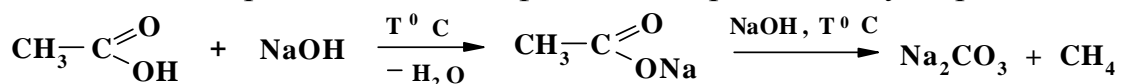
5. На відміну від карбонових кислот α -гідроксикислоти реагують з галогеноводневими кислотами з розривом α С–ОН-зв'язку:



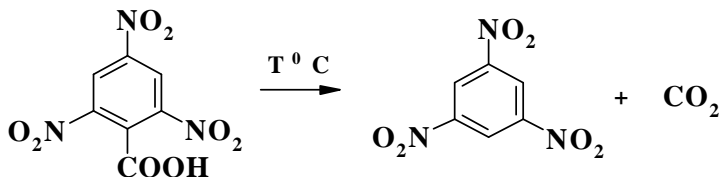
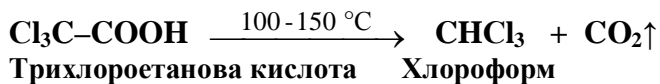
6. Реакції з розщепленням С–С-зв'язку.

6а. Декарбоксилювання кислот – реакція відщеплення молекули карбон(IV) оксиду. Нижчі карбонові кислоти дуже стійкі до нагрівання, тому їх декарбоксилювання полегшується у вигляді солей (див. 6.4.6.6б). Безпосереднє відщеплення CO_2 від кислот здійснюється за **реакцією Дюма**

сплавленням з твердим NaOH, але фактично через стадію утворення солі:

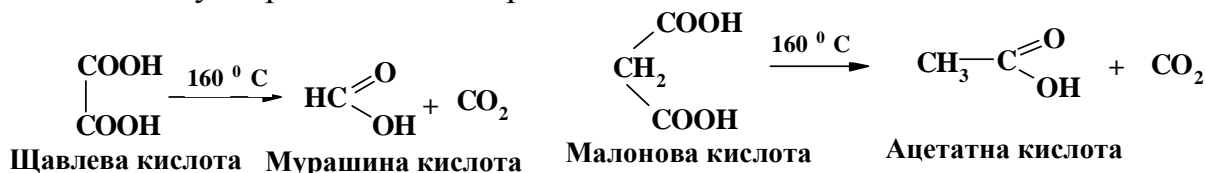


Каталізатори, що містять мідь, дозволяють провести декарбоксилювання ароматичних і аліфатичних кислот: $\text{R}-\text{COOH} \xrightarrow{\text{T}^\circ \text{C, Cu}} \text{RH} + \text{CO}_2\uparrow$
Декарбоксилювання полегшується у кислот з електроноакцепторними замісниками, напр., трихлороетанова кислота втрачає CO_2 при 100–150 °С.

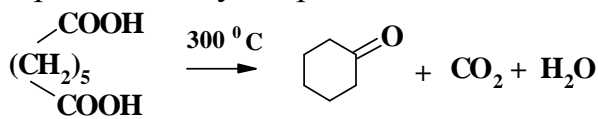


Заміщені ароматичні кислоти здатні декарбоксилюватися при температурі 140 °С:

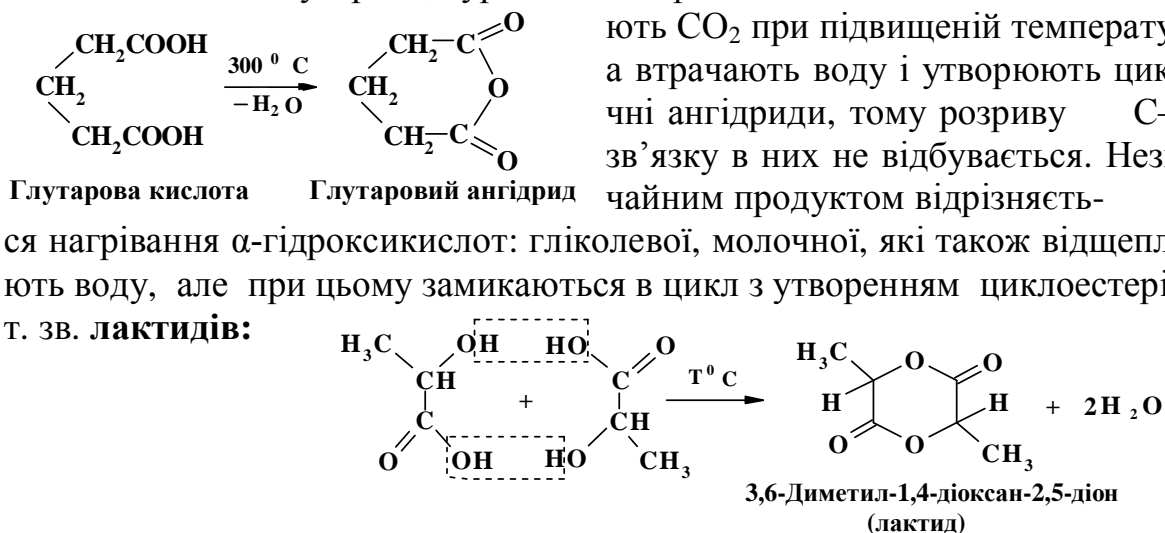
Дикарбонові кислоти декарбоксилуються по-різному, напр., щавлева та маленова вимагають нагрівання до 160 °С і утворюють монокарбонові кислоти:



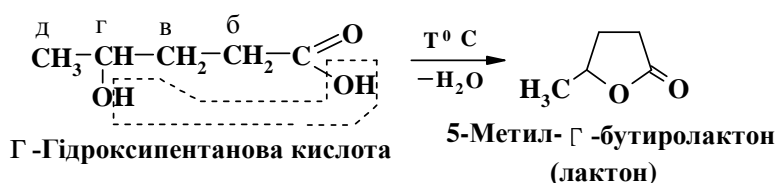
Адипінова і пімелінова кислоти при сильному нагріванні одночасно втрачають CO_2 і H_2O з утворенням циклічних кетонів, розмір циклів яких залежить від довжини ланцюга кислоти:



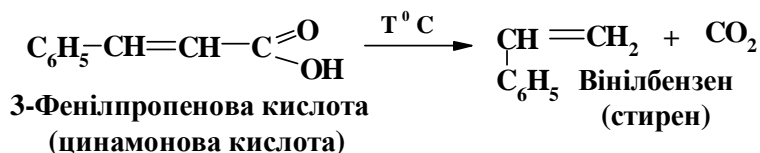
Винятки: глутарова, бурштинова і фталева кислоти **не** відщеплюють CO_2 при підвищеній температурі, а втрачають воду і утворюють циклічні ангідриди, тому розриву С–С зв'язку в них не відбувається. Незвичайним продуктом відрізняється нагрівання α -гідроксикислот: гліколевої, молочної, які також відщеплюють воду, але при цьому замикаються в цикл з утворенням циклоестерів, т. зв. **лактидів**:



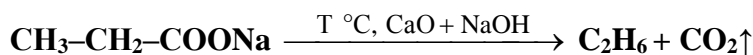
Дегідратація γ - і δ -гідроксикислот приводить до лактонів – внутрішніх естерів:



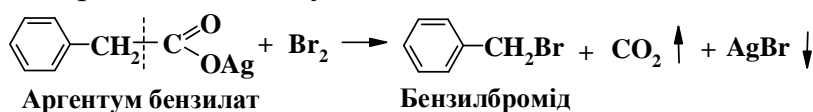
Нагрівання ненасичених ароматичних карбонових кислот призводить до їх декарбоксилювання:



6б. Декарбоксилювання солей карбонових кислот відбувається при нагріванні в присутності натронного вапна – суміші NaOH і CaO:



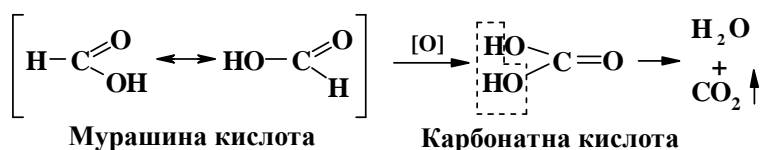
6в. Реакція Бородин-Хунсдіккера – це також процес декарбоксилювання солей, але за інших умов і з утворенням галогеналканів. Хоча реакція в англійській літературі носить ім'я німецького хіміка, її вперше (1861 р.) здійснив російський хімік і композитор О.П. Бородин. Г. Хунсдіккер вивчив її механізм у 1945 р. Реакція відбувається дією Br₂ або I₂ на солі неактивних металів – Ag або Hg, карбонових кислот всіх типів:



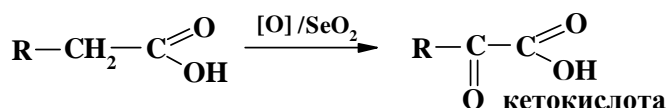
В процесі реакції спочатку утворюється гіпобромідне похідне R-C(=O)OBr: R-COOAg + Br₂ → R-COOBr + AgBr, яке через нестійкість розкладається на радикали карбоксилату і брому: R-COOBr → R-CO· + ·Br, далі відбувається безпосередньо стадія декарбоксилювання з утворенням відповідного радикала: R-CO· → R· + CO₂, який через рекомбінацію з радикалом брому й утворює продукт реакції: R· + ·Br → RBr (R = Alk, Ph, Bz).

7. Реакції окиснення та відновлення – обидва процеси монокарбонових насичених ациклічних кислот ідуть дуже важко, єдина мурашина кислота через її двоїсту природу, що робить її й альдегідом теж, має властивості відновника і легко окиснюється різними окисниками. Дія аміачного розчину Ag₂O на мурашину кислоту приводить до відомої реакції «срібного дзеркала», саме через її двоїсту природу як кислоти, так і альдегіду.

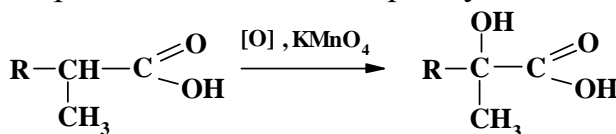
Дією кисню вона окиснюється до карбонатної кислоти, яка через нестійкість розкладається:



Інші насичені кислоти окиснюються до кетокислот:



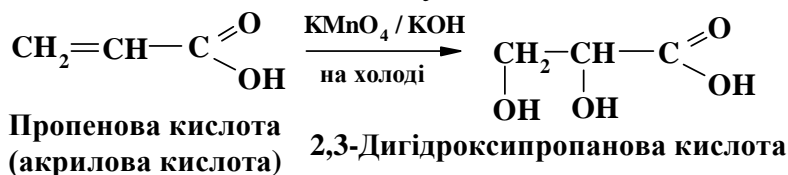
Карбонові кислоти із третинним атомом Карбону в C-C-ланцюзі в результаті окиснення перетворюються на гідрокси-кислоти:



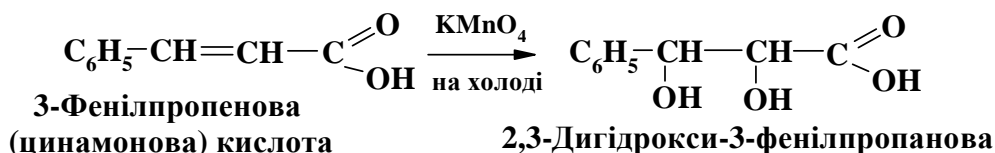
2-Гідрокси-2-метилкарбонова кислота

Ненасичені кислоти окиснюються набагато легше, ніж насичені, а умови процесу впливають на природу продукту реакції. За м'яких умов на

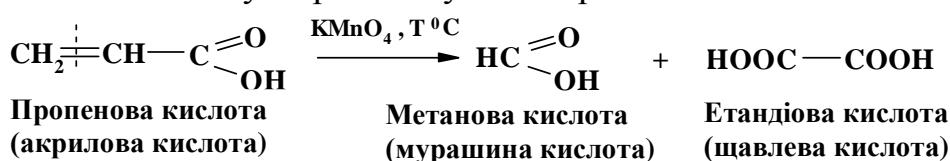
холоді окиснення під дією KMnO_4 відбувається за типом 1,2-приєднання:



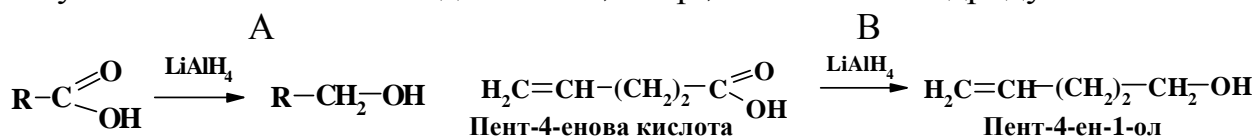
Ароматичні ненасичені кислоти окиснюються подібним чином:



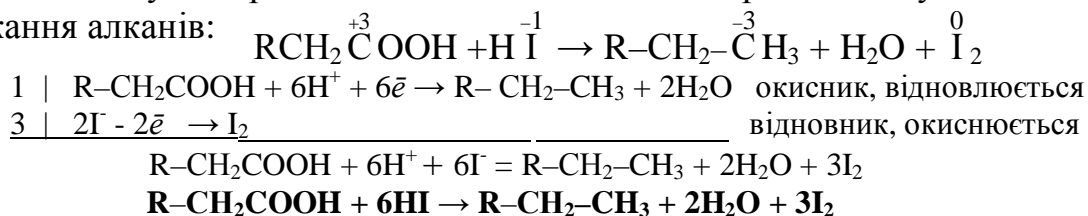
Жорсткі умови реакції окиснення призводять до розриву $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку ненасичених кислот і утворенню суміші карбонових кислот:



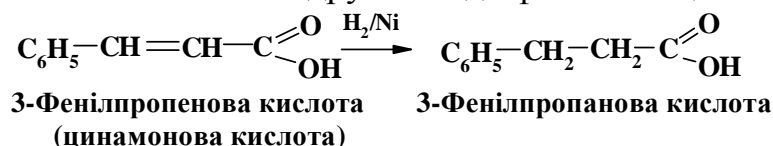
Відновлення насичених (А) і ненасичених (В) карбонових кислот до первинних спиртів відбувається при зниженому тискові або через використання найсильніших відновників, напр., літій алюмогідриду:



У випадку використання як відновника HI процес відбувається до одержання алканів:



Відновлення ароматичних ненасичених кислот воднем за умов гетерогенного каталізу відбувається як звичайне гідрування до фенілзаміщених насичених кислот, напр., на прикладі цинамонової кислоти:



8. Реакції приєднання ненасичених карбонових кислот.

Крім усіх типових реакцій, властивих карбоновим кислотам і переліченим вище, ненасичені кислоти вступають в реакції приєднання за подвійним зв'язком. Приєднання галогенів приводить до дигалогенозаміщених кислот, водню – до насичених кислот. Розташування подвійного або потрійного зв'язку між α - і β -атомами Карбону у ланцюзі відносно карбоксильної групи створює найсильніший взаємний вплив карбоксильної групи і ненасиченого зв'язку. Ефект пояснюється спряженням π -електронів ненасиченого зв'язку і π -електронів $\text{C}=\text{O}$ -зв'язку і відбивається особливостями

реакцій приєднання несиметричних молекул таких речовин, як галогеноводні, вода та ін., механізм яких суперечить правилу Марковникова:



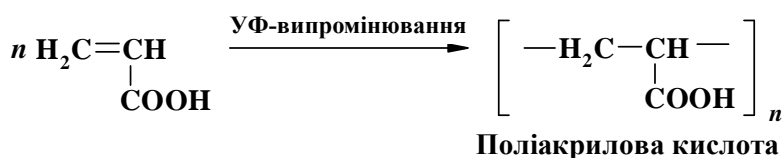
Пропенова кислота (акрилова)

3-Бромпропанова кислота

Інтермедіатом реакції є ендіол, який через нестійкість перегрупується у кінцевий продукт.

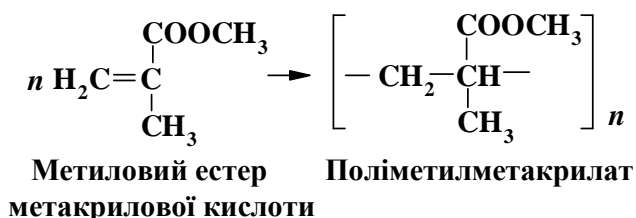
Окремий випадок реакції приєднання – **полімеризація** ненасичених кислот і деяких їх похідних (естерів, амідів).

Полімеризацією акрилової кислоти одержують поліакрилову кислоту:



Поліакрилова кислота

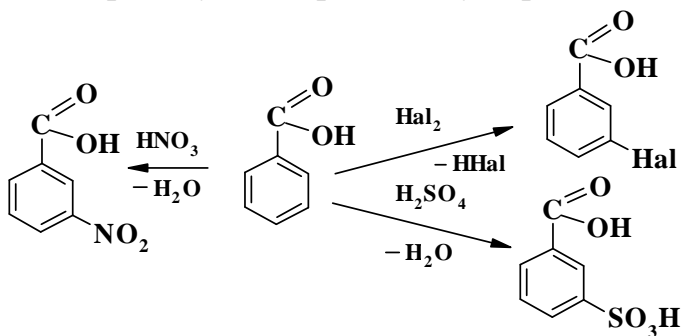
Корисний пластичний матеріал – поліметилметакрилат, відомий як «органічне скло», одержують методом радикальної полімеризації метилметакрилату:



Метилловий естер метакрилової кислоти

Поліметилметакрилат

9. Реакції електрофільного заміщення в бензеновому ядрі ароматичних карбонових кислот. Ароматичні карбонові кислоти, в яких карбоксильна група безпосередньо зв'язана з бензеновим ядром або знаходиться в його бічному ланцюзі, виявляють типові властивості кислот за карбоксильною групою з утворенням солей (бензоатів у випадку бензойної кислоти), естерів (алкіл- або арилбензоатів), ангідридів, амідів, галогеноангідридів. Карбоксильна група як замісник II роду посилює реакційну здатність ядра в реакціях з нуклеофілами і орієнтує їх переважно у *пара*-положення, оскільки стеричні причини знижують можливість *орто*-заміщення. Орієнтація замісника-електрофіла (галогенування, нітрування, сульфонування) відбувається в *мета*-положення бензойної кислоти щодо карбоксилу:



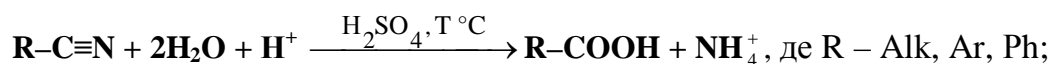
6.4.7. Методи одержання

1. Гідроліз похідних карбонових кислот:

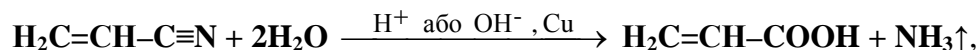
а) естерів в умовах нагрівання і переважно лужного гідролізу:



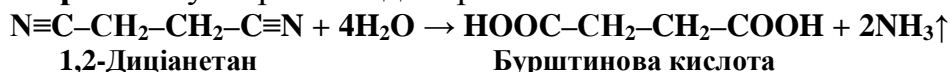
б) **нітрилів** за умов кип'ятіння і кислого гідролізу:



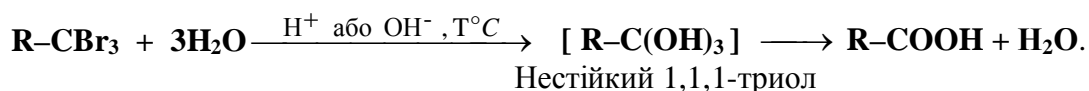
в) **акрилонітрилу** за умов кислого або лужного гідролізу з утворенням ненасиченої акрилової кислоти і відщепленням молекули амоніаку:



г) **динітрилів** з утворенням дикарбонових кислот:



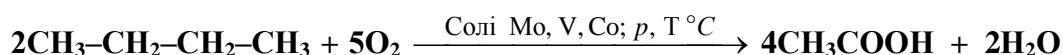
д) **тригалогенопохідних** (атоми галогену розташовуються біля одного атома С, R = Alk, Ph; термічні умови реакції, каталізатори гідролізу):



е) важливим методом одержання монокарбонових вищих насичених і ненасичених кислот є **лужний гідроліз жирів** (див. 8.7.3).

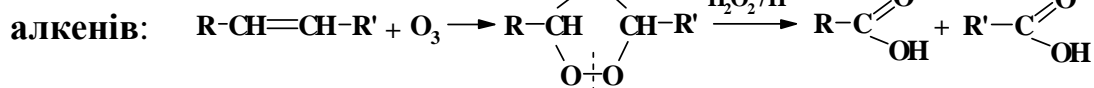
2. Окиснення вуглеводнів, спиртів, альдегідів, кетонів, аренів:

а) **промислове каталітичне окиснення алканів** молекулярним киснем за умов зниженого тиску і при нагріванні до 150 °С:

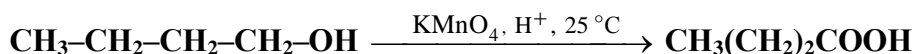


Цей спосіб застосовують для одержання не тільки ацетатної кислоти, але й для синтезу т. зв. синтетичних жирних кислот (СЖК), головним чином, вищих, з вмістом атомів С > 11.

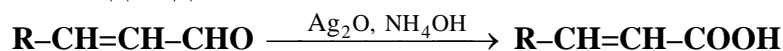
б) **озоноліз**



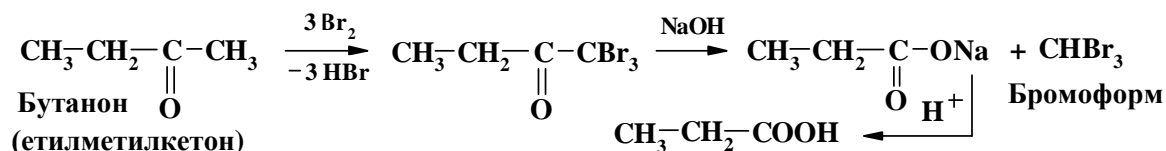
в) **перманганатне окиснення спиртів** у кислому середовищі:



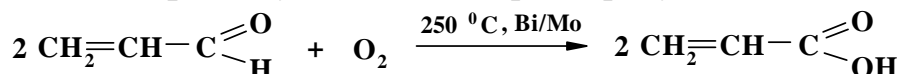
г) **окиснення альдегідів:**



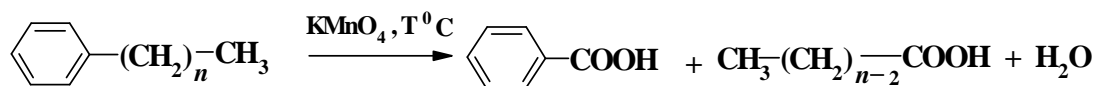
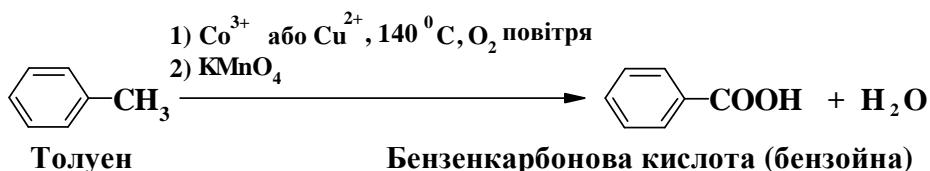
д) **окиснення метилкетонів** галогенами (галоформна реакція):



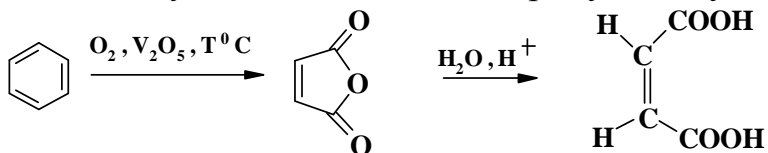
е) **окиснення акролеїну** киснем повітря в присутності каталізаторів:



є) **каталітичне окиснення аренів** – гомологів бензену, киснем повітря або сильними окисниками KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 незалежно від довжини бічного ланцюга відбувається до бензойної кислоти. У випадку толуену одержують тільки цільовий продукт, в інших – суміш кислот:

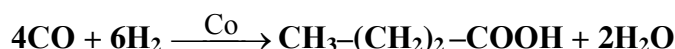
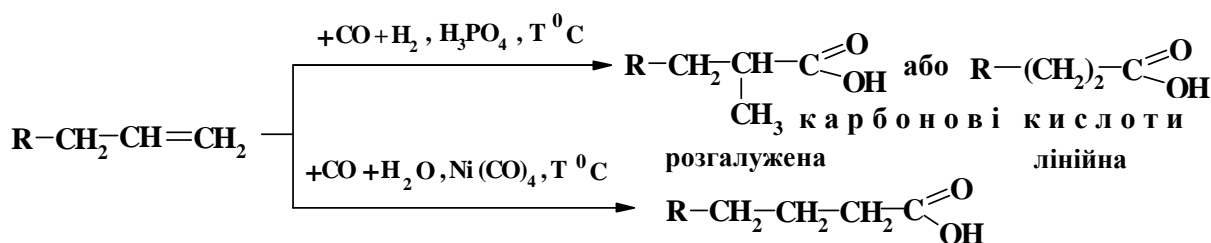


Каталітичне окиснення бензену до малеїнового ангідриду з наступним гідролізом є маршрутом одержання ненасиченої дикарбонової кислоти:

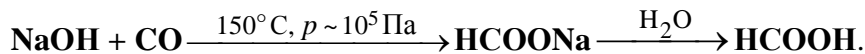


Малеїновий ангідрид Малеїнова кислота

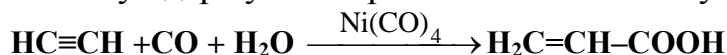
3. Карбонілювання, або оксосинтез дозволяє одержати кислоти з алкенів, спиртів, естерів, етерів, безпосередньо, із CO і H₂ за різних умов:



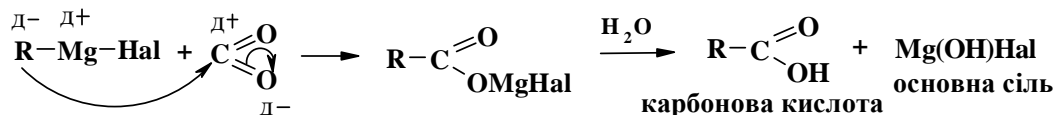
Нагрівання і підвищений тиск, дозволяють карбонілювати лути з утворенням мурашиної кислоти:



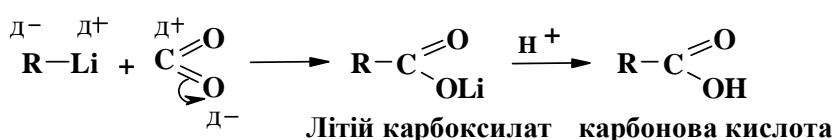
Акрилову кислоту одержують карбонілюванням етину:



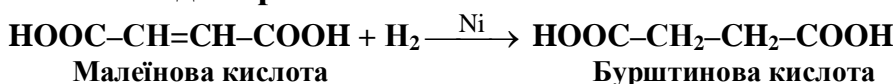
4. Метод з використанням металоорганічних сполук або реактивів Гриньяра дозволяє одержувати кислоти карбонілюванням CO₂/сухий лід. Довжина ланцюга кислот залежить від природи алкілу, сполученого з металом в металоорганічних сполуках і в реактивах Гриньяра, в останніх позитивний заряд зосереджується на Mg, вуглеводнева складова є нуклеофілом.



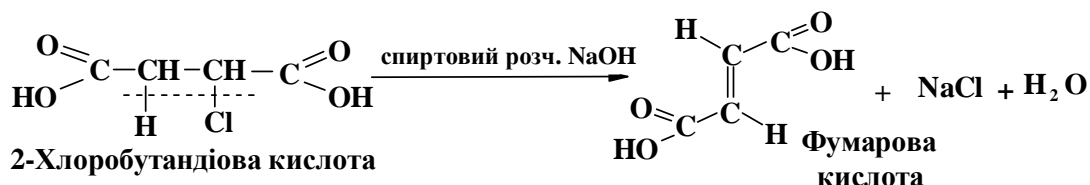
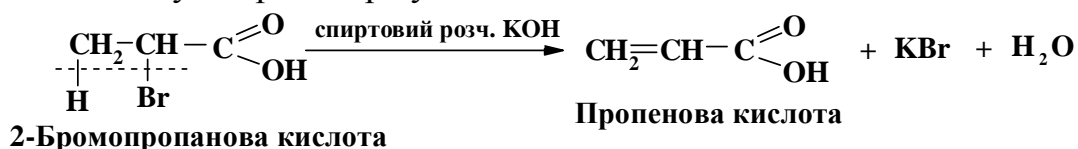
Найефективнішими серед металоорганічних сполук є літієві сполуки:



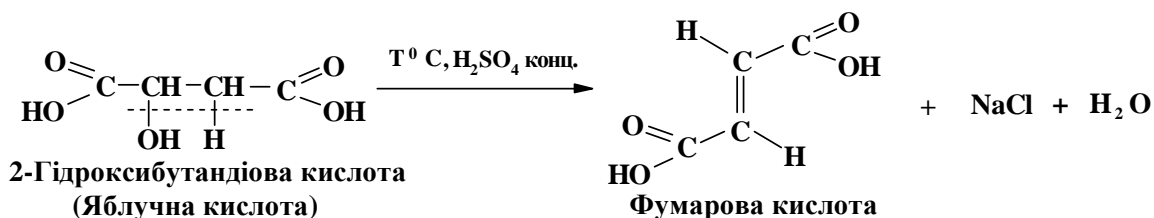
5. Гідрування ненасичених дикарбонових кислот дозволяє одержувати насичені дикарбонові кислоти:



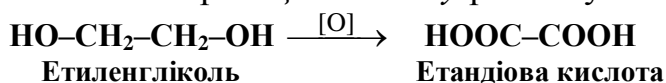
6. Дегідрогалогенуванням насичених моно- або дикарбонових кислот дією KOH у спирті одержують відповідні ненасичені кислоти:



7. Дегідратація: а) відщеплення H₂O від біфункціональних гідроксикислот приводить до ненасичених моно- або дикарбонових кислот; термічні умови сполучають з використанням водопоглинача – конц. H₂SO₄:



б) дегідратація гліколей при окисненні з утворенням насичених дикарбонових кислот можлива при *віцинальному* розташуванні OH-груп:



6.4.8. Екологічна небезпека карбонових кислот для довкілля

Багато карбонових кислот застосовують у виробництві естерів, ліків, барвників, духмяних речовин, пестицидів різного напрямку дії, консервантів, метаналю, для обробки шкір (ацетатна, мурашина, бензойна, хлороацетатна, молочна та ін.). Полімерна промисловість, обробка текстилю, виробництво штучних волокон (ацетатний шовк, поліефірні волокна: лавсан, капрон, найлон), пластифікаторів, алкідних смол застосовують такі органічні кислоти, як акрилова, ацетатна, адипінова, фталева, терефталева, бурштинова, молочна. Виробництво синтетичних жирів, мастил, харчових добавок, напоїв, фруктових есенцій використовує вищі жирні кислоти, винну, молочну, лимонну, яблучну та ін. Вищі карбонові кислоти є складовими **детергентів** – миючих засобів (рідкі мила, шампуні, синтетичні пральні порошки, емульсії). Неможливо уявити собі органічний синтез без участі представників класу карбонових кислот (трифлуороацетатна, маленова, кротонова); деякі кислоти застосовують для аналітичних цілей (щавлева).

Саме через промислову складову багатьох напрямків, карбонові кислоти попадають до біосфери. Оскільки викиди їх до ґрунтів є обмеженими, а через високі т. кип. проникнення до атмосферного повітря є малоімовірним, то значною мірою від токсичної дії кислот страждає гідросфера, якість поверхневих вод та її мешканці – гідробіоти. Стічні води,

забруднені добре розчинними детергентами, кислотами та їхніми похідними, потрапляють до природних водойм і, з одного боку, самі чинять негативну дію, а з іншого боку, знижуючи рН води, переводять до розчиненого стану важкі метали, утворюють комплекси з канцерогенними сполуками, що ще більше погіршує екологічний стан водойм і відбивається на акумулюючій здатності гідробіонтів.

Також слід враховувати, що органічні кислоти виникають у прісних і морських водах внаслідок внутрішніх гідрохімічних процесів, які пов'язані з життєдіяльністю водоростей, планктону, ціанобактерій, мікроорганізмів різних родин, риб і тварин. Природне утворення карбонових кислот виникає в результаті • фізіологічних процесів живих рослинних і тваринних клітин і виділень організмів; • відмирання гідробіонтів; • біохімічних взаємодій організмів різних царств, напр., коралових поліпів і динофлагелатів, водоростей і бактерій, вищих рослин і бульбочкових бактерій або актиноміцетів і грибів; • процесів катаболізму – ферментативного розкладання природних полімерів – білків, полісахаридів або складних ліпідів. Таким чином, одним з поширених компонентів природних вод серед органічних речовин є саме органічні карбонові та гумусові кислоти.

Лактони нижчих гідроксикарбонових кислот небезпечні для довкілля через сильні лакриматорні властивості.

Небезпечними для довкілля є такі поширені кислоти.

Акрилова кислота дратує слизові оболонки очей, кородує метали, поріг її дії 0,04 мг/дм³; ГДК_В 5 мг/м³.

Ацетатна кислота (льодяна або з $\omega > 30\%$) також має дратівні властивості, небезпечна для верхніх дихальних шляхів, викликає кон'юнктивіт очей, шкірні опіки, концентровані розчини CH_3COOH є смертельними при попаданні всередину організмів. ГДК_П 0,005 мг/дм³; ГДК_В 1,0 мг/дм³.

Бензойна кислота не відноситься до токсичних сполук, однак вдихання її аерозолі викликає кашель, нудоту, нежить; її вміст у поверхневих водах визначається концентрацією у скидних водах і швидкістю біохімічного розкладання; до негативних наслідків її потрапляння до водойм належить зміна кисневого режиму та зменшення рН води; ГДК_В 0,6 мг/дм³.

Мурашина кислота у природних водах має як природне, так й антропогенне джерело (викиди виробництва метанолу та феноло-формальдегідних пластмас на його основі). Самоочищення водойм здійснюється через біохімічну трансформацію. ГДК_В 3,5 мг/дм³. У незабруднених водоймах вміст HCOOH становить 0–830 мкг/дм³, у ґрунтових водах – 235 мкг/дм³. Сезонні зміни забруднення пов'язані з інтенсивністю її біорозкладання.

Пропанова кислота погіршує такі органолептичні властивості води, як смак і запах, впливає на кисневий режим, зменшує БПК через процеси біохімічного окиснення. Її джерелом є скидні води хімічних заводів, а також природний процес анаеробного пропіоновокислого бродіння під дією пропіонових бактерій кількох родів, продуктом якого є відповідна кислота.

Субстратами для такого роду перетворень є лактати і моносахариди (глюкоза). ГДК_В 0,005 мг/дм³.

Молочна кислота в природі утворюється з глюкози в результаті молочнокислого бродіння під дією молочнокислих бактерій, які ферментативно перетворюють її до лактатів, етанолу і СО₂ або до лактату і ацетату в залежності від виду бактерій. У воді молочна кислота знаходиться як у молекулярному, так і в йонному стані ($pK_a = 3,5$). Її вміст у водах коливається в залежності від пори року, що пояснюється інтенсивністю біохімічних процесів перетворення та розкладання органіки у воді. Вміст молочної кислоти від 0,1 до 0,4 мкг-екв/дм³. ГДК_В 0,9 мг/дм³.

Бутанова, або масляна кислота теж є кінцевим продуктом природного бродіння, це т. зв. маслянокисле бродіння – анаеробний процес перетворення цукристих речовин під дією бактерій роду *Clostridium*. Лімітуюча ознака шкідливості – загальносанітарна, ГДК_В 0,7 мг/дм³.

Кротонова кислота у вигляді естерів, похідних алкіланілідів і амідів – кристалічних речовин, використовується як фунгіцид, інсектицид і акарицид (каратан), які можуть забруднювати ґрунт і водойми.

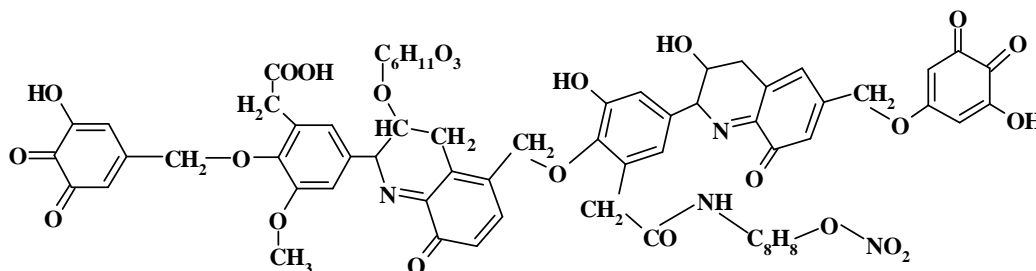
Ймовірними шляхами попадання *адипінової кислоти* до навколишнього середовища – це викидні автомобільні гази (оскільки такий естер, як етиладипінат, додається до бензину для підвищення октанового числа), харчова промисловість (харчова добавка до безалкогольних напоїв) і виробництво ВМС (як сировина для синтезу полігексаметиленадипінамідів).

До отруйних кислот відноситься *щавлева*, також токсичним є її хлороангідрид. ГДК в повітрі деяких поширених кислот наведено у табл. 6.4.2.

Таблиця 6.4.2. Гранично-допустимі концентрації карбонових кислот

Капронова	Малеїнова	Трифлуороацетатна	Хлороацетатна	Щавлева
5 мг/м ³	0,2 мг/м ³	2 мг/м ³	1,9 мг/м ³	1 мг/м ³

В поверхневих водах планети значна частина органічної речовини міститься у вигляді гумусових кислот – стабільної біохімічної субстанції, продукту гуміфікації, що містить групу речовин, які утворюються в ґрунті з відмерлих рослинних і тваринних організмів, являють собою гетерогенні високомолекулярні природні сполуки. Назва належить суміші гумінових і фульвокислот. Структуру складових **гумусових кислот** точно не встановлено, а передбачувана будова гумінових кислот має наступний вигляд:



Гумусові кислоти знаходяться у частково розчиненому стані, колоїдному й у вигляді зависей. Молярна маса гумінових кислот від 500 до $2 \cdot 10^5$,

вони містять залишки ароматичних і амінокислот, фенолів, що дозволяє їм утворювати металокомплекси, брати участь у міграції біологічно важливих мікроелементів.

Фульвокислоти уявляють собою сполуки складної будови за типом гідроксикислот і кращої розчинності, тому їхня концентрація у природних водах вище майже у 10 разів, ніж гумінових кислот. Вони мають більш сильні кислотні властивості і менший відносний вміст Карбону.

Розкладання гумусових кислот, які попадають у води з ґрунтом, торфом, або дощовими опадами, що їх вимивають з поверхні, є джерелом необхідних продуктів для водних організмів і органомінеральних сполук для споживання водоростями і водними рослинами, тобто їх вміст тримає в собі корисну функцію, а діапазон концентрацій становить 10–100 мкг С/дм³. Але підвищення концентрації гумусових кислот має й оборотний негативний бік: значно погіршуються органолептичні властивості: колір води стає характерно бурим, запах – неприємним, смакові відчуття зі специфічним землистим присмаком. Крім того, зменшення розчинного О₂ у водах через втрати на окиснення гумінових кислот і розкладання вітамінів під їх дією пригнічують рослинний і тваринний світ водойм. До того ж, слід враховувати вплив на фазові та йонні рівноваги, стан карбонатної системи води, зменшення поживних форм мікроелементів, через комплексоутворення.

Отже, контроль вмісту гумусових кислот, а також гуматів і фульватів – їх малодисоційованих солей, є важливим ступенем визначення якості природних вод та ступеня їх забруднення

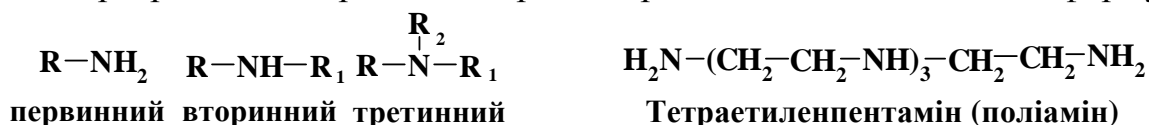
7. НІТРОГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ

Органічні сполуки з угрупованнями в молекулі, що містять Нітроген, є дуже поширеними в природі: це амінокислоти, пептиди, білки, аміни, діаміни. Багато важливих сполук, що містять нітро-, азометинову, діазо- і азогрупу, застосовують у народному господарстві в різних галузях.

7.1. АМІНИ

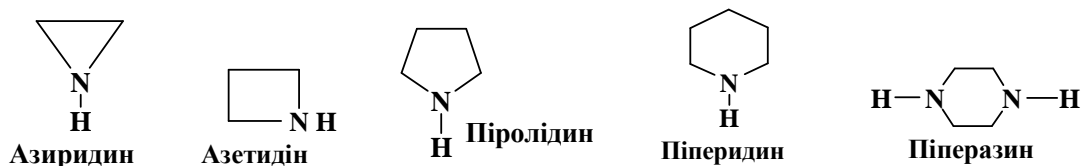
7.1.1. Класифікація та номенклатура амінів

Амінами називаються вуглеводні, в яких атоми Н заміщені на аміногрупу –NH₂. Першим синтетиком аліфатичних амінів був Ш. Вюрц (1848). Їх можна розглядати як похідні амоніаку (азану, за IUPAC), в якому атоми Н заміщені на алкільні або арильні групи. В залежності від кількості замісників розрізняють первинні, вторинні, третинні аміни; їх загальні формули:



Якщо сполуки містять дві або кілька аміногруп, то вони належать до **діамінів** або **поліамінів**, *відп.*, напр.: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, назва за номенкла-

турою IUPAC 1,2-етандіамін (або за раціональною – етилендіамін). Деякі азагетероциклічні сполуки можна розглядати як циклічні аміни, напр., піролідін, піперидин, азетидин та ін. або діаміни, напр., піперазин:



Групу —NH_2 називають аміногрупою; —NHR – алкіламіно-, циклоалкіламіно- або ариламіногрупою, в залежності від R; $\text{—NR}_1\text{R}_2$ – діалкіламіно- або діариламіногрупою і т. ін. Замісники аміногрупи можуть належати до одного класу сполук і бути однаковими або різними, крім того, можуть належати до різних класів сполук, тобто бути змішаними, тому їх поділяють на аліфатичні, ароматичні, аліфатично-ароматичні (жирно-ароматичні):

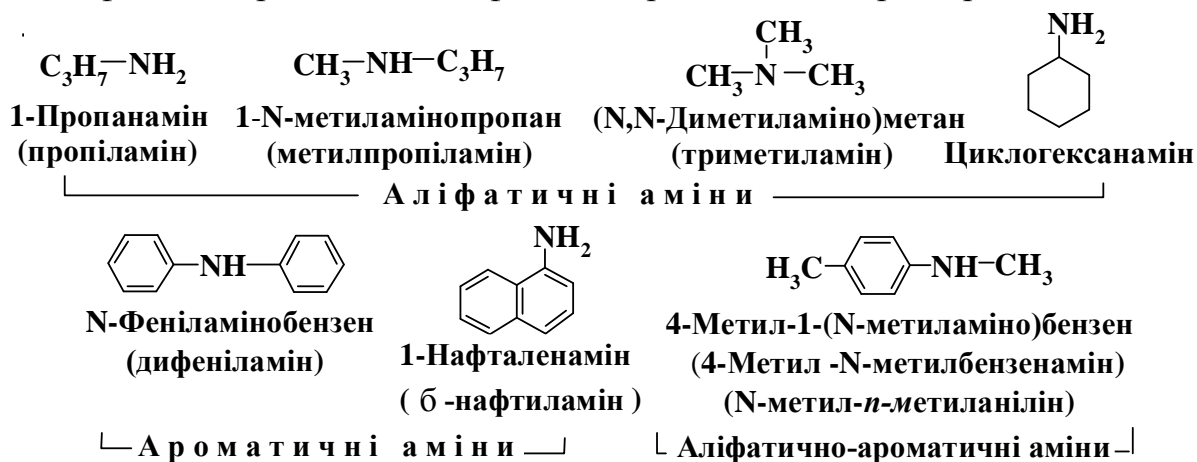
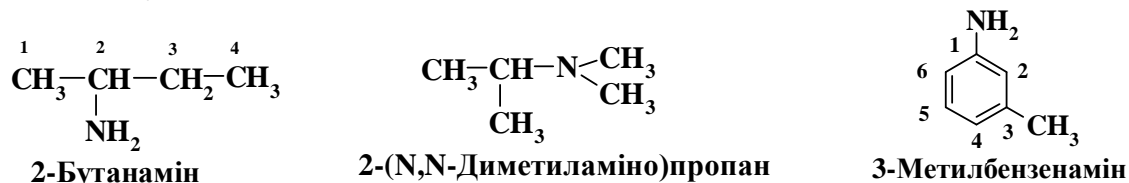


Схема 7.1.1. Класифікація амінів

Номенклатури амінів – це систематична IUPAC, див. схему 7.1.1. і раціональна, за якою в схемі назви наведено у дужках. Для більшості ароматичних амінів застосовують поширені тривіальні назви:

За номенклатурою IUPAC назва аніліну – бензенамін.

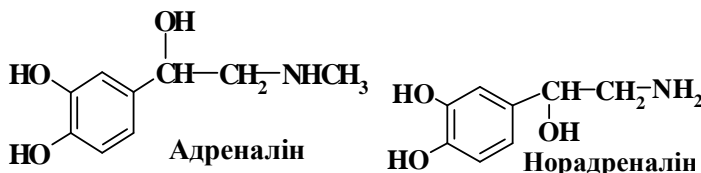


Назви первинних амінів за номенклатурою IUPAC утворюються від назв відповідних вуглеводнів з вказівкою номера атома С, до якого приєднується аміногрупа, з додаванням назви класу сполук «амін»: 2-бутанамін.

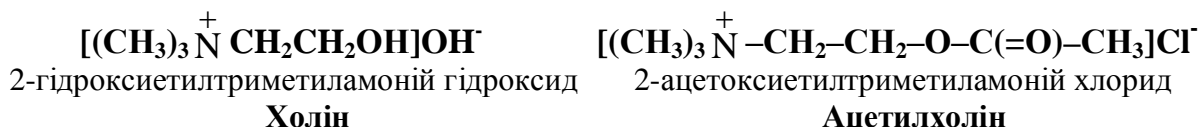
За раціональною номенклатурою назва складається з префікса, де називають кількість замісників, якщо вони однакові, перелічення назв замісників з додаванням слова «амін», напр., дипропіламін. Різні залишки вуглеводнів в амінах перелічуються за абеткою, напр., метилпропіламін.

7.1.2. Знаходження в природі

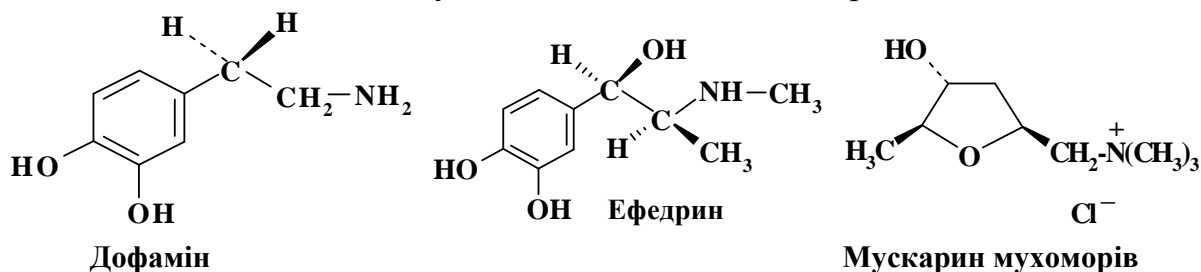
Багато аліфатичних первинних амінів C_1 – C_7 , деяких вторинних і третинних, а також амінів аліфатично-ароматичного ряду знайдено серед метаболітів анаеробних бактерій – клостридій, протеїв, кишкової палички. Серед амінів є важливі гормони людини і тварин – дофамін, адреналін; попередник останнього – норадреналін, що синтезуються в мозковій речовині наднирників тварин і людини. Адреналін є медіатором нервового збудження, активатором розщеплення білків у тканинах організмів.



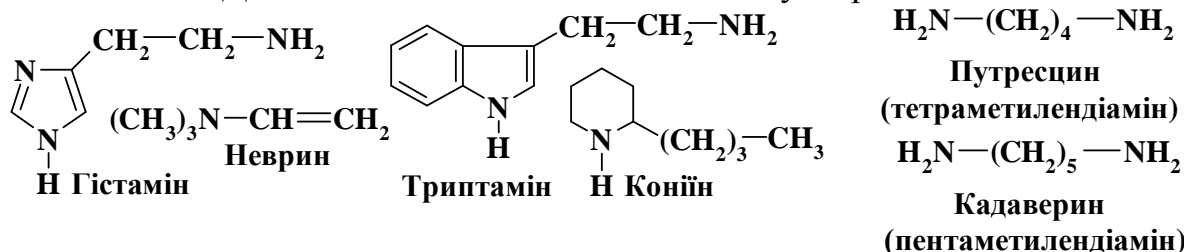
Дофамін і (3,4-дигідроксифеніл)аланін (ДОФА, див. 8.1.5.2в) є продуктами ензимного перетворення амінокислот в організмі. Складова природних ліпідів з тривіальною назвою *холін* бере участь у метаболізмі жирів, відноситься до аміноспиртів. Медіатор ЦНС, хімічний передавач сигналу м'язовим волокнам – ацетилхолін – також є похідним амінів.



Серед природних рослинних алкалоїдів є представники амінів – коніїн, ефедрин, пальт'єрин, кокаїн, нікотин, морфін – речовини величезної фізіологічної активності. Аміносполуками є гетероциклічні складові РНК і ДНК – аденін (див. 5.4.4), гуанін, цитозин, деякі міnorні азотисті основи.



Амінопохідні зустрічаються серед **мікотоксинів** отруйної дії, напр., мускарин мухоморів – галюциноген, з конвульсійним ефектом, та **нейротоксинів**, напр., тубокурарин, смертельна біохімічна дія якого пояснюється блокуванням ацетилхоліну і неможливістю останнього передавати нервовий сигнал. До амінів належать **птомаїни**, що утворюються внаслідок



життєдіяльності патогенних гнильних мікроорганізмів з продуктів розпаду тваринних білків (м'ясо, риба, дріжджі) або декарбоксилювання амінокис-

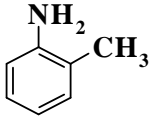
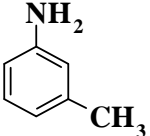
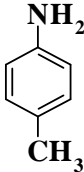
лот – це путресцин, кадаверин, 1-амінобутилгуанідин, гістамін, триптамін–3-(β-аміноетил)індол, токсичний неврин (вінілтриметиламоній гідроксид, не плутати цей продукт гниття з фармацевтичним препаратом антидепресантної дії – відомим лікувальним засобом). Оскільки ці аміни виробляються живими організмами, то належать до т. зв. *біогенних амінів*.

7.1.3. Ізомерія амінів

Структурна ізомерія пов'язана із будовою замісників біля атома N, первинністю, вторинністю і т. д. амінів, а для ароматичних амінів ще і з взаємним розташуванням замісників і аміногрупи в ароматичному кільці:

Брутто-формула

І З О М Е Р И

C_2H_7N	$C_2H_5-NH_2$ Етанамін (етиламін)	$CH_3-NH-CH_3$ N-Метиламінометан (диметиламін)
C_3H_9N	$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$ 1-Пропанамін (пропіламін)	$CH_3-N(CH_3)-CH_3$ N,N-Диметиламінометан
		$CH_3-CH(NH_2)-CH_3$ 2-Пропанамін
C_7H_9N	 o-Метиланілін	 m-Метиланілін
		 p-Метиланілін

Назви ароматичних амінів наведені в раціональній номенклатурі, назвіть їх за IUPAC, див. с. 210.

7.1.4. Фізичні властивості

Серед нижчих аліфатичних амінів немає твердих речовин, їх агрегатний стан – рідкий або газуватий; вони мають аміаковий запах, середні – неприємний гнилісний, вищі є твердими речовинами без запаху. Аміни розчиняються у воді, зі збільшенням молекулярної маси розчинність знижується. Оскільки Нітроген – електронегативний елемент, то NH_2 -група, як і $-OH$, здатна до утворення міжмолекулярних водневих зв'язків, чим і пояснюється підвищення температур кипіння у первинних амінів у порівнянні із вторинними і третинними, в яких на можливість утворення водневих зв'язків впливає просторовий фактор.

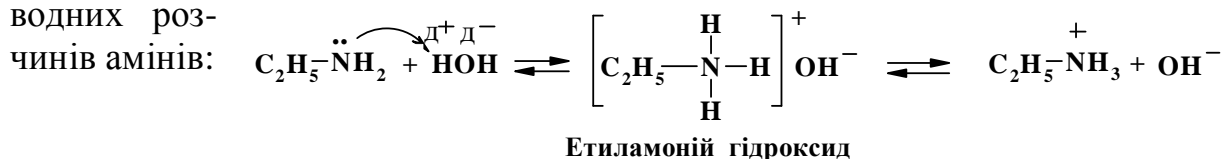
Атом N, крім трьох неспарених електронів, має спарені $2s^2$ -електрони, саме їх переходом у збуджений стан $n \rightarrow \sigma^*$ пояснюється поглинання алкіламінів в УФ-спектрах в області дальнього ультрафіолету 190–210 нм, оскільки NH_2 -група і насичений радикал «прозорі» в області довжин хвиль $\lambda > 220$ нм. Ароматичні аміни мають плече і дві смуги поглинання $\pi \rightarrow \pi^*$ переходів бензенового кільця при 231 і 283 нм (в залежності від розчинника та величини його рН, через можливість утворення йонів $C_6H_5N^+$).

В ІЧ-спектрах валентні коливання $-NH$ аліфатичних первинних і вторинних амінів в розчині спостерігаються в області 3320–3400 cm^{-1} . Третин-

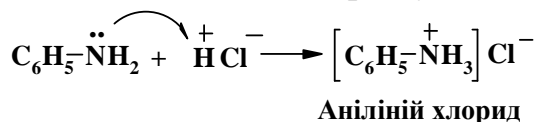
ні аміни в цих ділянках не поглинають. Для первинних ароматичних – дві смуги NH-коливаль спостерігаються в інтервалі 3500–3300 см⁻¹; для вторинних ароматичних – одна смуга поглинання зсувається до інтервалу 3360–3310 см⁻¹. У ПМР-спектрах NH₂-група аліфатичних амінів має хімічний зсув протонів в діапазоні від 1,0 до 5,0 м. ч.; у ароматичних він вужчий: 2,9–4,8 м. ч.

7.1.5. Хімічні властивості

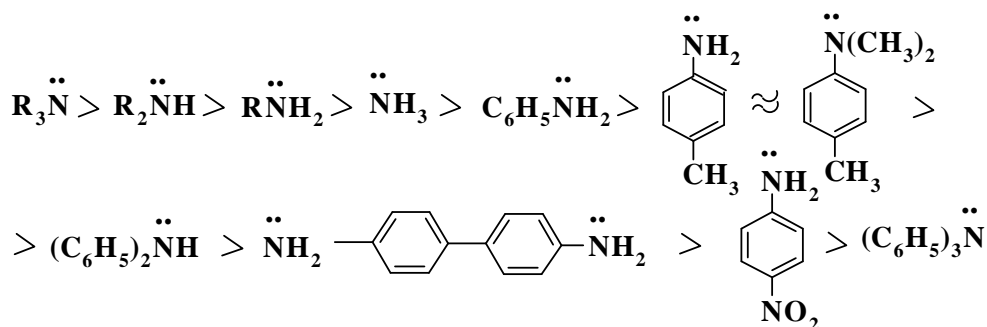
1. Кислотно-основні властивості. Основність аміногрупи визначається парою спарених електронів на гібридній *sp*³-орбіталі N, що й пояснює здатність амінів до приєднання протонів і прояв амінами основних властивостей. Утворення гідроксидів та їх дисоціація пояснює лужну реакцію водних роз-



Таким чином, аміни вважаються органічними основами і реагують як нуклеофіли з утворенням солі – продукту нейтралізації аліфатичних і ароматичних амінів і мінеральних кислот:

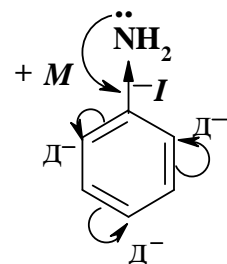


Порівняння основності аліфатичних первинних, вторинних і третинних амінів, амоніаку та ароматичних амінів, а також заміщених їх похідних дозволяє встановити ряд зменшення основності:

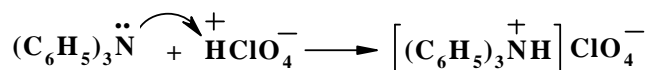


Поясненням збільшення основності аліфатичних амінів в порівнянні з NH₃ є посилення стабілізації нітроген-катионів за рахунок позитивного індукційного ефекту алкіл-замісників, які сприяють концентрації електронної густини на N-атомі; ефект посилюється зі збільшенням кількості замісників від первинних до третинних алкіламінів.

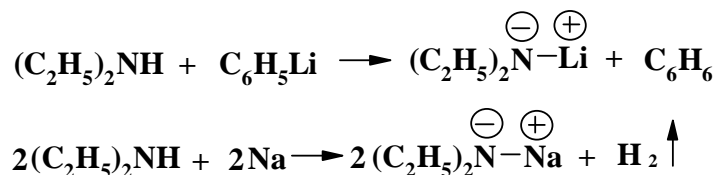
У випадку ароматичних амінів, зменшення основності аніліну в порівнянні з NH₃ є наслідком ефекту гіперкон'югації, тобто втягування *n* електронів аміногрупи у спряження з *π*-електронами бензенового ядра, що сприяє делокалізації *n*-електронів за всією площиною системи і супроводжується частковою втратою здатності до приєднання протона. Як і слід очікувати, електронодонорні гру-



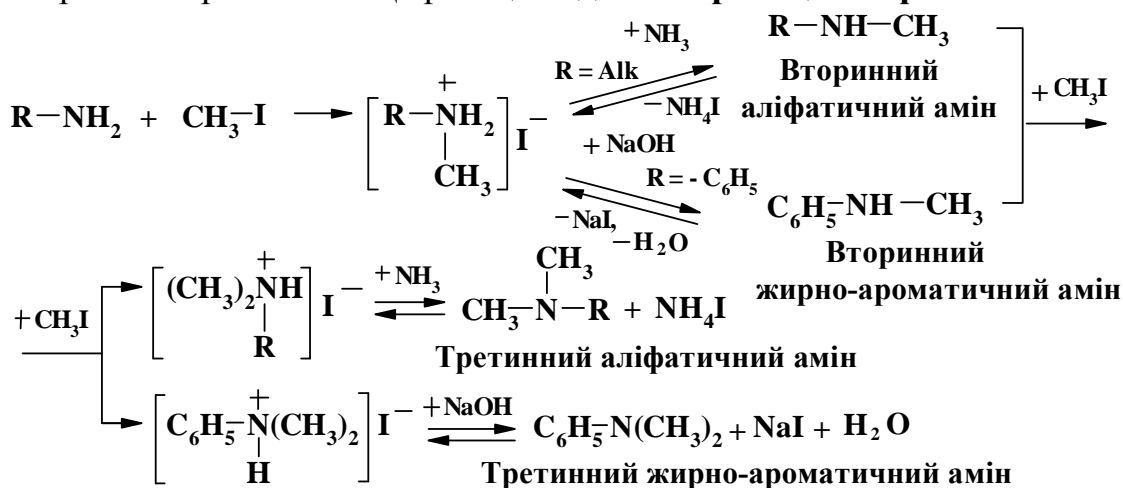
пи у кільці ароматичних амінів (у ряду основності це CH_3 – у *пара*-метиланіліні) посилюють основність, в протилежність електроноакцепторним угрупованням (напр., $-\text{NO}_2$ у *пара*-нітроаніліні), які її зменшують. У змішаних амінах в порівнянні з аніліном основність є зменшеною, але більша, ніж основність ди- і трифеніламінів. Зауважимо, що через *p*- π -спряження трифеніламін повністю позбавлений основних властивостей, він утворює солі тільки під дією найсильніших кислот-окисників:



Кислотні властивості не характерні для амінів, однак аліфатичні аміни демонструють властивості слабких кислот при взаємодії з лужними металами або феніллітієм.

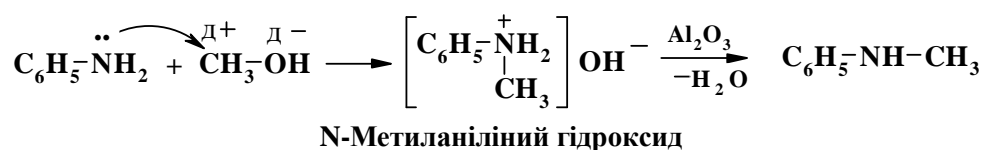


2. Алкілювання – реакція, в яку вступають як аліфатичні, так й ароматичні первинні аміни з утворенням вторинних амінів, а вторинні аміни – з утворенням третинних. Ця реакція відома як **реакція Гофмана**.



(Німецький хімік-органік А.В. Гофман, 1818–1892, учень Ю. Лібіха, виділив з кам'яновугільної смоли анілін і хінолін (1841), відкрив толуїдини, запропонував способи одержання аніліну з бензену, аліфатичних амінів з амоніаку, аліфатичних, алкілароматичних і гетероциклічних амінів з амідів кислот (**перегрупування Гофмана**), сумісно з К.А. Марциусом він є автором напівбензидинового перегрупування; багато його праць присвячено синтезу барвників, *див. далі відщеплення за Гофманом*).

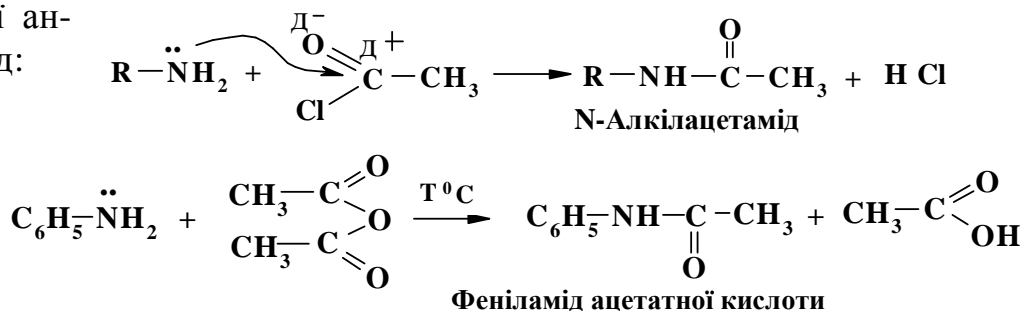
Як алкілюючі агенти також використовують аліфатичні спирти, алкіл- і діалкілсульфати, циклічні і лінійні етери, напр., одержання N-метиланіліну:



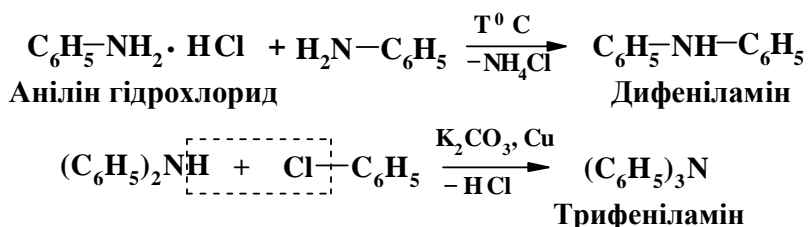
Отже, при алкілюванні первинних амінів виникає *суміш* нових продуктів. Щоб виключити таку ситуацію з метою одержання чітко вторинного аміну

використовують спеціальні синтетичні прийоми, напр., методи захисту аміногрупи за допомогою ацилювання, дії фталіміду або основ Шиффа. Захисні групи віддаляють гідролізом або за м'яких умов – гідразинолізом.

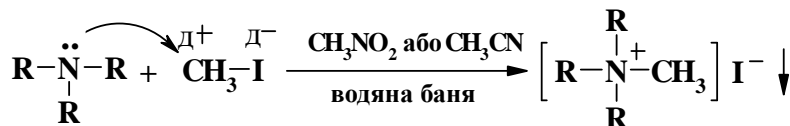
3. Ацилювання – реакція утворення алкілацет- і феніламідів карбонових кислот. Ацилюючі реагенти – хлористий ацетил, ацетатна кислота або її ангідрид:



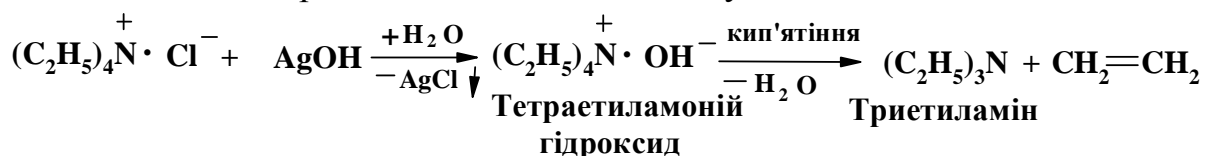
4. Арилювання – реакція введення до ароматичного аміну додаткового фенілу з утворенням вторинного або третинного ароматичного аміну:



5. Кватернізація третинних амінів. За допомогою алкілгалогенідів третинні аміни переводять у солі четвертинних амонієвих основ, які іноді відразу осаджуються з реакційного середовища (нітрометану або ацетонітрилу). Саме у такому вигляді аміни зручно ідентифікувати.



6. Розщеплення за Гофманом – реакція розкладання четвертинних амонійних солей при дії слабких основ і наступного кип'ятіння:



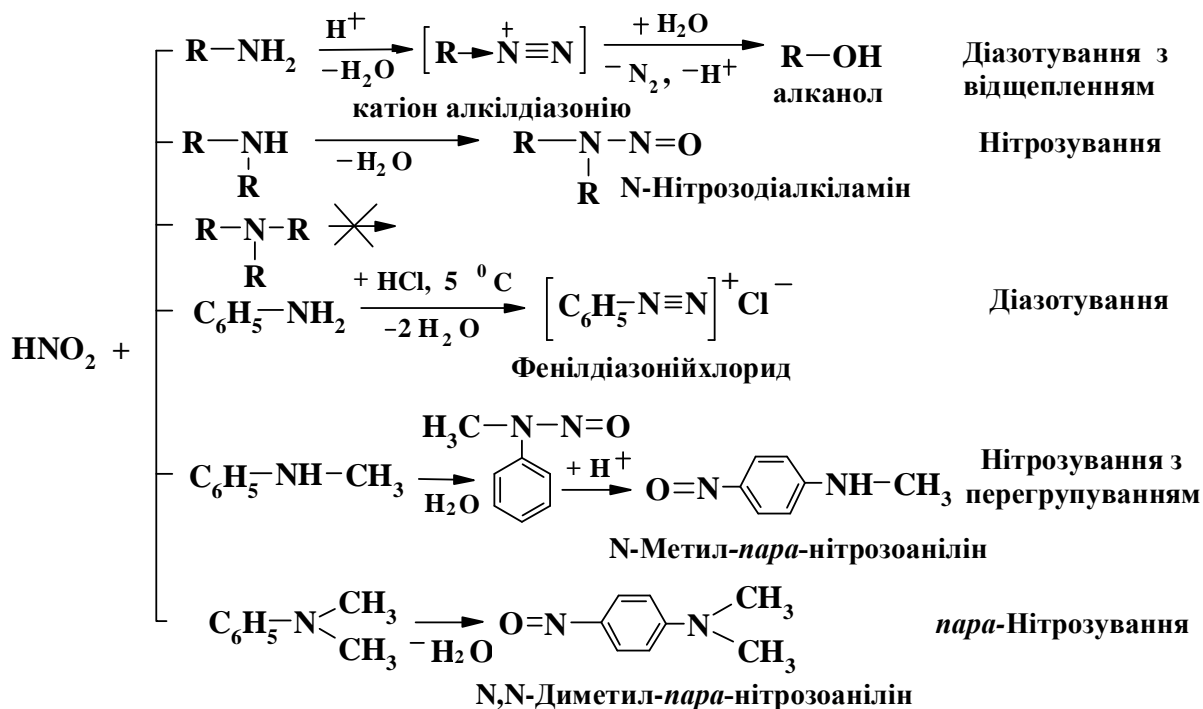
Якщо до складу солі входять різні замісники, то діє **правило Гофмана**: з четвертинної амонієвої основи, що містить атом Нітрогену, сполучений з різними замісниками, утворюються алкени з мінімальною кількістю замісників при подвійному зв'язку. (Не плутати з перегрупуванням Гофмана!)

7. Дія нітритної кислоти відбувається у первинних, вторинних аліфатичних і первинних, вторинних, третинних ароматичних амінів по-різному, хоча діючою сполукою в усіх випадках за умов реакції одержання нітритної кислоти *in status nascendi* (у мить виділення) з суміші $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ є нітроген(III) оксид N_2O_3 : $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{H} + \overset{+}{\text{N}}=\text{O} \rightarrow \text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{O} + \text{H}^+$

Реакції амінів і HNO_2 з утворенням діазосполук належать до реакцій **діазотування**, однак з утворенням кінцевого продукту – солі діазонію,

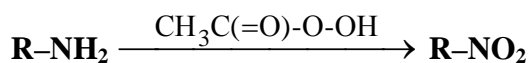
реагують тільки первинні ароматичні аміни. В усіх ін. випадках реакція зупиняється на стабільних N-нітрозопохідних, а продукт реакції аліфатичних первинних амінів – катіон алкілдіазонію, легко відщеплює азот і перетворюється на спирт. Нестабільність катіона такої природи можна пояснити позитивним індукційним ефектом алкільної групи.

Схема висвітлює продукти реакцій нітрузування та діазотування всіх можливих амінів. Аліфатичні третинні аміни не реагують з HNO_2 .

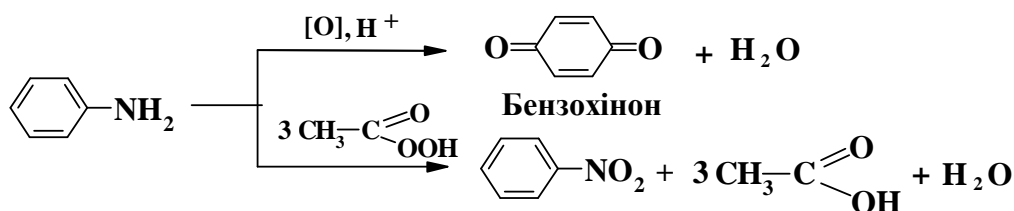


8. Окиснення амінів. Аліфатичні первинні і вторинні аміни за умов окиснення пероксегідрогеном (H_2O_2) перетворюються на алкілгідроксиламіни.

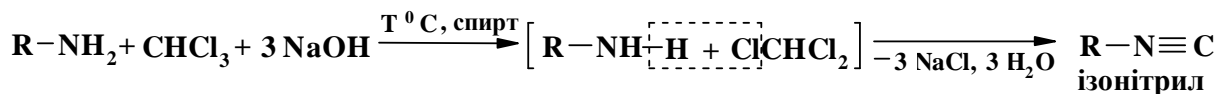
Первинні аміни окиснюються надкислотами до нітропосхідних.



Ароматичні аміни легко окиснюються навіть киснем повітря і тому темнішають при зберіганні; в залежності від температури, кількості та природи окисника перетворення відбувається до гідроксиламінів, нітрузо- або нітропосхідних; у присутності кислоти анілін окиснюється пероксегідрогеном або калій біхроматом до бензохінону, а його кип'ятіння з карбоновими надкислотами приводить до нітробензену:

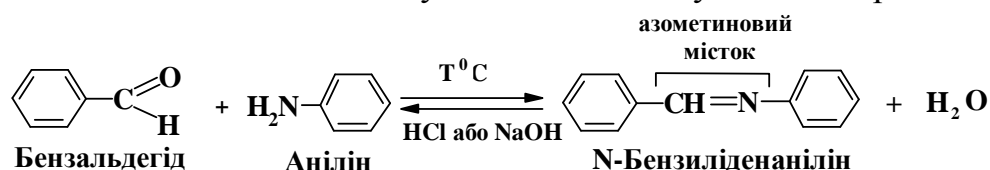


9. Дія хлороформу на первинні аміни за умов нагрівання зі спиртовим лугом приводить до утворення ізоціанідів (ізонітрилів), що були відкриті А. Гофманом у 1864 р. Їхня будова: $R-N\equiv C$ – це похідні ізомеру ціанідної кислоти складу HNC зі *сепіполярним* зв'язком, див. 1.5.

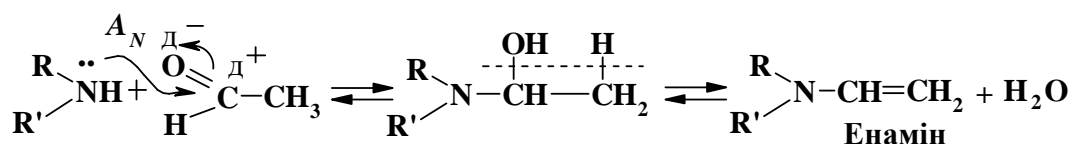


Ізоціаніди відрізняються токсичністю і специфічним огидним запахом, який відчувається вже при мізерних концентраціях.

10. Дія альдегідів на первинні аліфатичні аміни, див. 6.3.3.б. У випадку ароматичних альдегідів, їх термічна реакція з ароматичними первинними амінами є методом одержання основ Шиффа, або імінів, які здатні розщеплюватися на вихідні сполуки під дією лугів і мінеральних кислот:

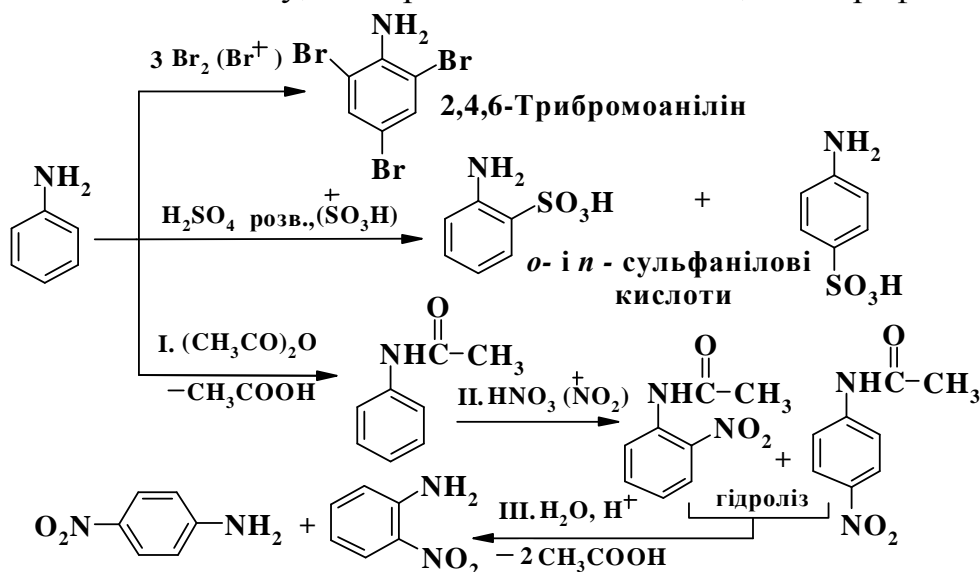


Дія альдегідів на *вторинні аліфатичні аміни* приводить до ненасичених амінів, що відомі під назвою енамінів. Реакція відбувається за механізмом нуклеофільного приєднання. Подолання стану рівноваги, характерного для цього процесу, здійснюється шляхом відгонки води.



11. Електрофільне заміщення в бензеновому кільці амінів

Крім реакцій за аміногрупою, для ароматичних амінів характерна звичайна дія електрофільних агентів на бензенове ядро: галогенування, сульфування, нітрування. Наявність сильного активуючого NH_2 -замісника сприяє значно полегшенню, в порівнянні з бензеном, електрофільному

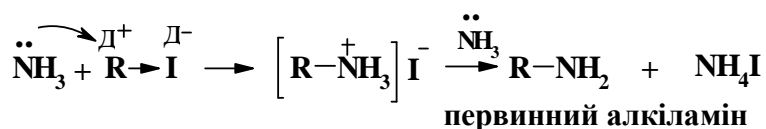


заміщенню в *орто*- і, переважно, в *пара*-положення. На схемі поряд з реагентом у дужках вказаний діючий електрофіл. Оскільки сильні окисники (HNO_3 , серед галогенів Cl_2) здатні окиснювати аміногрупу, її попередньо захищають ацилюванням (стадія I на схемі) або через утворення основ Шиффа. Після введення замісника на II стадії, захисну групу гідролізують на III стадії процесу; її віддаленню сприяє кисле середовище.

7.1.6. Методи одержання

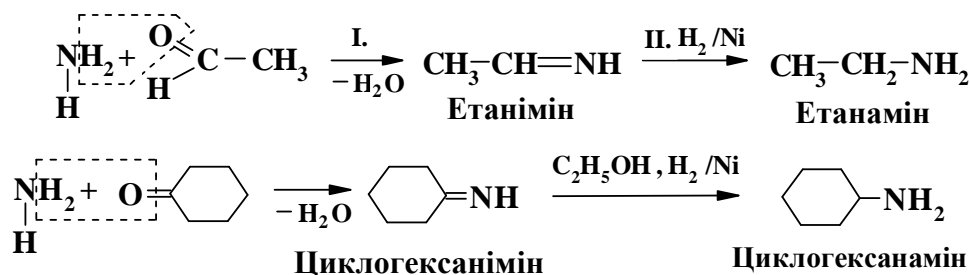
1. Реакція Гофмана

є методом одержання амінів шляхом алкілювання амоніаку:

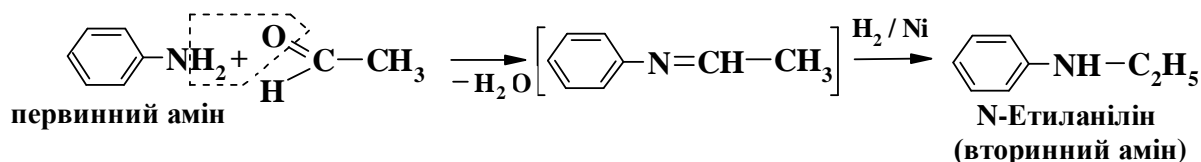


Одержання вторинних і третинних амінів, *див.* 7.1.5.(2).

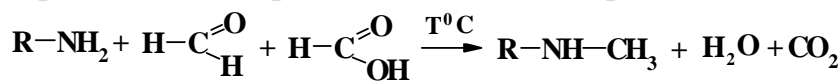
2. Відновлювальне амінування – дія амоніаку на аліфатичні і ароматичні альдегіди або аліциклічні кетони до амінів з наступним відновленням останніх до первинних амінів:



Вторинні і третинні аміни одержують, якщо як амінокомпонент реакції брати, відповідно, первинний або вторинний амін.

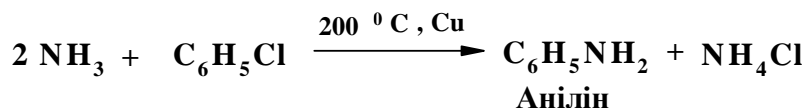


Використання суміші метаналю і метанової кислоти, яка відіграє роль агента з функцією відновника, дозволяє в реакції з первинним аміном одержати вторинні, якщо реагентом є первинний амін, або третинні аміни (за участю вторинних амінів) одностадійно:



Оскільки реакцію також називають метилюванням первинних і вторинних амінів, то її можна віднести також до хімічних властивостей амінів. Вперше реакцію здійснив в 1905 р. німецький хімік В. Ешвайлер (1860–?), пізніше у 1933 р. англійський біохімік Х. Кларк (1887–1972) докладно її вивчав, тому вона відома як **реакція Ешвайлера-Кларка**.

3. Амоноліз галогенобензенів. Нагрівання амоніаку з хлоробенzenом в присутності каталізатора – міді, є методом арилування NH_3 :



4. Алкілювання амінів – реакція одержання вторинних і третинних амінів, див. 7.1.5.(2).

5. Арилування ароматичних амінів, див. 7.1.5.(4).

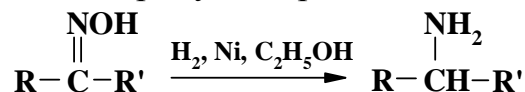
6. Відновлення нітрогеновмісних сполук

6а. Реакція Зініна (1842) – відновлення нітросполук, метод одержання аніліну, який здійснив М.М. Зінін, використовуючи $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; зараз практикують термічне відновлення воднем за умов гетерогенного каталізу

на $\text{Cu}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$:
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \xrightarrow{3\text{H}_2, \text{Cu}^+/\text{Al}_2\text{O}_3, 200-300\text{ }^\circ\text{C}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2.$$

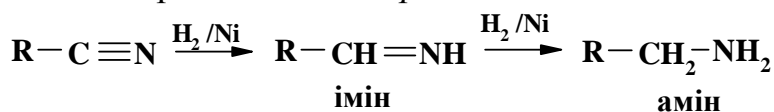
Розроблено методики із застосуванням металів, напр., Zn у лужному середовищі, або металів і їхніх солей (сульфідів металів) у кислих умовах.

6б. Відновлення оксимів – нітрогеновмісних сполук, що містять групу $=\text{NOH}$. Вивчення реакції Зініна показало, що оксими є проміжними продуктами відновлення, тому дія літій алюмогідриду в етері або каталітичне гідрування аліфатичних і ароматичних оксимів продукує аміни:

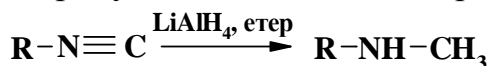


6в. Відновлення нітрилів і ізонітрилів аліфатичного й ароматичного рядів відбувається під дією агентів-відновників – літій алюмогідриду LiAlH_4 , натрій борогідриду NaBH_4 або водню за умов гетерогенного каталізу на Pt, Ni Ренея або Pd. Використання ацетатного ангідриду в реакціях з нітрилами створює умови для одержання саме *первинних амінів*.

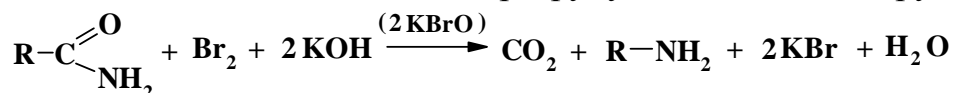
Проміжним продуктом реакції є імін:



Будова ізонітрилів визначає продукти відновлення переважно як вторинні аміни:



7. Перегрупування Гофмана – метод одержання саме первинних амінів, цей спосіб також називають *деструкцією за Гофманом*. Основу методу становить реакція хлоратів (I) – *заст.* гіпогалогенітів, що утворюються в процесі реакції з амідами аліфатичних або ароматичних карбонових кислот. Реакція супроводжується скороченням C–C-ланцюга амиду на 1 атом C, що й відбивається в назві «перегрупування» або «деструкція».

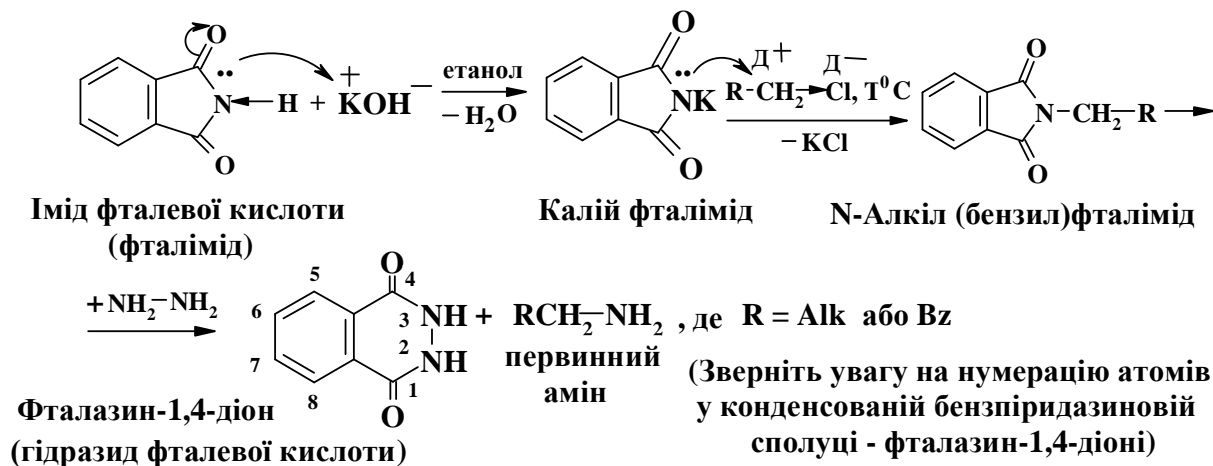


8. Метод Габрієля (1887) – синтез винятково первинних амінів.

Німецький хімік Зигмунд Габрієль (1851–1924) в області нітрогеновмісних сполук також запропонував методи синтезу етиленіміну, фталазину та його гомолога, ізохіноліну, фенілізохіноліну; відкрив N(IV)-спіранові сполуки.

Основу реакції становить нуклеофільне заміщення галогенопохідних $\text{R}-\text{CH}_2-\text{Cl}$, де R – Alk або Ph, атакуючим фталімід-аніоном. Продукт *моноалкілювання* забезпечується відсутністю в N-алкіл(бензил)фталіміді атомів H біля імідного Нітрогену. Фталімідне угруповання віддаляють гідролізом

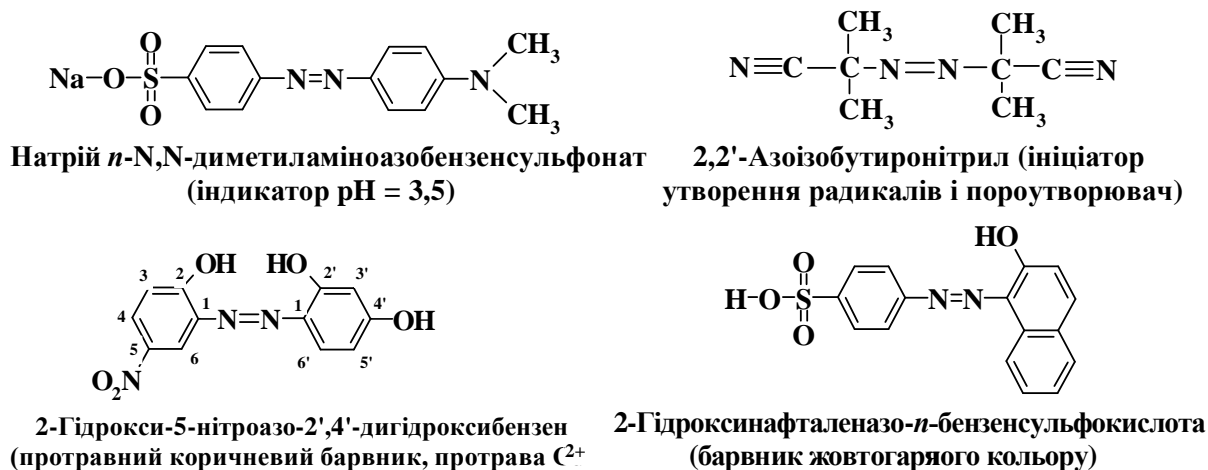
(напр., дією водного розчину лугу для виділення бензиламіну, або в кислих умовах при 200 °С). Ефективним є і гіdraзиноліз, до того ж обробка гіdraзин-гідратом дозволяє уникнути небажаної дії високих температур.



7.2. АЗО- ТА ДІАЗОСПОЛУКИ

7.2.1. Загальна характеристика

Крім амінів і нітропохідних, дуже важливими нітрогеновмісними сполуками є азо- і діазопохідні. Їх цінність полягає у застосуванні як *кислотних індикаторів* (метилоранж, конго червоний), *ініціаторів радикальних реакцій* (аліфатичні), *пороутворювачів* при одержанні газонаповнених пористих пластмас (пінопластів і пористої гуми), *барвників* – ароматичних азосполук, зі стійким кольором за палітрою, в залежності від замісників бензенових ядер від жовтого і червоного до темно-синього і фіолетового.



Азосполуки відкрив (1834) німецький хімік Е. Мічерліх (1794–1863) шляхом відновлення воднем нітробензену в присутності Zn у лужному середовищі до азобензену. (Рівняння реакції напишіть самостійно.)

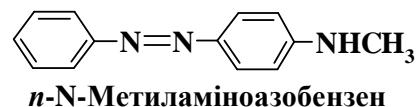
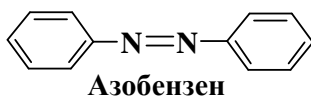
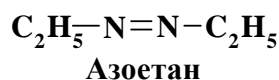
Аліфатичні азосполуки містять азогрупу -N=N- , їм належить загальна формула R-N=N-R , де R – алкіл. Сполуки відрізняються нестабільністю і здатні розкладатися з утворенням радикалів не тільки при нагріванні, але й за кімнатних умов.

Діазосполуки загальної формули $[R-\overset{+}{N}\equiv N]X^-$ містять азогрупу $-\overset{+}{N}\equiv N$, що сполучена тільки з одним ароматичним або аліфатичним залишком. У випадку ароматичного радикалу, якщо група X: а) аніон кислоти (Cl^- , CN^-), напр., $[Ph-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^-$, тоді азосполуки називають *солями діазонію*; їх різновидом є солі з комплексним йоном, напр., $[Ph-\overset{+}{N}\equiv N]FeCl_4^-$; б) $X = -OH$, тоді їх відносять до *діазогідроксидів*, напр., $[Ph-\overset{+}{N}\equiv N]OH^-$; в) $X = OM$, де M – метал, напр., $R-N=N-OM$, тоді їх розрізняють, як *діазотати*. Алкільні радикали, сполучені з діазонієвою групою, відносять до аліфатичних діазосполук, напр., $H_2\ddot{C}-\overset{\oplus}{N}\equiv N:$ – діазометан.

Першовідкривачем діазосполук, солей діазонію та реакції азосполучення, засновником хімії синтетичних азобарвників (1858 р.) вважають німецького хіміка-органіка І.П. Грісса (1829–1888), який і ввів специфічну назву сполук цього класу – «діазосполуки».

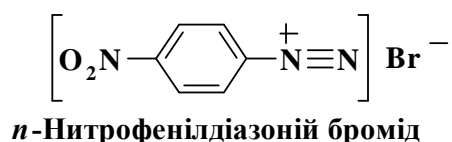
7.2.2. Номенклатура

Назви азосполук, якщо обидва радикали однакові, утворюють шляхом сполучення префікса «азо» з назвою вуглеводню, що утворює радикал в сполуці; у випадку різних радикалів «азо» ставлять між назвами радикалів:



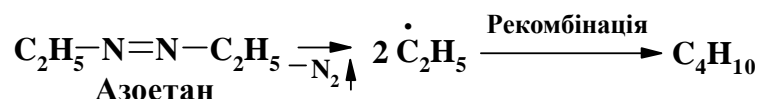
За правилами IUPAC 1993 р. група $-N=N-$ називається діазен, тому за IUPAC назви вищенаведених сполук будуть: діетилдіазен, діфенілдіазен, *p*-N-метиламінофенілфенілдіазен, *відп.*

Назви солей діазонію утворюються з назви ароматичного залишку, потім додається основа сполук цього класу «діазоній» та наприкінці називають аніон, наприклад:

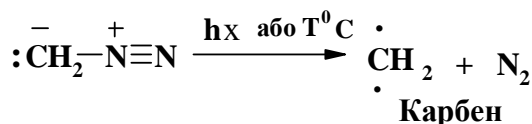


7.2.3. Хімічні властивості аліфатичних азо- і діазосполук

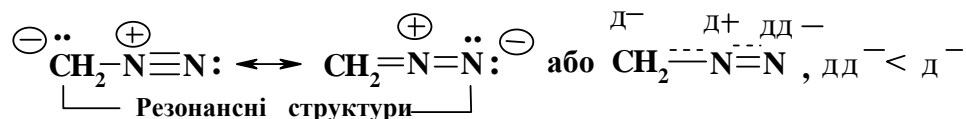
1. Нестійкість аліфатичних азосполук відрізняє їх від стабільних ароматичних. **Розкладання** аліфатичних азосполук **при нагріванні** і навіть під час зберігання йде із звільненням азоту, а радикали, що утворюються, можуть рекомбінувати між собою. Саме через цю особливість їх природи, азоалкани є незамінними ініціаторами радикальних реакцій, які не супроводжуються окисненням.



2. Діазоалкани теж є нестійкими і розкладаються за умов фотолізу:

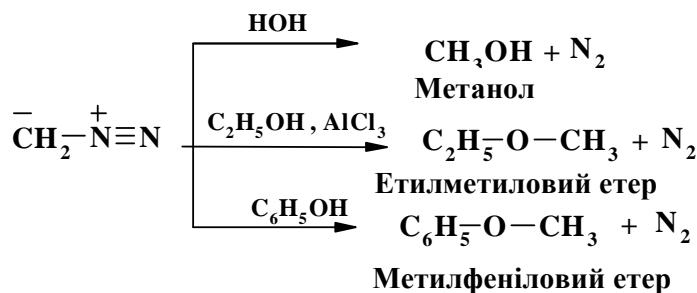


2а. У кислому середовищі або в реакціях з протоновмісними сполуками аліфатичні діазосполуки діють як сильні основи, тобто нуклеофільні агенти. Діазометан має спряжену будову у вигляді кількох резонансних структур.



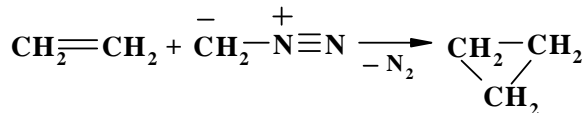
На прикладі азометану можливі реакції **метилування** різноманітних сполук. Реакцією з HCl одержують хлористий метил через проміжний нестійкий катіон метилдіазонію:

Приєднання протона позбавляє діазогрупу спряження з рештою частиною молекули, що веде до відщеплення N₂ і утворення карбокатиона. Стабілізація останнього йде шляхом приєднання нуклеофіла

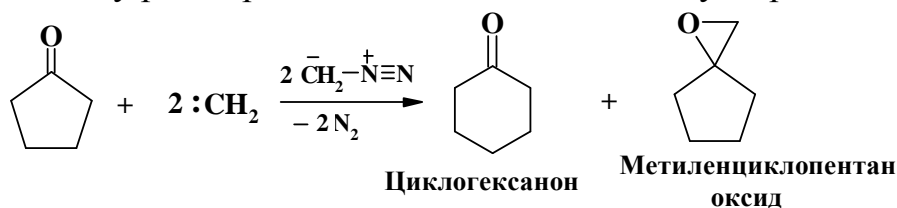


(Cl⁻, OH⁻). Ін. реакції з протонними кислотами – водою, спиртом, фенолом представлені схемою з утворенням відповідних метилвмісних сполук.

2б. Реакційноздатні карбени здатні приєднуватися за подвійним (C=C, C=O) або потрійним (C≡C) зв'язками алкенів, кетонів, алкінів, *відп.*, а також впроваджуватися у C-C, C-H, або O-H-зв'язки, що супроводжується відділенням газуваного N₂.

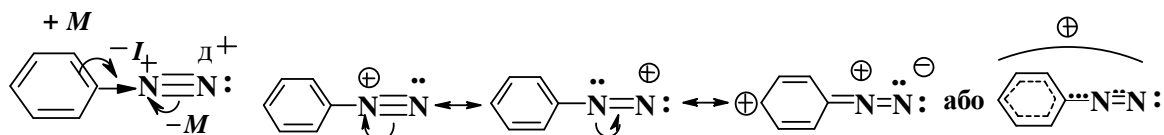


У циклокетонів при цьому розширюється цикл; як домішки утворюються спіранові системи циклооксидів:



7.2.4. Хімічні властивості ароматичних азо- і діазосполук

Арилдіазосполуки містять спряжений катіон діазонію [C₆H₅-N≡N]⁺, в якому до π-спряженої системи фенілу (+M) втягуються π-електрони потрійного N≡N-зв'язку (-M). Електроноакцепторні властивості діазогрупи з -I(N≡N), відмічені прямою стрілкою. Утворення катіона відбувається через позитивний заряд на атомі N, сполученому з ядром. Негативний індукційний ефект бензенового ядра -I (C₆H₅) й ефект спряження обумовлюють позитивний заряд δ⁺ і на другому атомі N, який змінюється під впливом фе-

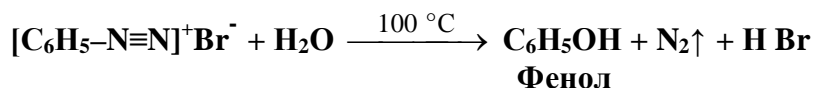


нільних замісників I або II роду, однак заряд + завжди перевищує $\delta+$. Резонансні структури діазокатіона допомагають уявити його дійсний стан.

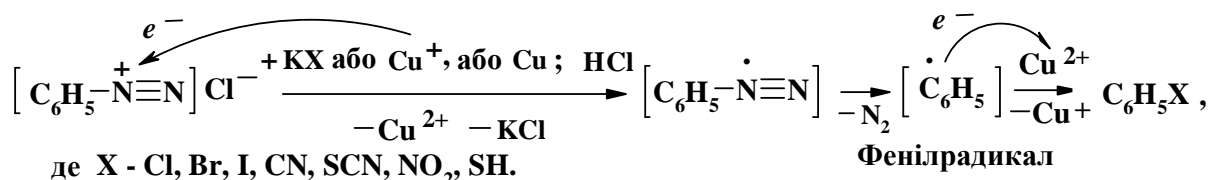
Хімічні реакції солей діазонію поділяють на перетворення з виділенням і без виділення молекулярного азоту.

Реакції з відщепленням азоту

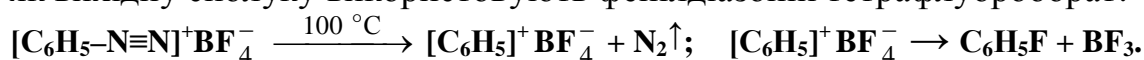
1. Термічне розкладання розчинів солей діазонію у воді:



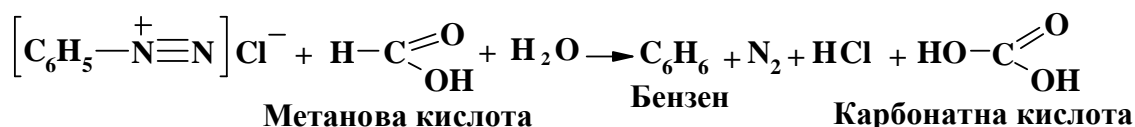
2. Реакція Гаттермана-Зандмейєра – це іменна реакція заміщення діазогрупи на атом галогену у присутності солей Cu(I) у розчині HCl, відкриття якої у 1884 р. належить швейцарському хіміку Трауготу Зандмейєру (1854–1922). У 1890 р. німецький хімік-органік Людвіг Гаттерман (1860–1920) при розкладанні солей діазонію в присутності металевої міді, яка є переносником електрона, ввів галоген і ціаногрупу у бензенове ядро.



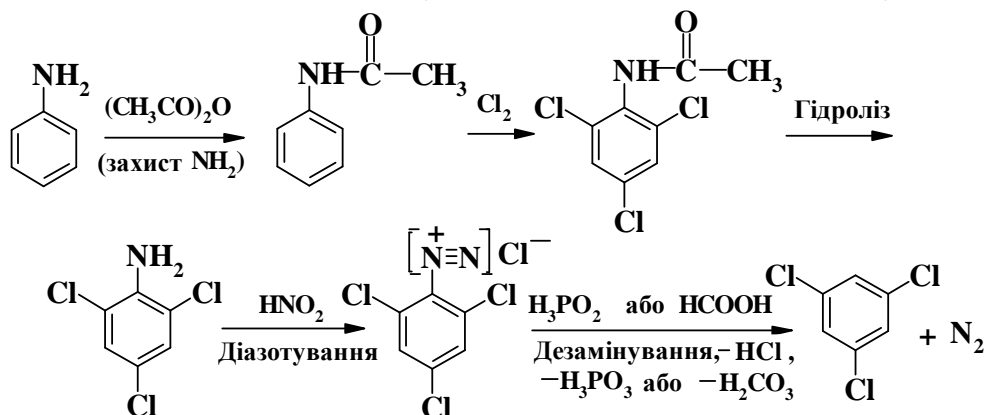
Для введення Флуору в бензенове ядро (реакція Г. Шимана, 1927 р.) як вихідну сполуку використовують фенілдіазоній тетрафлуороборат:



3. Реакція дезамінування – заміщення діазогрупи на Н спостерігається при кип'ятінні солі діазонію у присутності мурашиної, фосфоністої кислот, етанолу; останній реакції сприяють ацетати лужних металів.

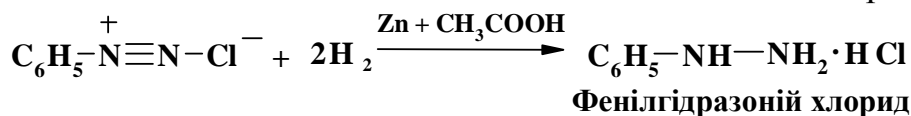


Реакція дозволяє одержувати похідні бензену, які неможливо отримати методом прямого електрофільного заміщення ароматичного кільця, напр., 1,3,5-тригалогенопохідні. Аміногрупа як замісник I роду сприяє галогенуванню, після стадій діазотування її віддаляють дезамінуванням:



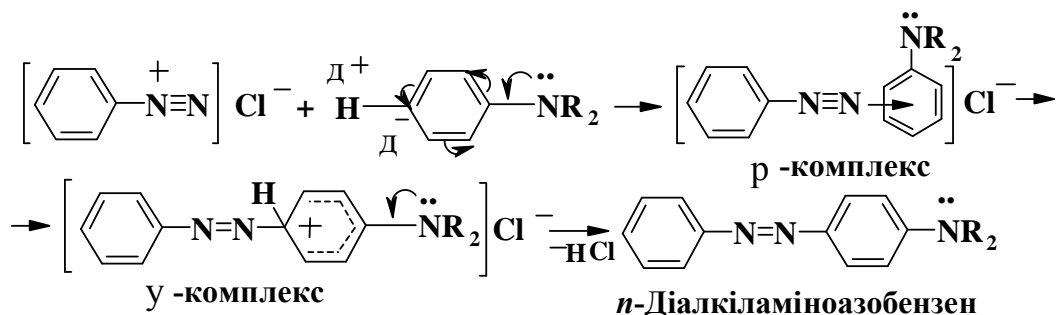
Реакції без відщеплення азоту

1. Реакція відновлення солей діазонію до похідних гідразину:

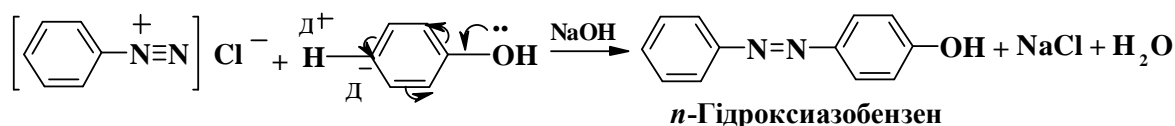


2. Реакція азосполучення – це реакція електрофільного заміщення S_E , в якій роль електрофілу виконує діазосполука, точніше катіон діазонію, який атакує азокомпонент – активований арен; в результаті утворюються забарвлені ароматичні азосполуки, т. зв. синтетичні азобарвники різноманітних і яскравих кольорів.

Активовані ацени являють собою ароматичні сполуки з електродонорними замісниками, зазвичай, $-\text{OH}$ або $-\text{NR}_2$ групами, що направляють заміщення переважно в *пара*-положення (можливості *орто*-положення для заміщення S_E може перешкоджати просторовий ефект). Умови реакції у випадку ароматичного третинного аміну (азокомпонент реакції): нейтральне або слабкокислое середовище рН 6.0–7.5, оскільки кислі умови сприяють протонуванню за аміногрупою, що знижує електронну густину у *пара*- і *орто*-положеннях і гальмує процес діазосполучення.

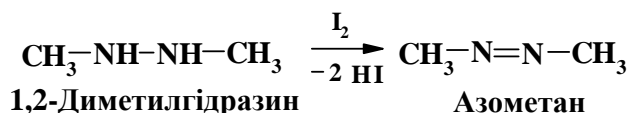


У випадку фенольних азокомпонентів лужне середовище (рН 9–10) сприяє утворенню фенолят-аніонів, які забезпечують максимальний електронний ефект у *пара*-положенні й найкращі умови азосполучення.

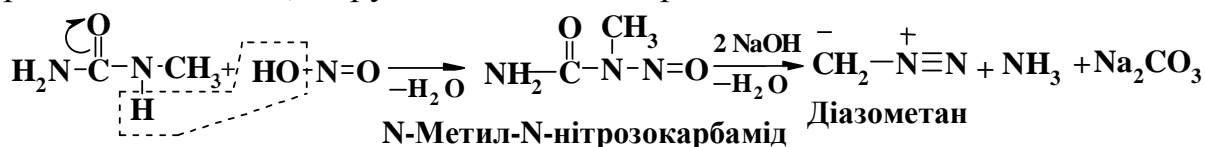


7.2.5. Методи одержання

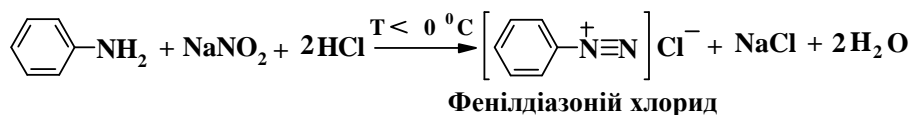
1. М'яке окиснення 1,2-діалкілгідразинів – метод синтезу аліфатичних азосполук:



2. Нітרוзування алкіламінопохідних з α -акцепторними замісниками (алкілкарбамідів (див. реакцію), алкілуретанів, α -амінокетонів та естерів α -амінокислот) є зручним методом отримання діазоалканів:



3. Діазотування ароматичних амінів на холоді. Діючий агент діазотування – HNO_2 , утворюється в процесі реакції:



7.2.6. Екологічна небезпека нітрогеновмісних сполук

1. *Атмосферне повітря.* Дослідження аліфатичних нижчих амінів газуватого стану як забруднювачів атмосфери, напр., диметиламіну, етиламіну, перед усім, пов'язане з проблемою утворення канцерогенних нітрозамінів у повітрі. Процеси їх утворення можуть мати місце через взаємодію амінів з HNO_2 , що можливе не тільки при фотохімічних реакціях, але і в темряві, тобто й в нічний час доби: $\text{R}_2\text{NH} + \text{HO-N=O} \rightarrow \text{R}_2\text{N-N=O} + \text{H}_2\text{O}$, або шляхом радикальних перетворень, ініційованих фотохімічними і фізичними факторами (світло і температура): $\text{R}_2\text{NH} + \dot{\text{O}}\text{H} \xrightarrow{h\nu} \text{R}_2\dot{\text{N}} + \text{H}_2\text{O}$,



Дані про вміст диметилнітрозаміну у повітрі відомі ще з 70-х років ХХ ст. Диметиламін і пропіламін ідентифіковані у вентиляційних викидах жилих будинків і сміттєпроводів, у повітрі навколо звалищ сміття.

Серед аліфатичних нітропохідних особливу небезпеку становить компонент смогів, забруднювач повітря $\text{H}_3\text{C-C(=O)-O-O-NO}_2$ – **пероксоацетилнітрат**, пари якого діють подразнююче на слизові оболонки і мають сильну сльозоточиву дію, до того ж ця речовина є фітотоксином, тобто отруйна для рослинного покриву планети. Нітрометан CH_3NO_2 є наркотиком судомної дії та сильним мутагеном, нітрометан містять викидні гази автомобілів – головних джерел забруднення повітря мегаполісів.

Пероксобутирилнітрат, нітроарени, нітрофеноли й алкілнітроарени виявлено в атмосфері великих міст. Наскільки це небезпечно, відбиває величина ГДК_П 0,008 мг/м³ нітробензену.

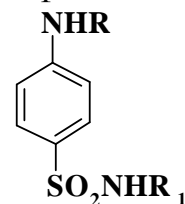
У повітрі сольфатарних полей зон вулканічної діяльності виявлено акрилонітрil $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$ і ацетонітрil CH_3-CN , тобто в забрудненні ними повітря провина не тільки антропогенних джерел, точніше хімічної промисловості, але й існують природні викиди, які прогнозувати неможливо.

2. *Органічний синтез.* У виробництві пестицидів різного напрямку дії (інсектицидів, фунгіцидів), прискорювачів вулканізації, барвників і ліків застосовують небезпечні для довкілля речовини – *метиламін, етилендіамін, триетиламін*. Для CH_3NH_2 ГДК_П 1 мг/м³, ГДК_В 1 мг/дм³. Для етандіаміну $\text{H}_2\text{N(CH}_2)_2\text{NH}_2$, що викликає подразнення дихальних шляхів і шкіри, уражає печінку, ГДК_П 2 мг/м³, ГДК_В 0,2 мг/дм³.

Отруйні властивості *аніліну*, поширеного вихідного для органічного синтезу, відбиваються на низькій величині ГДК_В 0,1 мг/дм³. Анілін перетворює гемоглобін крові на метгемоглобін, останній не має здатності переносити кисень, приєднувати CO , транспортувати CO_2 , оскільки Ферум у

порфіриновому кільці гему крові перебуває в окисненому стані, тобто це форма Fe^{3+} . Така ситуація призводить до кисневого голодування організму.

3. *Фармація*. Ароматичні аміни мають жарознижувальний ефект, тому їх застосовують як ліки напр., $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NH-CO-CH}_3$ – фенацетин, стимулятори ЦНС, напр., $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)NH}_2$ – фенамін; антибактеріальні засоби, досить відомі *сульфаніламідні препарати* – аміді сульфанілової кислоти, що містять групу $\text{-SO}_2\text{NHR}_1$: Серед них стрептоцид $n\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{NH}_2$, уросульфамін $n\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C(=O)NH}_2$, сульфадиметоксин, ін. у табл. 7.3.1.



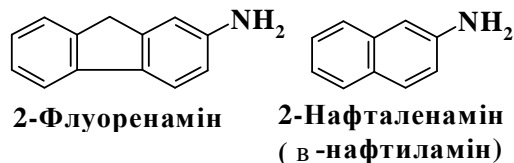
Таблиця 7.3.1. Ліки на основі сульфаніламіду

Лі- ки	Етазол	Суль- фацил	Норсуль- фазол	Суль- фазин	Фталазол	Сульфазил- азин
R	H	H	H	H	$-(\text{OC})-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	H
R ₁		-COCH_3				

Сульфамідні препарати з високою хіміотерапевтичною активністю протидіють інфекціям, специфічно впливають на різні хвороботворні мікроорганізми. Але в організмі людини вони зазнають різноманітних хімічних перетворень, в т. ч. ацилювання, з продукуванням речовин у твердому стані – компонентів каменів у нирках і сечовому міхурі з порушенням роботи нирок. До того ж, при фармацевтичному виробництві ймовірно потрапляння небезпечних амінів і препаратів на їх основі в довкілля.

Синтез поліамідного волокна – найлону, здійснюється через поліконденсацію *гексаметилендіаміну* $\text{H}_2\text{N(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2$ – речовини подразнювальної дії, небезпечної для шкіри, здатної накопичуватися в організмі; його ГДК_П 0,001 мг/м³ і ГДК_В 0,01 мг/дм³. Оскільки світове виробництво перевищує мільйон тонн, то небезпека попадання до компонентів біосфери є очевидною.

Особливо небезпечними через канцерогенність є поліядерні ароматичні аміни, що мають канцерогенні властивості: 2-флуоренамін (онколо-



гія печінки, кишківнику), 2-нафталенамін (злоякісні пухлини сечового міхура) та ін. поліядерні аміноарени, що викликають небезпеку онкохвороб.

Серед *нітроаренів*, які є складовими скидних вод й ідентифікуються у природних водах, особливо небезпечними є нітро-, динітробензен, пікринова кислота (для всіх ГДК_В 0,5 мг/дм³), для нітрохлоробензену ПДК_В 0,05 мг/дм³. Нітробензен, його аміно- та галогенопохідні – це отрути крові і нервової системи. Вдихання пари нітробензену, крім загальних симптомів отруєння, може призводити до явищ паралічу. Для нітроаренів, які застосовують як інсектициди (тіофос), вибухівку (тротил, або тринітротолуен), вихідні виробництва азобарвників і аніліну (пікринова кислота, нітробензен,

відп.), слід враховувати їх власну небезпечність для біосфери і можливість трансформацій. При попаданні до ґрунту за анаеробних умов нітробензени частково відновлюються до аміноаренів і діють у трофічних ланцюгах у не завжди визначеному стані.

3. *Виробництво синтетичних барвників.* Серед найпоширеніших відомих канцерогенів аміноарени, нітрозопохідні й азобарвники займають позиції після ПАВ і гетероциклічних ароматичних вуглеводнів. Серед них є найшкідливіші ксенобіотики, які руйнують еритроцити крові та спричиняють ріст злоякісних новоутворень. Навіть кількості у мкг викликають розвиток пухлин. Серед азосполук це 4-метиламіноазобензен і диметил-аміноазобензен, які руйнують печінку, шкіру, молочну залозу жінок.

8. ПРИРОДНІ РЕЧОВИНИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЖИТТЯ – СПОЛУКИ ЗІ ЗМІШАНИМИ ФУНКЦІЯМИ

Основні природні сполуки, які мають життєво важливе значення для всіх процесів, що відбуваються в організмах рослин, тварин і людини – це амінокислоти, пептиди, білки, вуглеводи і ліпіди (жири). Будова багатьох з них є дуже складною, рівень виконання функцій знаходиться на стадії вивчення і до кінця невідомий. Однак значні досягнення у дослідженнях речовин цих класів є очевидними. Загальні уявлення про склад, хімічні перетворення, методи одержання цих речовин розглядаються у цьому розділі.

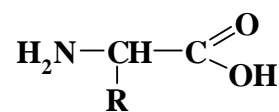
8.1. АМІНОКИСЛОТИ

Внаслідок дуже великої важливості цього різновиду карбонових кислот, їх широкого поширення в природі, функціональної значущості як складових найважливіших природних полімерів – пептидів і білків різного призначення, їх ролі в життєдіяльності організмів, цей тип органічних кислот розглядається окремо.

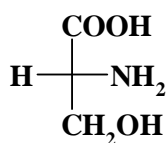
8.1.1. Будова амінокислот

Амінокислоти належать до багатфункціональних сполук, що містять протилежні за кислотно-основними властивостями групи: $-\text{COOH}$ (кислотну) і $-\text{NH}_2$ (основну). Якщо $\text{R} \neq \text{H}$, тоді атом С є хіральним і виникає можливість оптичної ізомерії. Отже, всі амінокислоти, крім гліцину, існують у вигляді двох енантіомерів – оптичних *D,L*-ізомерів, або *R,S*-конфігурацій за системою Р. Кана, К. Інгольда, В. Прелога.

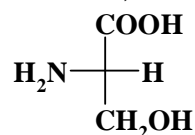
Встановлено, що природні амінокислоти – це α -амінокислоти, за винятком β -аланіну – продукту розпаду піримідинових нуклеотидів. Більш того, як будівельний матеріал білків вони належать до (*L*-)лівообертальних і мають *S*-конфігурацію. *D*-Анти-



Загальна формула амінокислот



D-(*R*)- б -Серин

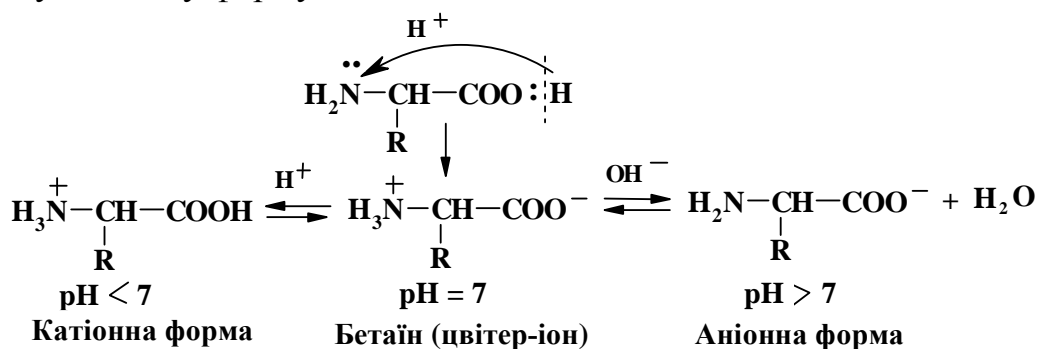


L-(*S*)- б -Серин

(природна конфігурація)

поди виявлено лише у складі деяких бактерій і антибіотиків. *D,L*-Конфігурація амінокислот визначається за верхнім хіральним атомом С.

Незважаючи на наявність $-\text{COOH}$ і NH_2 -груп, в ІЧ-спектрах відсутні характеристичні максимуми коливань, що властиві карбонільним сполукам й амінам. Цей факт, а також високі т. топ. є показниками йонної природи амінокислот. Дійсно, структура внутрішньої солі належить амінокислотам у твердому агрегатному стан. Здатність дисоціювати за карбоксильною групою у водних розчинах й одночасно приєднувати протон аміногрупою свідчить про амфотерність і існування амінокислот у вигляді **бетаїнів – біполярних йонів**, або **цвітер-йонів**. Змішаність зарядів не дозволяє цвітер-йонам у водному розчині переміщуватися в електричному полі. Зміна рН середовища змінює форму існування амінокислот: при $\text{pH} > 7$ цвітер-йон існує в аніонній формі $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$; у кислому середовищі, $\text{pH} < 7$, переходить у катіонну форму $\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{COOH}$:



8.1.2. Класифікація амінокислот

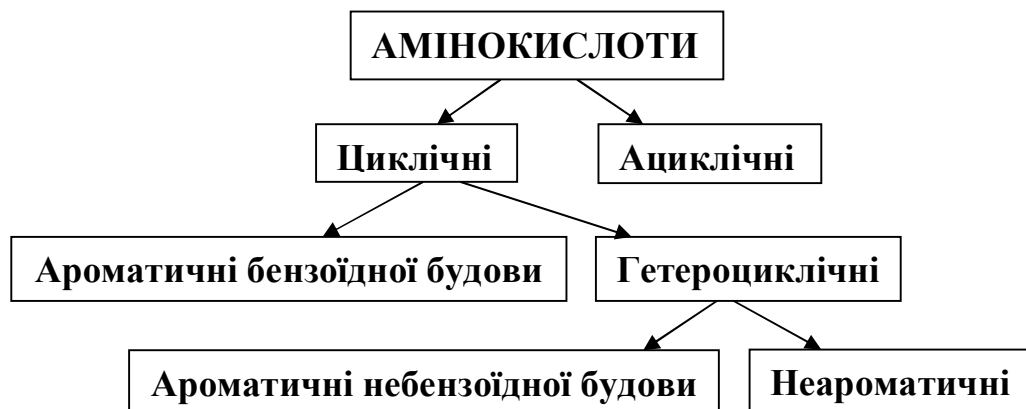


Схема 8.1.1. Класифікація амінокислот за будовою С–С-ланцюга

В залежності від присутності в природних джерелах або синтетичного одержання, амінокислоти поділяють на **природні**, що виділені з рослинних або тваринних організмів, та **штучні**, які синтезовані в лабораторних умовах. Зараз синтетичні методи розроблено для всіх природних амінокислот. Всього відомо понад 150 амінокислот різної природи.

Існують різноманітні способи класифікації амінокислот:

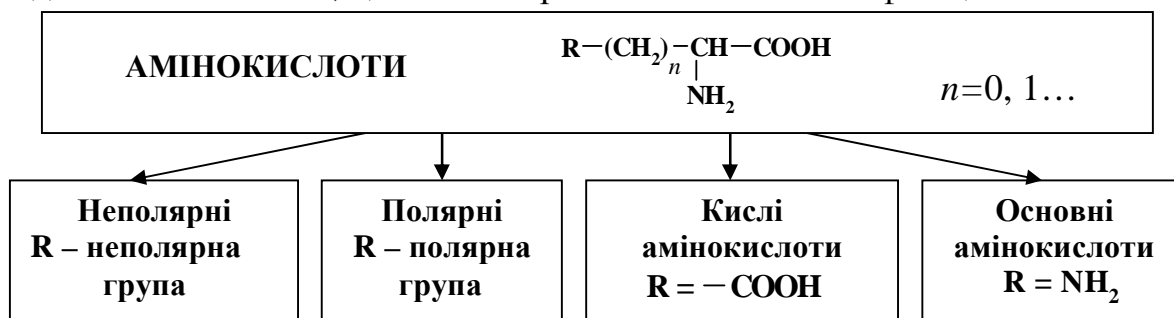
- за будовою С–С-ланцюга, •• за полярною природою або кислотно-основним характером бічного замісника, ••• за кількістю карбоксильних

або аміногруп, •••• за біологічною функціональністю, •••• за участю у білковому синтезі. Зупинимось на видах класифікації докладно.

- Замкненість або відкритість С–С-ланцюга амінокислот поділяє їх на циклічні і ациклічні амінокислоти за схемою 8.1.1.

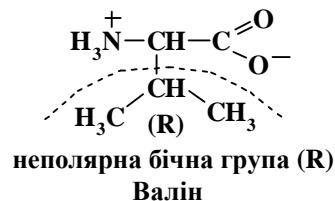
Циклічні амінокислоти, в свою чергу, поділяють на *ароматичні бензоїдної будови*, до яких належать фенілаланін, тирозин, та *гетероциклічні – неароматичні* (пролін) і *ароматичні небензоїдної будови*, це триптофан і гістидин. Більшість природних амінокислот є *ациклічними*: гліцин, аланін, серин, цистеїн, треонін і т. ін.

- За полярністю і кислотно-основним характером бічного R амінокислоти поділяють на 4 класи, це найпоширеніша хімічна класифікація:

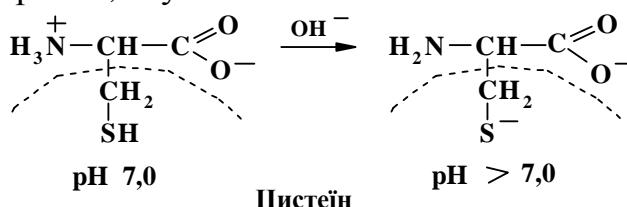


8.1.2. Класифікація амінокислот за кислотно-основними властивостями

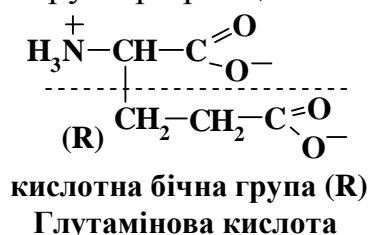
Амінокислоти з **неполярним** бічним радикалом: гліцин, аланін, фенілаланін, ізолейцин, лейцин, метіонін, валін, триптофан, пролін. Амінокислоти нейтральної природи з бічним **полярним** R – це аспарагін, серин, цистеїн, треонін, тирозин, глютамін.



До речі, за лужних умов бічні групи цистеїну і тирозину заряджуються негативно:



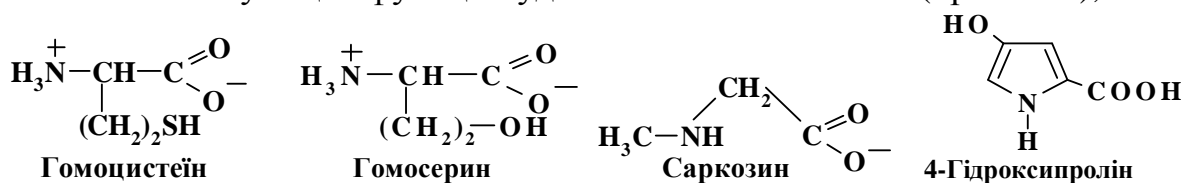
До **кислих** амінокислот відносять ті, що є амінодикарбоновими кислотами, в них число кислотних груп перебільшує число основних: аспарагінова та глютамінова кислоти, при pH 7,0 їх карбоксильні групи депротоновані і мають негативний заряд. Тип **основних** кислот визначають ті, в яких кількість аміногруп (основного характеру) більше, ніж карбоксильних: аргінін, гістидин, лізин, бічні ланцюги яких заряджені позитивно через протонування аміногруп при pH 7,0.



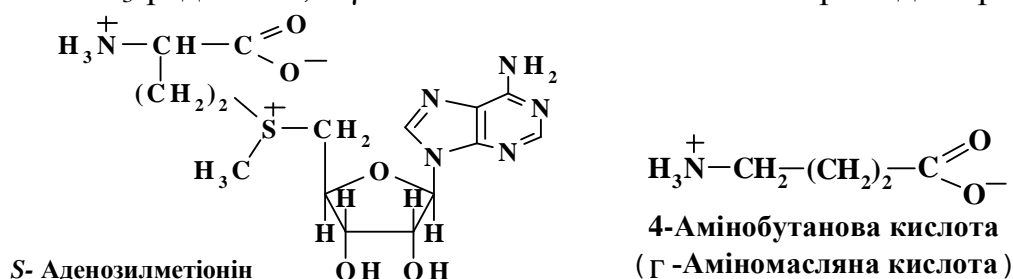
••• За кількістю карбоксильних або аміногруп розподіл ациклічних амінокислот відбувається за 4-а типами: 1) моноаміномонокарбонові, що містять одну аміно- і одну карбоксильну групи (аланін, цистеїн, серин, треонін, метіонін, валін, лейцин, ізолейцин); 2) діаміномонокарбонові, які мають дві аміно- і одну карбоксильну групи (аргінін, лізин); 3) моноамінодікарбонові кислоти, в яких присутні 1 аміно- і 2 карбоксильні групи (аспарагінова, глутамінова); 4) діамінодікарбонові кислоти містять по дві функціональні групи кислого і основного характеру (цистин), *див.* табл. 8.1.1.

•••• За біофункціональністю кислоти поділяють на **незамінні** (10 амінокислот), які не синтезуються в організмі людини і обов'язково повинні доставлятися в організм з їжею (у табл. 8.1.1 їх помічено літерою **н.**), і **замінні** – ті, що організм синтезує сам (у табл. 8.1.1 їх помічено літерою **з.**).

••••• Амінокислоти, що беруть участь у побудові пептидів і білків, належать до **протеїногенних** (*від гр. prōtos – перший + гр. genos – походження*), на відміну від **непротеїногенних**, що не входять до складу природних сполук білкової природи. Протеїногенні включають всі 20 амінокислот, що виділені з білків тваринних і рослинних організмів. Непротеїногенні амінокислоти не несуть цієї функції будівельних блоків білків (протеїнів), вони



можуть бути продуктами метаболізму (гомоцистеїн) або проміжними дериватами живих клітин (гомосерин, саркозин); утворюватися при окисненні протеїногенних амінокислот: пролін окиснюється до гідроксипроліну; або нести певне функціональне навантаження: функцією *S*-аденозилметіоніну є перенос CH_3 -радикалів, а γ -аміномасляна кислота є нейромедіатором.



За хімічною природою бічного замісника, наявністю додаткових функціональних груп (крім $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) виділяють тіоаміно- ($-\text{SH}$), гідроксиамінокислоти ($-\text{OH}$) та ін., цей вид класифікації відбивається у табл. 8.1.1.

8.1.3. Знаходження в природі

Значення амінокислот не обмежується тільки побудовою пептидів, ферментів білкової природи і білків. Вони є попередниками медіаторів нервової системи, регуляторами синтезу білків, учасниками процесів детоксикації, напр., амоніаку NH_3 в організмах ссавців у циклі сечовини

(аспарагінова кислота і аргінін). До того ж амінокислоти є у числі продуктів виділення білкового азоту (орнітин) разом із сечовиною.

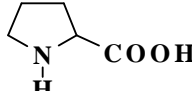
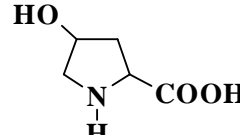
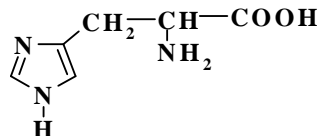
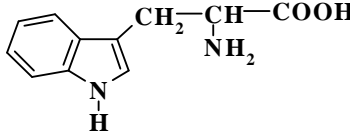
Деякі похідні амінокислот є найважливішими гормонами – це адреналін, норадреналін, тіроксин, ін. У медицині їх застосовують як збуджуючі ліки і джерела енергії. При циклізації амінокислот утворюються лактами – сполуки, які можна розглядати як карбонільні насичені азагетероцикли. Саме у вигляді лактамів амінокислоти знаходяться у складі антибіотиків групи G пеніциліну із культур плісеневого грибка роду *Penicillium* (с. 119).

8.1.4. Фізичні властивості

Таблиця 8.1. Номенклатура і фізичні властивості природних L-амінокислот

Тривіальна назва / умовна позначка (назва за IUPAC)	Хімічна формула	Т. топ., °C	pI (pH _i)
1	2	3	4
Моноаміномонокарбонові кислоти			
з. Гліцин / Gly (аміноетанова кислота)	NH₂-CH₂COOH	232- 236	5,97
з. Аланін / Ala (2-амінопропанова кислота)	CH₃CH(NH₂)COOH	315- 316	6,0
*Аміномасляна Abu (2-амінобутанова)	CH₃CH₂CH(NH₂)COOH	305	5,98
*γ-Аміномасляна (4-амінобутанова)	(NH₂)CH₂CH₂CH₂COOH	203	7,30
н. Валін / Val (2-аміно-3-метилбутанова)	(CH₃)₂CHCH(NH₂)COOH	315	5,96
н. Лейцин / Leu (2-аміно-4-метилпентанова)	(CH₃)₂CHCH₂CH(NH₂)COOH	293- 295	5,98
н. Ізолейцин / Ile (2-аміно-3-метилпентанова)	CH₃CH₂CH(CH₃)CH(NH₂)COOH	трео- 283 алло- 284	5,94
н. Фенілаланін / Phe (2-аміно-3-фенілпропанова)	C₆H₅CH₂CH(NH₂)COOH	284	5,48
Моноамінодикарбонові кислоти			
з. Аспарагінова / Asp (2-амінобутандіова кислота)	HOOC-CH₂CH(NH₂)-COOH	270	2,77
з. Глутамінова / Glu (2-амінопентандіова)	HOOC-(CH₂)₂CH(NH₂)-COOH	247- 249	3,22
з. Аспарагін/Asn (моноамід 2-амінобутандіової кислоти)	H₂N-C(=O)CH₂CH(NH₂)-COOH	233	5,41
з. Глутамін/Gln (моноамід 2-амінопентандіової кислоти)	H₂N-C(=O)(CH₂)₂CH(NH₂)-COOH	184	5,65

Продовження табл. 8.1.

1	2	3	4
Діаміномонокарбонові кислоти			
*Орнітин / Orn (2,5-діамінопентанова к-та)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	202	9,7
н. Лізин / Lys (2,6-діаміногексанова к-та)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	224	9,59
н. Аргінін / Arg (2-аміно-5-гуанідинопентанова)	$\begin{array}{c} \text{C}(\text{NH}_2)-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2) \\ \qquad \qquad \\ \text{NH} \qquad \qquad \text{COOH} \end{array}$	244	11,15
Гідрокси- та тіоамінокислоти			
з. Серин / Ser (2-аміно-3-гідроксипропанова к-та)	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	228	5,68
н. Треонін / Thr 2-аміно-3-гідроксибутанова	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	234-235	5,64
з. Тирозин / Tyr (2-аміно-пара-гідроксифенілпропанова)	$n\text{-HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	290-295	5,66
з. Цистеїн / Cys (2-аміно-3-сульфанілпропанова к-та)	$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (заст. 2-аміно-3-меркаптопропанова)	178	5,02
*Цистин / (Cys)₂ (2,2'-діаміно-3,3'-дитіодипропанова к-та)	$[\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-]_2$	258-261	5,03
н. Метіонін / Met (2-аміно-4-метилтіобутанова)	$\text{CH}_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	281	5,74
Гетероциклічні амінокислоти			
з. Пролін / Pro (2-піролідінкарбонова к-та)		220-222 (L-)	6,3
*Гідроксипролін / Нур (4-гідрокси-2-піролідінкарбонова кислота)		274	5,74
н. Гістидин / His (2-аміно-3-(4-імідазоліл)пропанова кислота)		287-288	7,47
н. Триптофан / Trp (2-аміно-3-(3-індоліл)пропанова кислота)		116-117	5,89

Примітка: **з.** – позначка замінної амінокислоти; **н.** – позначка незамінної амінокислоти;
 * - позначка непротеїногенної кислоти, що не кодується генетичним кодом.

Всі амінокислоти є кристалічними безбарвними речовинами, добре розчиняються у воді, за винятком тіоамінокислот; розчинність в органічних розчинниках гірша. Це високотопкі й оптично активні сполуки (крім гліцину). Суміш *D*- і *L*-ізомерів складає рацемат. За смаком *D*-ізомери со-

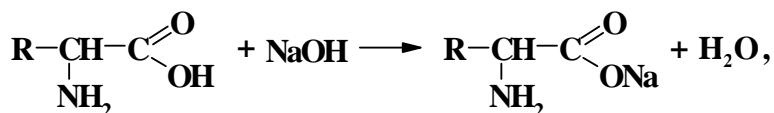
лодки, а природні *L*-амінокислоти – гіркі. При плавленні більшість амінокислот розкладається. Деякі характеристики амінокислот *див.* у табл. 8.1.1.

Бетаїнова будова амінокислот (стан нульового заряду) пояснює нездатність їх переміщення в електричному полі. Зміна рН середовища з утворенням катіонної або аніонної форм робить можливим рух катіонів і аніонів до катоду і аноду, *відп.*; при цьому можна вимірювати електропровідність розчину амінокислот. Мінімальна електропровідність спостерігається при такому значенні рН, яке відповідає максимальній концентрації цвітер-іона – стану молекули з нульовим зарядом і рівноважними концентраціями заряджених форм, т. зв. ізоелектричній точці, позначка pI , або pH_i . Особливістю амінокислот при pI є зниження їх розчинності через утрудненість сольватації біполярного йона, що пояснює близьке розташування різноименних зарядів в одній частинці (біполярний просторовий ефект).

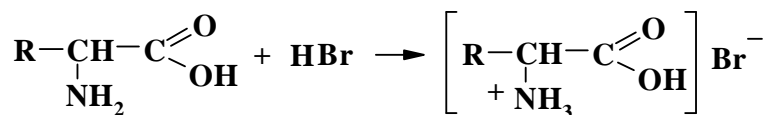
8.1.5. Хімічні властивості

Хімічна реакційна здатність амінокислот обумовлюються реакціями їхніх функціональних груп. Розглянемо типові реакції послідовно.

1. Кислотно-основні властивості амінокислот. Як показано вище, амінокислоти є амфотерними сполуками, тому здатні взаємодіяти і з лугами з утворенням за карбоксильною групою солей амінокислот:



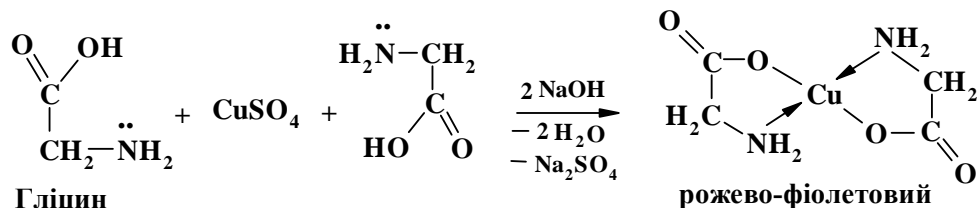
і з кислотами, з утворенням солей за NH_2 -групою, напр., галогеноводневих солей:



Бромоводнева сіль амінокислоти

Дія слабкої нітритної кислоти HNO_2 призводить до дезамінування амінокислот: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{HO}-\text{N}=\text{O} \longrightarrow \text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
Гліцин Гліколева кислота

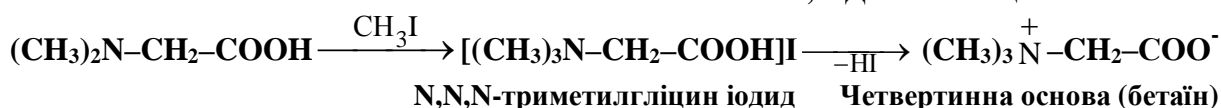
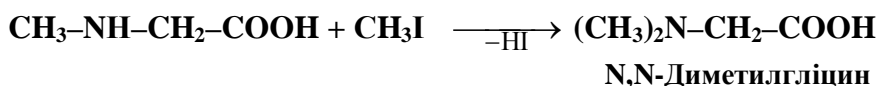
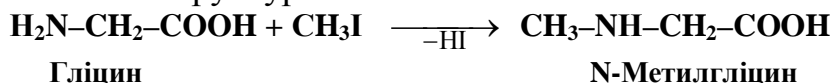
2. Реакції за аміногрупою: а) комплексоутворення. Амінокислоти за карбоксильною групою з гідроксидами або солями важких металів утворюють яскраво забарвлені солі комплексної природи. За рахунок вільної електронної пари атома N амінокислоти утворюють донорно-акцепторний зв'язок з вільними орбіталями йонів важких металів, саме це пояснює можливість комплексоутворення. У біохімії відомо т.зв. біуретову реакцію



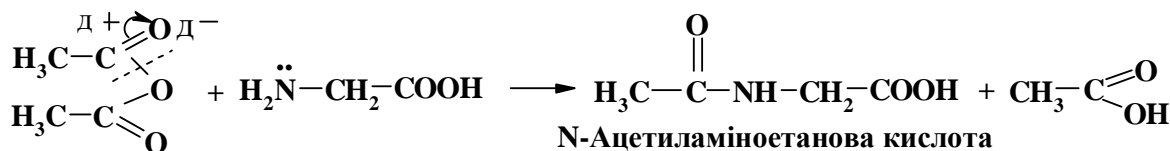
на амінокислоти з утворенням мідного комплексу рожево-фіолетового кольору. (Реакція не специфічна, оскільки комплекс утворюється з пептидами, білками, біуретом, формули $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$, звідси й назва.)

За умов реакції $\text{pH} > 7$ надлишок солі Купруму призводить до утворення $\text{Cu}(\text{OH})_2$ бірюзового кольору, який маскує рожево-фіолетовий колір мідного амінокислотного комплексу.

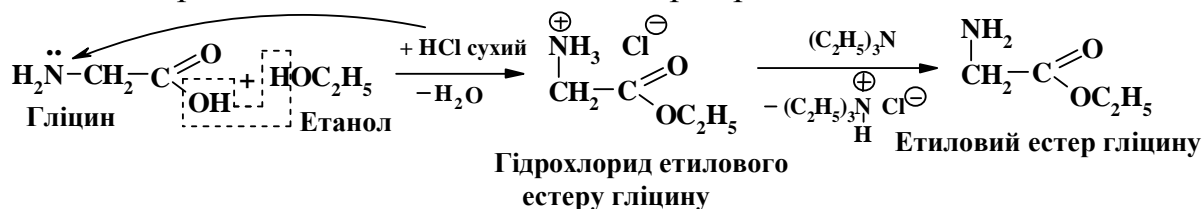
б) N-алкілювання галогеноалкілами зазвичай приводить до суміші N-моно-, N,N-ді-, N,N,N-триалкілпохідних, останні являють собою внутрішні солі бетаїнової структури:



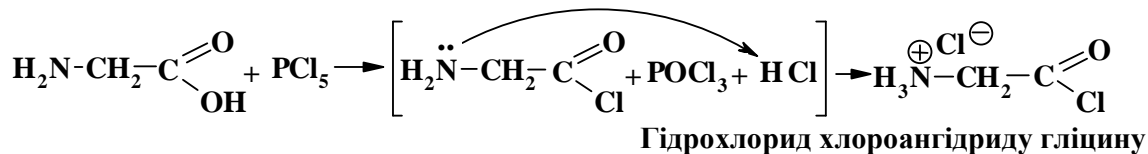
в) N-ацилювання відбувається дією таких ацилюючих агентів, як галогеноангідриди або ангідриди карбонових кислот за кімнатних умов:



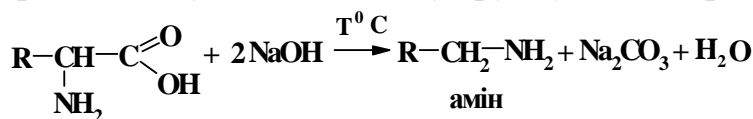
3. Реакції за карбоксильною групою: а) **естерифікація** проходить за кімнатних умов при каталітичній дії HCl двостадійно з утворенням проміжного гідрохлориду естеру амінокислоти, руйнування якого до естеру вимагає обробки слабкими основами, напр., триетиламіном або содою:



б) утворення галогеноангідридів амінокислот відрізняється від аналогічних реакцій карбонових кислот, оскільки при дії PCl_5 виділяється HCl , який взаємодіє з аміногрупою:

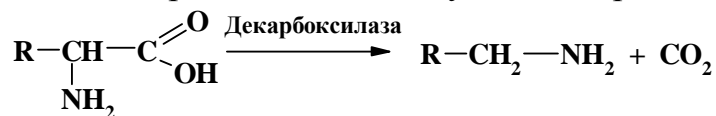


в) декарбоксилювання. Стан амінокислот, як внутрішніх солей, вимагає більш жорстких умов для декарбоксилювання, ніж аналогічний процес у карбонових кислот. Нагрівання з лугами забезпечує руйнування карбоксильної групи: CO_2 , що виділяється, зв'язується лугом у карбонати:

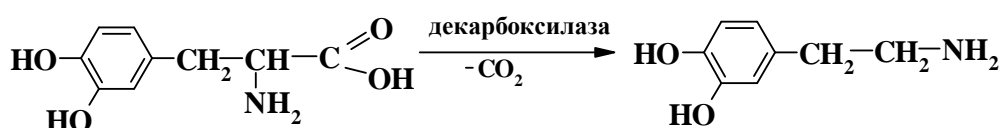
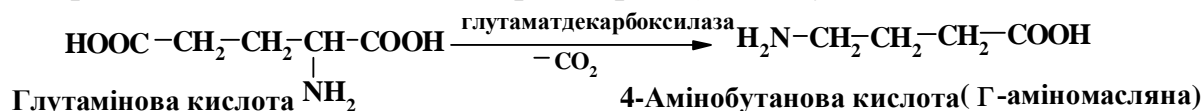


Продуктами декарбоксилювання є аміни; якщо процес відбувається у живому організмі, то т. зв. *біогенні аміни* відрізняються високою біоло-

гічною активністю і певною функціональністю. Подібні процеси в організмах каталізуються ферментами (декарбоксилазами), а умови їх протікання є набагато м'якшими.

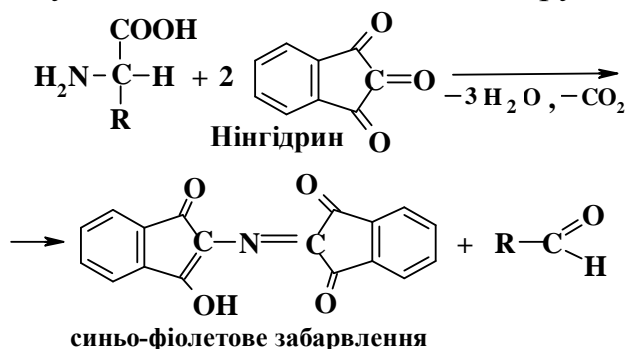


Прикладами ферментного декарбоксилювання є утворення гістаміну – продукту декарбоксилювання гістидину (див. 5.4.4.), γ -аміномасляної кислоти при декарбоксилюванні глутамінової кислоти, дофаміну – попередника адреналіну, важливого нервового медіатора-інгібітора, який виникає через декарбоксилювання 3-(3,4-дигідроксифеніл)аланіну.



2-Аміно-3-(3,4-дигідроксифеніл)пропанова кислота 4-(2-Аміноетил)-2-гідроксифенол
(3-(3,4-дигідрокси)фенілаланін, ДОФА) (дофамін)

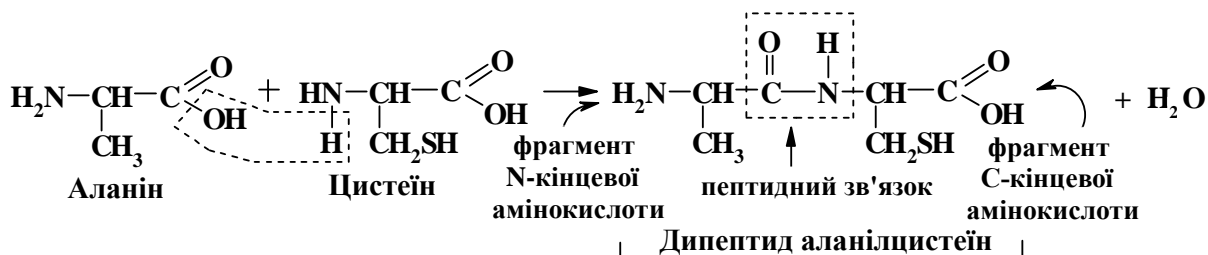
4. Якісна реакція на амінокислоти, пептиди і білки з нінгідрином також проходить через стадію декарбоксилювання. Нінгідрин – ароматичний трикетон, при нагріванні реагує зі сполуками, які мають вільні аміногрупи. В результаті кількох послідовних стадій вивченого механізму реакції спостерігається характерне синьо-фіолетове забарвлення – утворення т. зв. барвника Руемана. Реакцію зображено у скороченому вигляді:



5. Пептидний синтез. Однакові або різні амінокислоти здатні взаємодіяти одна з одною, завдяки кінцевим аміно- і карбоксильній групам з утворенням довгих полімерних молекул. Реакція полімеризації n молекул амінокислот відбувається з відщепленням молекули води і відноситься до поліконденсації, її продуктом є пептид. Поєднання 2-х молекул амінокислот приводить до дипептиду, в якому обидві молекули амінокислот сполучені амідним зв'язком $\text{NH}-\text{C}(\text{O})$, який в хімії пептидів і білків називають **пептидним зв'язком**. Електронна пара N і подвійний зв'язок $\text{C}=\text{O}$ створюють p - π -спряження, що гальмує вільне обертання навколо зв'язку $\text{C}-\text{N}$; виникає ситуація обмеження конформаційної рухливості молекули пептиду.

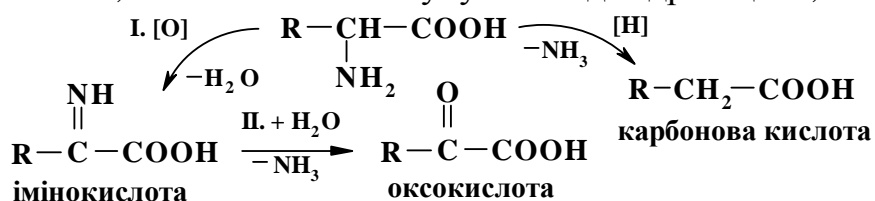
За поєднанням однакових амінокислот виникає **гомопептид** (від *гр. homos* – однаковий); якщо пептид утворюється молекулами різної природи, то його називають **гетеропептидом** (від *гр. hetero* – інший). Послідовність

сполучення певних мономерів у пептидні ланцюги дуже важлива, оскільки навіть при реакції за участю 2-х різних амінокислот, можливе утворення чотирьох різновидів дипептидів: двох гетеропептидів і двох гомопептидів, кожний з яких має власні фізичні, біологічно-активні і хімічні властивості.



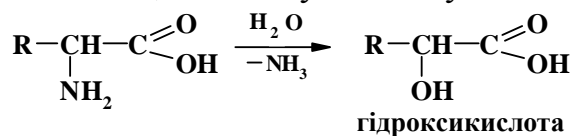
Крім аланілцистеїну, реакцію утворення якого зображено на схемі, також продуктами є цистеїнілаланін, аланілаланін, цистеїнілцистеїн. Напишіть самостійно ці реакції суміші пептидів. Цей процес лежить в основі синтезу природних пептидів та білків, але за умов ферментативного каталізу.

6. Дезамінування: а) реакції відновлення й окиснення амінокислот відбуваються з відщепленням молекули NH_3 і утворенням карбонових кислот й оксикислот, або кетокислот і супутньою дегідратацією, *відп.:*

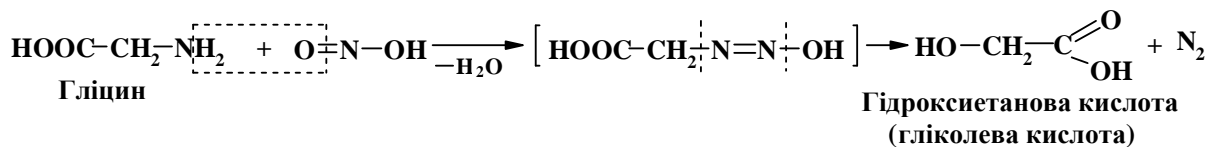


Хімічні процеси втрати аміногрупи називаються дезамінуванням, подібне окиснювальне розщеплення амінокислот поширене у природі, напр., відбувається в організмах тварин під дією ферментів оксидаз, спостерігається при білковому гнитті органічних решток.

У II-й стадії окиснювального дезамінування бере участь вода. Безпосереднє гідролітичне дезамінування амінокислот, яке відбувається у біосинтезі живих організмів (бактерій, рослин), ілюструється рівнянням:

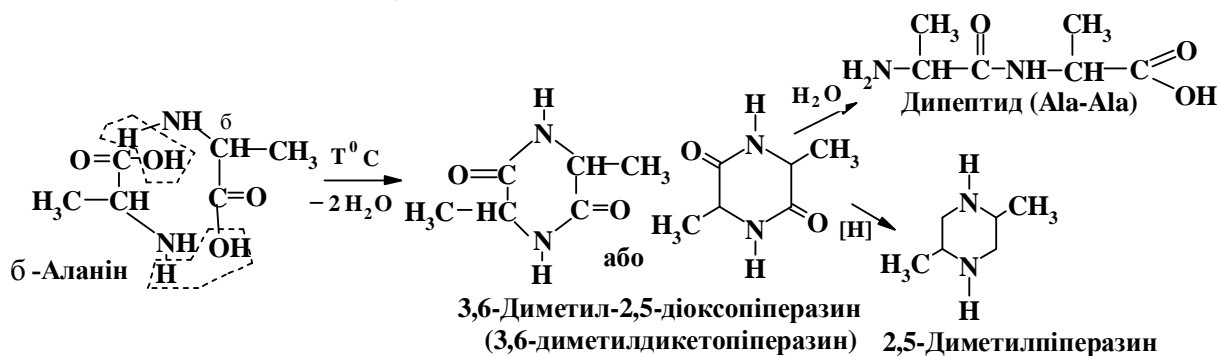


б) реакція амінокислот з нітритною кислотою також є різновидом дезамінування, яке відрізняється відщепленням N_2 . Реакцію застосовують для кількісного аналізу амінокислот шляхом вимірювання азоту.

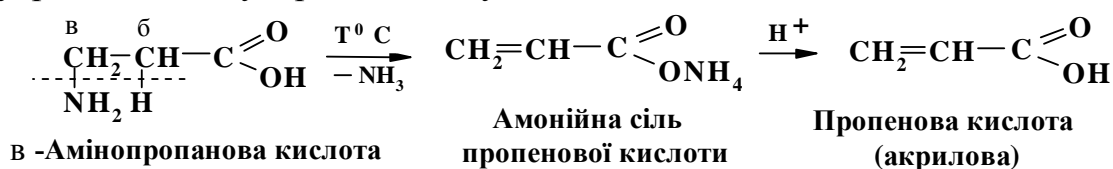


7. Поведінка α -, β -, γ -, δ -амінокислот при нагріванні. Важкотопкі амінокислоти при нагріванні перетерплюють певні структурні зміни, причому в залежності від розташування аміногрупи термоліз приводить до різних продуктів, ідентифікацією яких можна встановити належність амінокислоти до α -, β -, γ -, δ -типу.

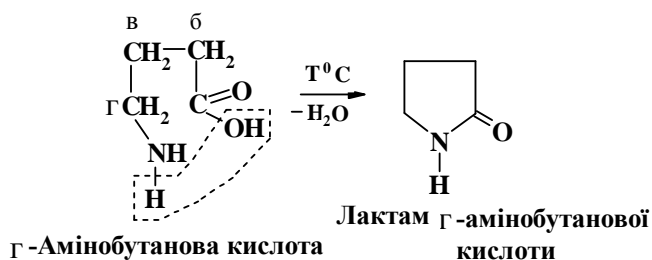
- Продуктом термолізу α -амінокислот є 3,6-заміщені дикетопіперазини – циклічні дипептиди, гідролізом одного з пептидних зв'язків яких одержують лінійний дипептид. Відновлення перетворює дикетопіперазини у піперазини. Побічним продуктом реакції є вода, дві її молекули відщеплюються від двох молекул амінокислот:



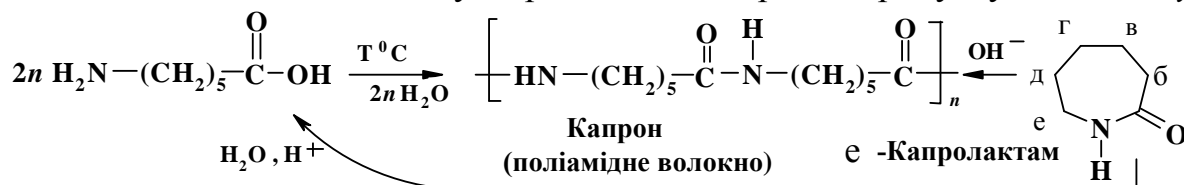
- β -Амінокислоти при нагріванні відщеплюють молекулу амоніаку і перетворюються у ненасичені кислоти, реакція може розглядатися як внутрішньомолекулярне дезамінування:



- γ - та δ -Амінокислоти перетерплюють внутрішньомолекулярну дегідратацію – відщеплення однієї молекули H_2O , з одночасною циклізацією до циклічних амідів – **лактамів**, що містять пептидний зв'язок.



- У випадку розташування аміногрупи наприкінці довгих ланцюгів амінокислот (C_5 і більше), нагрівання ε - та ін. амінокислот відбувається звичайна поліконденсація з утворенням полімерного продукту – *поліаміду*.

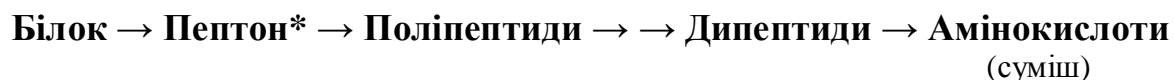


Зараз синтетичні поліамідні волокна дуже поширені – це капрон і найлон, синтетична шерсть. Через їх велику потребу розроблені спеціальні методи їх синтезу, напр., з ε -капролактаму, останній одержують з гексану.

8.1.6. Методи одержання

Зараз для препаративного синтезу в лабораторних умовах розроблено низку методів одержання амінокислот, хоча перші виділення амінокислот у 1820 р. французьким хіміком А. Браконно і в 1839 р. голландським

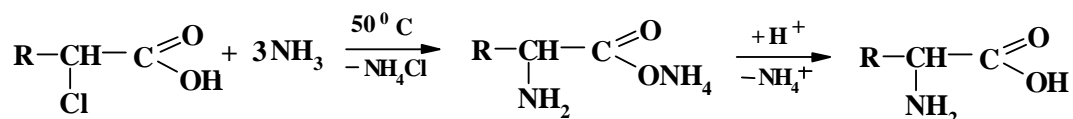
хіміком Г.Я. Мульдером та наступні – аж до 1925 р., здійснювалися з природної сировини, напр., гліцин і гідроксипролін одержано з желатину, лейцин і ізолейцин – з фібрину шерсті; тирозин, лізин, валін і пролін – з казеїну молока; аланін – з гідролізату шовку та ін., і були справжніми відкриттями свого часу. Ранній метод *кислого гідролізу білкових речовин* – тваринної і рослинної органіки, застосовується й досі у промислових масштабах за загальною схемою:



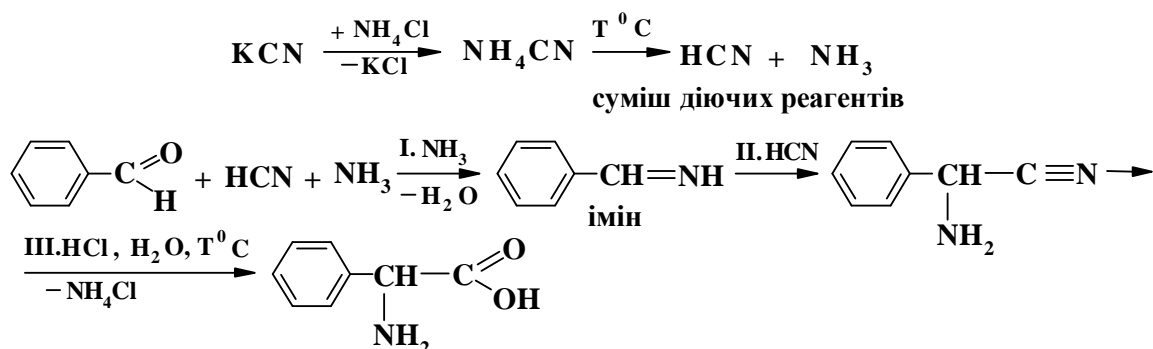
(*Пептон – продукт розкладання білків ферментами, зазвичай пепсином.)

До сучасних методів відноситься біосинтез амінокислот за допомогою мікроорганізмів. Цим методом синтезують кормові амінокислоти (лізин, аланін, деякі ін.), що використовують як біодобавки для худоби.

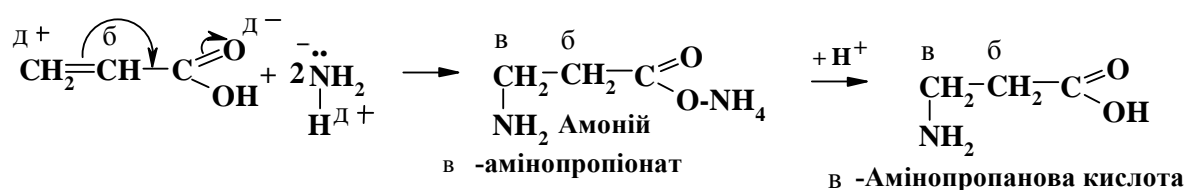
1. Амінування α -галогенозаміщених кислот. α -Хлоровмісні карбонові кислоти в надлишку NH_3 при 50°C перетворюються на амінокислоти:



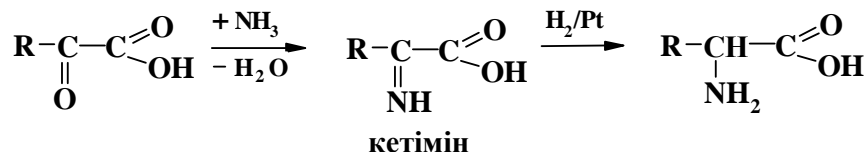
2. Синтез Штреккера-Зелінського. А. Штреккер вперше (1850 р.) одержав амінокислоти дією суміші ціанідної кислоти і ціангідринамоніаку на альдегіди. М.Д. Зелінський вдосконалив метод (1906) через використання солей KCN і NH_4Cl , які в умовах нагрівання перетворюються на реагенти (HCN і NH_3) безпосередньо в реакційній масі. Реакцію можна розглядати як триступеневий процес: 1. Дія NH_3 з утворенням іміну. II. Дія HCN з утворенням аміноціанпохідного (аміонітрилу). III. Кислотний гідроліз проміжного нітрилу до амінокислоти.



3. Приєднання амоніаку до ненасичених α , β -кислот відбувається за механізмом електрофільного приєднання A_E всупереч правилу Марковникова, що пояснюється $-I$ -ефектом карбоксильної групи:

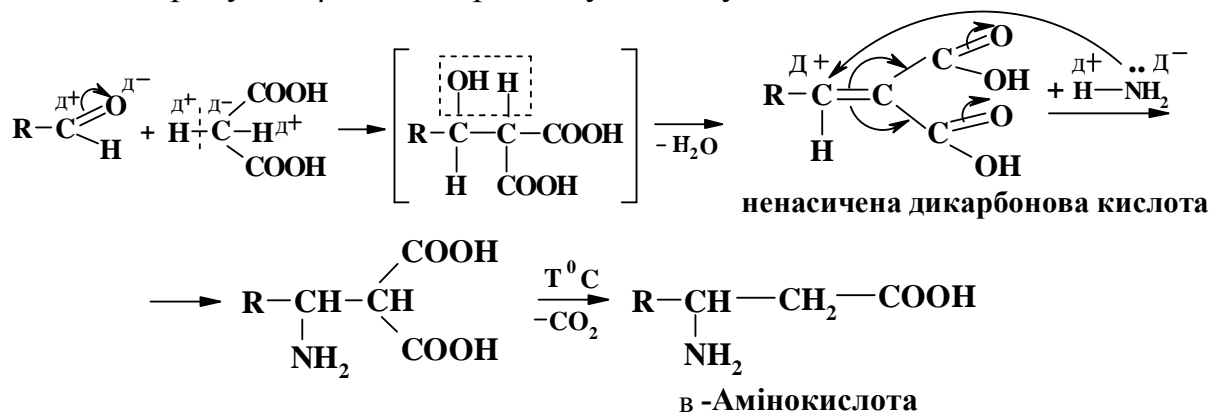


4. Каталітичне амінування α -кетокислот. Реакція взаємодії α -кетокислот і амоніаку відбувається на каталізаторах Pt або Pd. Спочатку утворюється кетімін, саме його каталітичним відновленням одержують α -амінокислоти:



5. Метод на основі реакції маленової кислоти й альдегіду. Взаємодія реагентів нагадує альдольно-кетонову конденсацію, де роль альдегіду з йонізованим Гідрогеном навколо α -C-атома відіграє маленова кислота, а відщеплення молекули води приводить до ненасиченої кислоти.

Приєднання амоніаку за подвійним зв'язком продукує амінодикарбонову кислоту, декарбоксилюванням якої шляхом нагрівання одержують бажаний продукт – β -амінокарбонову кислоту.



8.1.7. Екологічна небезпека застосування амінокислот як БАД

Екологічної небезпеки з боку амінокислот як складових живильних білків необхідних організму, в плані забруднення не існує. Однак в останні роки посилюється використання біологічно активних добавок (БАД), які рекомендують фармацевтичні фірми, реклама та дієтологи спортивного харчування.

До складу БАД входять окремі амінокислоти або їх суміші. Логіка дуже проста: оскільки речовини не мають токсичних властивостей, є природними сполуками, можуть бути одержані з природної сировини, то використання їх з метою збільшення м'язової маси або лікування є цілком обґрунтованим. До того ж наводяться клінічні дані, не завжди повні та перевірені. Небезпека для людини з боку застосування БАД може пояснюватися такими фактами. Амінокислоти як складові багатьох ліків і БАД є сильнодіючими БАР: γ -аміномасляна кислота при передозуванні викликає тремтіння кінцівок, задишку, занепокоєння, підвищення лізину – збільшення рівня холестерину, фенілаланіну – стрибок артеріального тиску. До того ж, фенілаланін і тирозин сприяють живленню і росту пухлин, надлишок лейцину підвищує вміст амоніаку в організмі, а суміш ізoleyцину, лейцину і валіну може викликати гіпоглікемію.

Натрій і калій глутамати – найпоширеніші фастфудні і смакові харчові добавки, спричиняють нудоту, болі у кишківнику, а їх передозування викликає тяжкі отруєння. Харчові добавки, що містять триптофан, взагалі заборонені в США до виробництва та застосування через випадки захворювань крові. Особливо небезпечними є генетично модифіковані амінокислоти з транс-генної сої.

Таким чином, неконтрольований прийом амінокислотних препаратів і білково-вітамінних коктейлів, які з найкращими намірами пропонує комерційна фармація, може викликати для людини небезпечні наслідки, тому дослідження в цьому напрямку фармацевтичної та біоорганічної хімії є заставою безпечних ліків зі суворо спрямованим напрямом дії.

8.2. ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО БУДОВУ ПЕПТИДІВ І БІЛКІВ

8.2.1. Білки у живих системах

Зараз усім розвитком таких сучасних природознавчих наук, як хімія, біологія, мікробіологія, хімія ФАР, біоорганічна хімія, біохімія, доведено, що всі живі організми мають білкову природу. Ця обставина дозволяє вважати білки найважливішими природними сполуками, а їх синтез – надзвичайно досконалим природним механізмом, що забезпечує життя на планеті та його різноманітність. Білки і пептиди мають суворо організовану полімерну будову з мономерними ланками у вигляді залишків амінокислот, сполучених пептидним зв'язком у певній послідовності. Молекулярна маса білків має діапазон від 5–10 тис. Да до понад кількох млн Да.

Міжнародна назва білків – **протеїни** (від *гр. prōtos – перший*, що, ймовірно, має значення – головний або основний). Організм тварин і людини складається на 50 % з білків, їх вміст у рослинах менший – до 35 % (особливо збагачені бобові й злакові). Вдале визначення *живим організмам* дав біофізик М.В. Волькенштейн (1912–1992): «Це відкриті, саморегульовані і самовідтворювальні системи, побудовані з біополімерів – білків і нуклеїнових кислот».

Пептиди – це теж білкові сполуки, що відрізняються від білків тільки меншими величинами молекулярної маси (до 5 тис.) і довжиною полімерного ланцюга: від двох (дипептид) до 100 амінокислотних залишків).

У багатьох науках дослідження білків і пептидів займають центральне місце, завдяки їх головній ролі у життєдіяльності організмів. Щоб читач переконався в цьому, розглянемо значимість білків в організації та забезпеченні життя, а також деякі функції природних пептидів і білків.

Елементарна життєва система – клітина. складається з:

- **мембрани** – складної багат шарової ліпідно-білкової системи,
- **ядра** – високоорганізованого апарату, що містить нуклеїнові кислоти і спеціальні білки (білки ядерного порового комплексу, рибосомальні, специфічні білки ядерної ламіни, нуклеопротеїнові комплекси хромосом і хроматину);
- **цитоплазми** – білкової системи, що містить цитозоль і цитоскелет.

Цитозоль – безструктурний цитоплазматичний матрикс або рідка частина цитоплазми, в цитозолі знаходяться всі мономері, які необхідні клітині для синтезу біополімерів, а 20 % його маси припадає на білки. Крім синтезу білків, у цитозолі відбувається дозрівання білків: реакції їх фосфорилювання, карбоксилування, гідроксилування.

Цитоскелет – це система внутрішньоклітинного каркасу, що зберігає форму клітини, фіксує мембранні білки, містить ендоплазматичну сітку і філаменти – білкові волокна. Велику роль у побудові цитоскелета відіграють актин, міозин, кератин і тубулін, які відносяться до фібрилярних білків.

Покривні тканини організмів: смух, хутро, шкіра, волосся, пір'я, нігті і рогова речовина панцирів, копит, рогів, тканини внутрішніх органів, судини, м'язи, сухожилля, слизові оболонки, кров, молоко для вигодовування потомства – все це являє собою білкові речовини з різноманітними функціями.

1. Структурна функція, тобто білки – це будівельна основа клітинних мембран і мембран органел, напр., фіброїн шовку, колаген сполучних тканин, α -кератин шкіри, нігтів, склери очей, суглобів, кісток; еластин – білок кров'яних судин і зв'язок.

2. Скорочувально-рухова функція: роботу м'язів забезпечують актин і міозин; у найпростіших рух джгутиків і війок – тубулін; рух бактерій у градієнті концентрацій забезпечує мальтозозв'язуючий білок.

3. Транспортна функція – перенос кисню в організмах забезпечує гемоглобін, карбонових насичених кислот – альбумін, переміщення електронів здійснюються за допомогою цитохрому *c*; ліпіди транспортуються β -ліпопротеїном; йони міді в крові переносяться церулоплазміном; транспортні пептиди – граміцидини А, В, С і йонофори-антибіотики типу валіноміцину, утворюють йонні канали в мембранах клітин.

4. Каталітична функція здійснюється ензимами, або ферментами – найефективнішими і вузькоспеціалізованими білками з каталітичною активністю і високою вибірковістю. Біохімічні реакції в організмах проходять при температурі тіла організму, нормальному атмосферному тиску, завдяки біокаталізаторам – білкам-ферментам. Їх прикладами є АТФ-ази, трипсин, РНК- і ДНК-полімерази, декарбоксилаза та ін.

5. Гормональна – функція, що викликає зміни метаболічних процесів в організмі, завдяки невеликим кількостям (10^{-6} мг) особливих БАР – гормонів. Більшість гормонів (підшлункової залози, гіпофізу, гіпоталамусу) є речовинами білкової природи, напр., гормон росту соматотропін, гонадотропін, тиреотропін, або пептидами – це глюкагон, вазопресин, окситоцин, брадикінін.

6. Захисна функція здійснюється через інтерферони – противірусні агенти білкової природи, і білкові фактори імунітету – імуноглобулін, антитіла, лімфокіни, систему комплементу, які допомагають організму боротися зі збудниками інфекцій, долати патологічні стани. Білки тромбін і фібриноген забезпечують зсідання крові, протидіючи кровотечі; фактори некрозу пухлин викликають розчинення чужорідних пухлинних клітин певних типів.

7. Рецепторну функцію виконують білки-рецептори, напр., нейромедіатори, холінорецептори, рецептори мембранної поверхні різних клітин крові, чутливий до світла і здатний перетворювати світлові сигнали – родопсин.

8. Регуляторну функцію діяльності клітинного механізму виконують білкові репресори, гістони, м'язові та генні регулятори, природні пептиди м'язових тканин: ансерин, карнозин, інсулін.

9. Енергетична функція забезпечується споживанням білкової їжі, яка є джерелом енергії та необхідних для нормальної життєдіяльності вітамінів і біогенних елементів. Джерелами енергії є клейковина пшениці, міозин м'язів та ін. Продукти, що збагачені рослинним білком: кукурудза, соя, рис, горох, квасоля та ін. бобові, овочі та фрукти; тваринний білок містять м'ясо, продукти моря, риба, молоко, ікра та печінка риб і тварин.

10. Запасна функція полягає у здатності речовин білкової природи утворювати відкладення, тобто запас білків для створення живильного сировини або для проростання насіння. До запасних білків відносяться білок феритин, що створює запас заліза у селезінці, гордеїн ячменю, зеїн жита, казеїн молока, овальбумін курячих яєць.

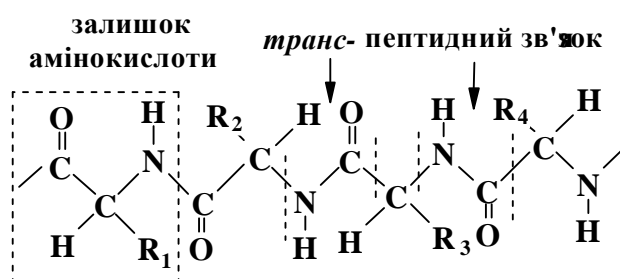
Якщо до всього переліченого додати функціональні можливості білків і пептидів як антибіотиків (актиноксантин, актиноміцин), найсильніших природних токсинів (ботулін, рицин, фаллоїдин), нейропептидів мозку (енкефаліни, ендорфіни та ін.), алкалоїдів-пептидів (ерготамін, ергозин), то навіть і тоді загальна картина білкового різноманіття природи буде неповною.

8.2.2. Будова білків і пептидів

Структуру білків розглядають за пропозицією датського біохіміка К.У. Ліндерстрема-Ланга на чотирьох організаційних рівнях.

Рівень I. Первинна структура – це лінійна певна та специфічна для кожного білка послідовність амінокислотних залишків, сполучених пептидним зв'язком у полімерний ланцюг. Вона характеризується якісним амінокислотним складом, порядком послідовності амінокислот, довжиною молекули, молярною масою. Первинна структура визначає всі наступні рівні організації білків (2-4 рівні). У молекулі білка атоми пептидного зв'язку і два α -C-атоми ланцюга розташовані в одній площині, відхилення дуже незначне (5°), атоми Оксигену (C=O) та Гідрогену (N-H) є у *транс*-положенні щодо C-N- зв'язку.

Уявлення про первинну структуру поліпептидів на основі мономерних



Фрагмент білкової молекули – тетрапептид

амінокислот належать Е.Г. Фішеру (1902 р.), хоча аналогічні погляди на природу білків уперше (1888) виникли в українського біохіміка О.Я. Данилевського, але він помилково стверджував, що структурною одиницею білків є біурет складу $R-NH-C(=O)-NH-C(=O)-R_1$.

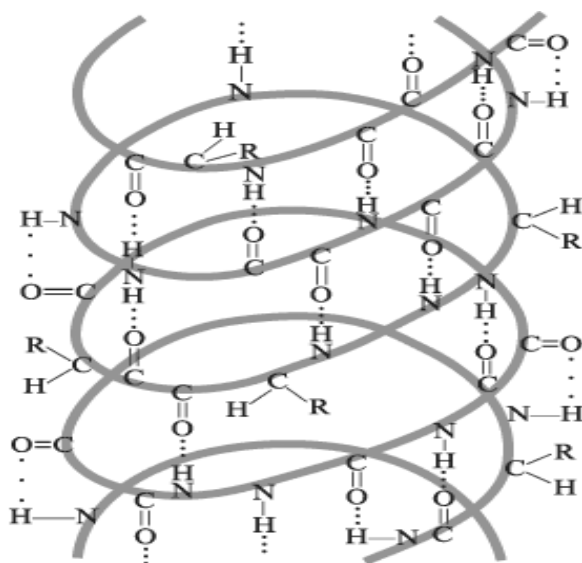
Первинну структуру визначають шляхом безпосереднього аналізу амі-

нокислотної послідовності або за рахунок розшифрування нуклеотидної послідовності відповідних генів.

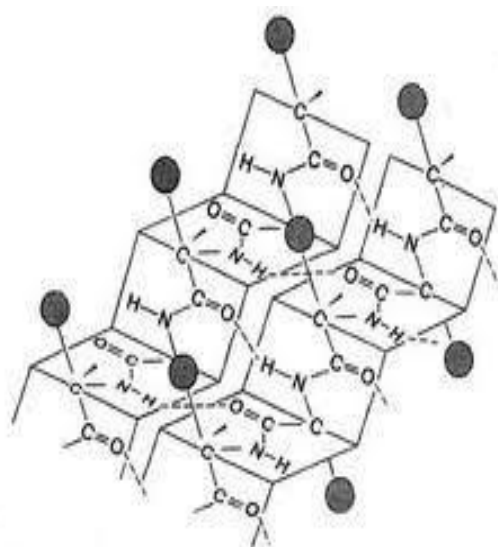
Рівень 2. Вторинна структура – це конфігурація пептидного ланцюга в просторі, впорядковане розташування його окремих ділянок, зміна конформацій молекули, внаслідок виникнення водневих зв'язків. Впорядкованість виникає через утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків в макромолекулі між пептидними угрупованнями або між пептидною і бічною групами, або між бічними групами, а також через міжмолекулярні водневі зв'язки, які діють між близько розташованими поліпептидними молекулами. Розгляд вторинної структури не бере до уваги конформацію бічних замісників ланцюга і не дає уявлень про просторову форму макромолекули, оскільки розглядає як *регуляторні ділянки* ланцюга, так і *безструктурні* (ін. назва – *аморфні*) області. Будову вторинної структури з'ясували американські біохіміки Л. Полінг і Р. Корі (1951 р.)

Т. зв. **слабкі взаємодії** на рівні водневих зв'язків примушують молекулу на певних (регуляторних) ділянках згортатися й утворювати кручення – β -вигин, α -спіраль, β -структуру (тип складчастого листа). Обидві останні розглядаються як дві α - та β -конформації – це найважливіші типи вторинної структури, їх прикладами серед природних білків є шерсть і шовк, *відп.*

α -Конформація – це спіраль з правим напрямком обертання для більшості поліпептидів, напр., α -кератину; ліве, тобто проти стрілки годинника –



Утворення α -спіралі пептидів, завдяки внутрішньомолекулярним водневим зв'язкам 1 \rightarrow 4 (за Л. Полінгом, Р. Корі, 1951 р.)



Структура складчастого листа (β -конформація поліпептидів за У. Астбері, 1941 р.)

зустрічається рідше і характерне для колагену. Скручують спіраль водневі зв'язки між Гідрогеном аміногрупи першого і Оксигеном карбоксилу четвертого амінокислотного залишку поліпептидного ланцюга, див. схему 8.2.1, але водневі зв'язки виникають і між молекулами, схема 8.2.2. Радикали амінокислот α -спіралі стирчать назовні. α -Спіральні білки зазвичай збагачені залишками цистеїну, тому при окисненні тіольних фрагментів утворюють S–S-попе-

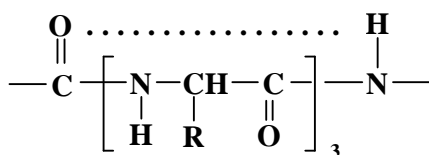


Схема 8.2.1. Водневі зв'язки між групами C=O і NH кожних 1-ого і 4-ого залишків амінокислот всередині молекули протеїну (α-спіралі)

речні **ковалентні** (тому і міцні) зв'язки: внутрішньоланцюгові та міжланцюгові – між сусідніми просторово зближеними α-спіралями, схема 8.2.3. β-Конформація (β-складчастість – це інша форма розміщення поліпептидного ланцюга у просторі, вона має витягнуту зигзагоподібну форму, її структура нагадує розтягнуту α-спіраль і характерна для β-кератинів. Вона формується площинами, закріпленими водневими зв'язками між паралельними ланцюгами пептидів. У фібрилярних білків α- і β-конформації можуть переходити за певних умов одна в одну. Історично саме конформацію складчастого листа було описано першою як витягнутий асоціат зигзагоподібних поліпептидних ланцюгів. Отже, природа вторинної структури основана на взаємодії фрагментів пептидного скелета.

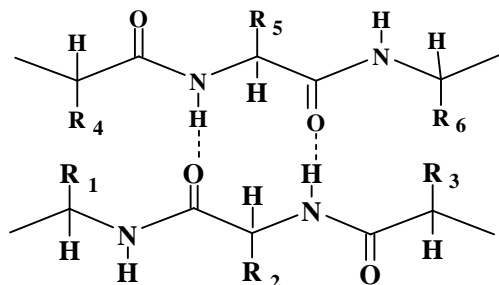


Схема 8.2.2. Водневі зв'язки між β-спіралями

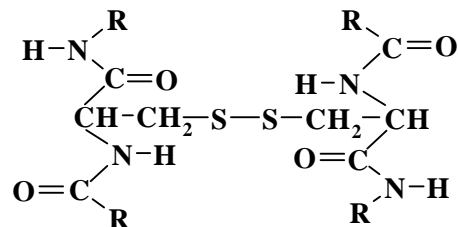


Схема 8.2.3. Дисульфідні зв'язки між β-спіралями

Рівень 3. Третинна структура – це просторова організація білка за рахунок хімічних властивостей і гідрофобних особливостей радикалів амінокислот, тобто цей рівень завдячує радикалам і виникає автоматично. Третинна структура характеризує просторове упорядкування не тільки регуляторних, але й аморфних ділянок макромолекули.

У нативному стані, тобто природній конформації, придатний для виконання біологічних функцій білок знаходиться саме у третинній структурі, яка проявляється у кулеподібній або нитчастій формах білкової молекули. Саме форма третинної структури поділяє білки на 2 основних типи – глобулярні (від лат. *globulus* – кулька) і фібрилярні (від лат. *fibrilla* – ниточка, волокно). Згортання вторинної структури у клубки з розташуванням полярних гідрофільних груп ззовні, а неполярних гідрофобних груп – всередині, приводить до ефективного утворення – глобул. Такий вигляд мають транспортні, каталітичні і регуляторні білки. Якщо спіралеподібні макромолекули розташовуються поряд, вздовж одна до одної, вони утворюють ниткоподібні структури – фібрили або пучки. Білки фібрилярної будови є структурними або захисними, вони лежать в основі шкіри, волосся, м'язової тканини (міозин).

Стабілізація третинної структури зобов'язана зв'язкам між бічними угрупованнями амінокислотних залишків: дисульфідним і водневим зв'язкам, солевим і естерним місткам, дипольним, йон-дипольним взаємодіям, притяганням груп дією ван-дер-ваальсових сил, а також різного роду йонним ефек-

там – силам електростатичної природи, гідрофобним і торсійним взаємодіям.

Дисперсійні сили притягання і відштовхування електронних оболонок багатьох атомів поліпептидних молекул поєднуються у такий вид слабких взаємодій як ван-дер-ваальсові, за ім'ям голландського вченого І.Д. Ван-дер-Ваальса, який вперше (1837) ввів уявлення про існування цих нековалентних сил, що є результатом відштовхування електронною оболонкою атома А електронів атома В, але притягання до неї позитивного ядра атома В і навпаки.

Дійсно, взаємодії такого типу, схема 8.2.4, є дуже слабкими, але через їх численність вони чинять вагомий внесок до загальної енергії нековалентних взаємодій всередині поліпептидної молекули і її просторової форми. Відстань, що відповідає мінімальній енергії притягання – найстабільнішому стану, дорівнює сумі ефективних радіусів атомів, що взаємодіють: $R_{ef} \approx R_A + R_B$.

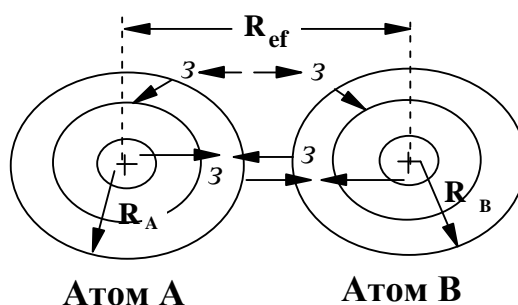
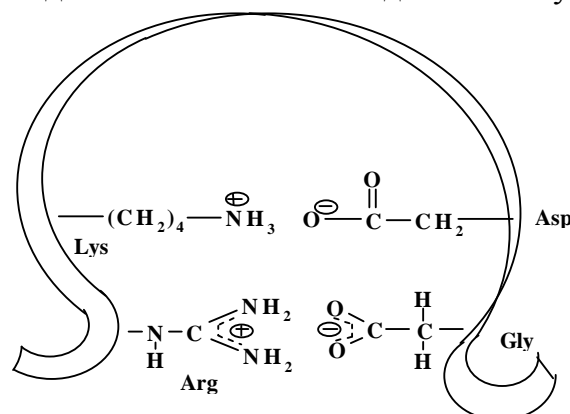


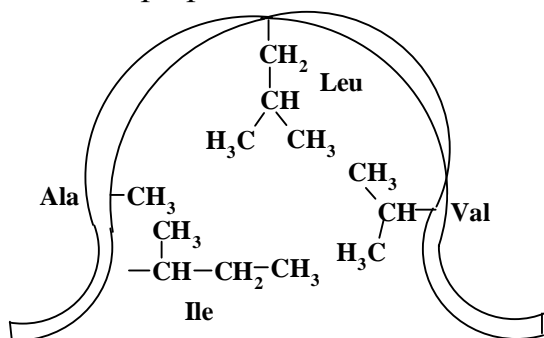
Схема 8.2.4. Модель ван-дер-ваальсових взаємодій між атомами пептидних молекул

Йонні зв'язки утворюються у випадку наявності в білковій молекулі амінокислотних залишків з додатковими карбоксильними групами (аспарагінова і глутамінова кислоти) або нітрогеновмісними угрупованнями (лізин, гістидин, аргінін). Стан таких пептидів і білків переважно йонізований. Наслідком цього ефекту є *електростатичні взаємодії* між угрупованнями.



Йонні зв'язки фрагмента пептиду

Гідрофобні взаємодії пояснюються виштовхуванням з гідрофільного

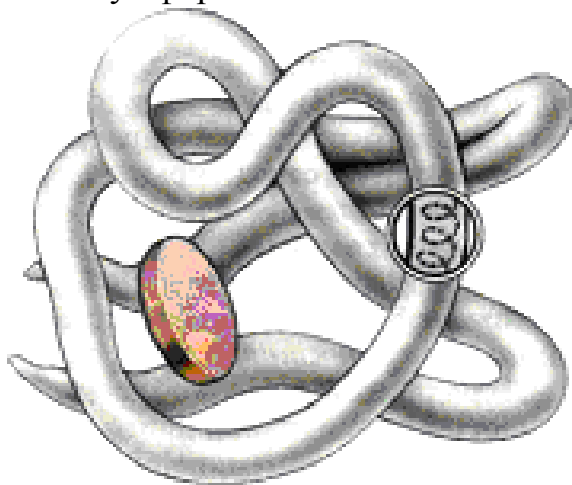


середовища (води) неполярних замісників з метою обмеження небажаного сусідства. Оскільки природа води вимагає повернення до впорядкованого стану, відбувається вимушене упакування бічних неполярних замісників у системи за типом структурних кластерів, що термодинамічно є вигідним.

Для наочного уявлення третинної структури наведено глобулярний білок крові міоглобін (с. 246): його спіраль має компакту форму кулі, всередині розташований ферумовмісний гем – комплекс порфірину з Fe^{2+} (у

вигляді диска). Рентгеноструктурний аналіз з встановленням структури міоглобіну здійснив англійський фізико-хімік і біохімік Д. Кендрю у 1960 р.

4 рівень. **Четвертинна структура** (за визначенням англійського фізика Д.Д. Бернала) – найвищий рівень організації білкових молекул з утворенням надмолекулярного тривимірного комплексу. Четвертинна структура виникає як результат асоціації (об'єднання) кількох пептидних ланцюгів з первинною, вторинною і третинною структурами, вона описує взаємне розташування в просторі окремих поліпептидних ланцюгів і характер їх впливу на рівні слабких взаємодій. В одну велику молекулу з'єднуються пептидні макромолекули у формі глобул, кожна з яких є **протомером**, саме вони об'єднують субодиниці. Протомери являють собою функціонально активну частину сформованого ансамблю поліпептидних молекул.



Третинна структура білка міоглобіну



Четвертинна структура гемоглобіну

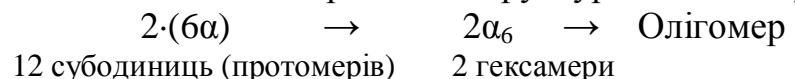
Біологічна функціональність обумовлює специфічність четвертинної структури. Взаємодія субодиниць забезпечує регуляцію біофункцій. Білки такого типу поєднуються до **олігомерів**. Субодиниці можуть бути однаковими: 12 однакових субодиниць ферменту глутамінсинтетази бактерії *E. coli*, або різними: 2 субодиниці α і 2 субодиниці β утворюють два протомери, кожний складу $\alpha\beta$, олігомера гемоглобіну крові, тобто $\alpha_2\beta_2$, отже 4 субодиниці утворюють дві

пари протомерів:



Схема 8.2.5. Організація олігомеру гемоглобіну

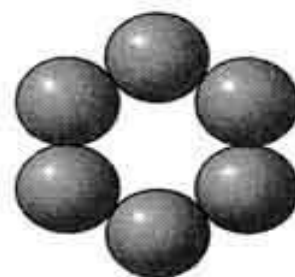
При ідентичних складових олігомерів зникає різниця між визначенням субодиниць і протомерів, внаслідок однакового оточення. Модель олігомера глутамінсинтетази *E. coli* та схема її організації ($2\alpha_6$) виглядають простіше, ніж гемоглобіну. Її будову доведено методами рентгеноструктурного аналізу й електронної мікроскопії.



Електронні мікрофотографії ферменту глутамінсинтетази дозволяють виявити просторове розташування молекули у вигляді двох гексамерних глобул, що розміщуються одна на одній. Олігомерну структуру має більшість внутрішньоклітинних білків.



Вид збоку



Вид зверху

Модель четвертинної структури глутамінсинтетази

8.2.3. Хімічні властивості білків

Хімічні властивості пептидів і білків, перед усім, визначаються їх деградацією під дією електролітів, органічних речовин (детергентів різної природи, сечовини, комплексоутворювачів), підвищених температур (50-60 °C, для термостабільних – 100 °C), зміни рН середовища (індивідуально для кожного, оскільки існують білки, стійкі при $\text{pH} < 7$, стійкі за лужних умов $\text{pH} > 7$ і такі, що зберігають нативну структуру тільки за нейтральних умов $\text{pH} = 7$).

Руйнування структур білка всіх рівнів, тобто зміна нативної конформації молекули з втратою нею біологічної активності через різку зміну фізико-хімічних властивостей, називається **денатурацією**. При цьому молекула зберігає первинну структуру, послідовність амінокислотних залишків, але через конформаційну руйнацію переходить до неупорядкованого стану (схема 8.2.6).

У деяких випадках денатуровану молекулу білка можна «реанімувати», тобто відновити її до вищого ступеню організації – нативної просторової конформації, з поверненням біологічної активності. Такий зворотний процес має назву – **ренатурація**: вперше ренатурацію ферменту рибонуклеази здійснив американський хімік К.Б. Анфінсен (1961 р.). Обмежений протеоліз або повний гідроліз здатні руйнувати і первинну структуру білків, що призводить до пептидних молекул різної довжини або амінокислотних мономерів, *відп.*

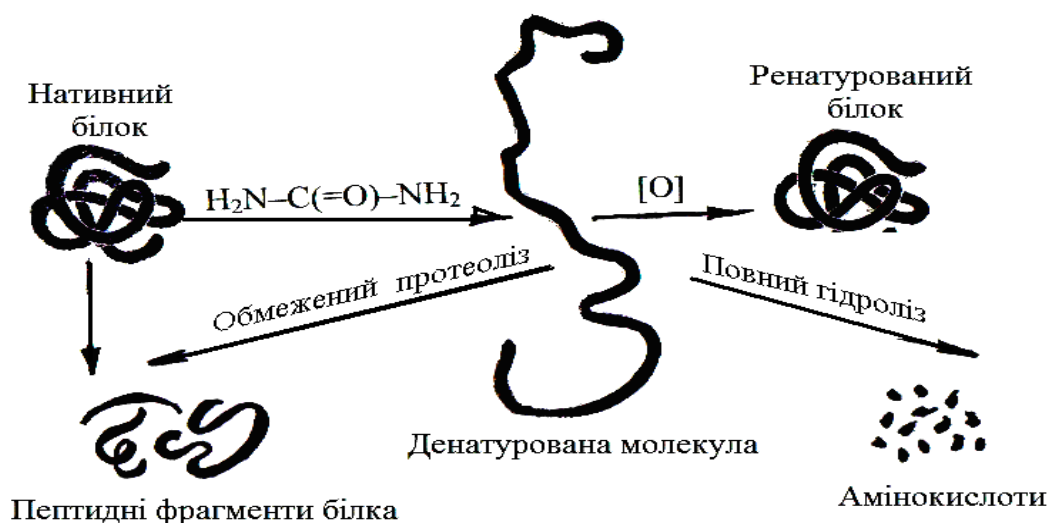


Схема 8.2.6. Денатурація та ренатурація глобулярного білка

В результаті денатурації під дією 8М розчину сечовини руйнуються спіральні ділянки рибонуклеази, знищується її конформаційна неповторність, зникає здатність переносити O_2 . Віддалення сечовини і обережне окиснення ренатурує конформаційний стан і відновлює активність ферменту.

Обмежений протеоліз денатурованої молекули або нативного білка, коли гідролізується тільки деяка частина пептидних зв'язків, призводить до фрагментації молекули з утворенням коротких пептидів (три-, тетрапептидів і довше). Для повного ферментативного або хімічного гідролізів, результатом яких є суміш амінокислот, необхідний денатурований стан молекул з доступними для дії ферменту (електроліту) пептидними зв'язками.

8.3. ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ВУГЛЕВОДИ

8.3.1. Загальна характеристика класу

Одним з найважливіших і основних класів природних сполук на рівні з білками є **клас вуглеводів** (ін. назви **сахариди**, або **цукри**, також зустрічається термін – **карбогідрати**, застаріла назва – **гліциди**, або **глюциди**). Назва класу походить від коренів назв двох речовин «**вуглець**» (карбон) і «**вода**» (гідрат), до того ж їх склад зазвичай виражається загальною формулою $(C \cdot H_2O)_n$, де $n \geq 4$ або $C_nH_{2n}O_n$. Назва класу відома з 1844 р., коли її запропонував хімік К.Г.(Е.) Шмідт (1822–1894, Росія). За хімічною належністю вуглеводи відносяться до багатофункціональних сполук, оскільки містять кілька гідроксильних груп і карбоніл, тому вони є сполуками зі змішаними функціями – гідроксиальдегідами або гідроксикетонами.

8.3.2. Класифікація вуглеводів

Вуглеводи поділяють на 3 основних типи:

I. Монози, або **моносахариди** (від *гр. monos* – один + *санскр. sakchar* – сік тростини) – це мономерні полігідроксикарбонільні сполуки, які не здатні гідролізуватися й являють собою найпростіші вуглеводи з кількістю атомів Карбону у ланцюжку молекули від чотирьох до дев'яти; їх прикладами є треоza (4 атоми C), рибоза (п'ять C), глюкоза (шість C), седогептулоза (сім C) та ін. Монози є первинними продуктами реакції фотосинтезу рослин.

II. Полісахариди (від *гр. poly* – багато), або **поліози** (також синонім **глікани**) – типові природні полімери, які розглядаються як продукти поліконденсації моносахаридів, їх молекули містять тисячі ланок моноз, на які вони і розщеплюються в результаті гідролізу, здатність до якого відрізняє їх від моноз. Їх представниками є крохмаль, клітковина, агар, целюлоза.

III. Олігосахариди (від *гр. oligos* – небагато + *санскр. sákchar* – сік тростини + *eidos* – вид) – це проміжний тип вуглеводів, який розташовується між монозами і поліозами. Олігосахариди теж є продуктами поліконденсації моноз – олігомерами, що містять невелику кількість монозних залишків (від 2-х до 10) у ланцюзі. Також як і поліози, вони здатні до гідролізу.

Серед представників олігосахаридів, які також мають малопоширену назву – **цукроподібні**, **дисахариди**: сахароза (складається зі залишків

α -D-глюкози та β -D-фруктози, що поєднані зв'язками α -1 \rightarrow 2), лактоза (з β -D-галактози + α -D-глюкози зі зв'язком β -1 \rightarrow 4), мальтоза (з двох залишків α -D-глюкози, 1 \rightarrow 4), трегалоза (з двох α -D-глюкоз, 1 \rightarrow 1), целобіоза (з α -D-глюкози + β -D-глюкози, 1 \rightarrow 4); **трисахариди** – це рафіноза (D-галактоза + D-глюкоза + D-фруктоза), генціаноза, трифруктозан; **тетрасахариди** (стахіоза). Якщо олігосахарид складається з однакових моноз, його відносять до **гомосахаридів** (мальтоза, трегалоза). Різні монози у складі олігосахаридів класифікують їх як **гетеросахариди** (сахароза, рафіноза).

За кількістю атомів Карбону у ланцюзі моноз їх поділяють на **тетрози** (тетра- – чотири атоми С), **пентози** (пента- – 5С), **гексози** (гекса- – 6С). Для повноти визначення на початок назви додають корені функціональності, тобто альдотетрози, альдопентози, кетотетрози, кетогексози і т. д.

За функціональністю (тобто належністю до альдегідів або кетонів) монози поділяють на **альдоз** і **кетози**, ці назви складаються з коренів відповідних класів з доданням суфікса *вуглеводів* – -оз(а).

8.3.3. Номенклатура моноз

Для моносахаридів існують історично складені назви, див. *Генетичні ряди D-альдоз і D-кетоз* (схеми 8.3.1 і 8.3.2), для деяких зберігаються тривіальні назви: виноградний цукор (глюкоза), плодовий цукор (фруктоза). Загальноприйняті суфікси для гідроксиальдегідів – -оз(а), це ксилоза, манноза; для тетра- і пентагідроксикетонів – -улоз(а): еритрулоза, рибулоза. За номенклатурою ІУРАС в назві альдоз вказується аномерна форма α - або β - (пояснення див. далі) + належність до D- або L-ряду + скорочена тривіальна назва – т. зв. *конфігураційний префікс* (запис курсивом) + назва за кількістю атомів С + наприкінці суфікс – -оз(а), напр., загальноприйняті назви D-еритроза, D-рибоза і D-глюкоза змінюються на систематичні – α -D-еритро-тетроза або β -D-еритро-тетроза, α -D-рибо-пентоза або β -D-рибо-пентоза, α -D-глюко-гексоза або β -D-глюко-гексоза; за аналогією надаються назви монозам L-ряду, напр., β -L-галакто-гексоза.

При нумерації атом С з альдегідною групою одержує **перший номер**. Перелічення замісників відбувається за абеткою. Відсутність групи –ОН в формулі відбивається префіксом *дезокси-* в назві монози, напр., тривіальна назва α -2-дезокси-D-рибоза відповідає назві за номенклатурою ІУРАС – α -2-дезокси-D-рибо-пентоза.

Для кетоз в номенклатурі ІУРАС з'являється складність, оскільки конфігураційний тривіальний префікс відповідає не назві кетози, **а назві альдоз**, що має залишок кетози від нижнього атома С до карбонілу (запис також курсивом) з вказівкою його розташування – локанта атома С (пам'ятаємо: відлік при нумерації починається з атома С, наближеного до кетогрупи) з доданням наприкінці суфікса –улоз(а): за тривіальною назвою D-еритрулоза за ІУРАС називається D-гліцери-2-тетрулозою, D-рибулоза – D-еритро-2-пентулозою, D-фруктоза – D-арабіно-2-гексулозою. Складові частини в назвах моноз обох видів відділяються дефісом (рисочкою).

8.3.4. Гомологічні ряди альдоз і кетоз: будова й ізомерія

Родоначалником генетичних рядів альдоз і кетоз є, відповідно, гліцериновий альдегід (схема 8.3.1) і дигідроксиацетон (схема 8.3.2). Хоча їх умовно включають до «триоз», вони не належать до моносахаридів.

Гліцериновий альдегід містить хіральний (асиметричний) атом С й існує у вигляді двох *D*- і *L*-енантіомерів, кожен з них очолює *D*- або *L*-ряди. Віднесення альдоз до відповідного ряду визначають за нижнім хіраль-

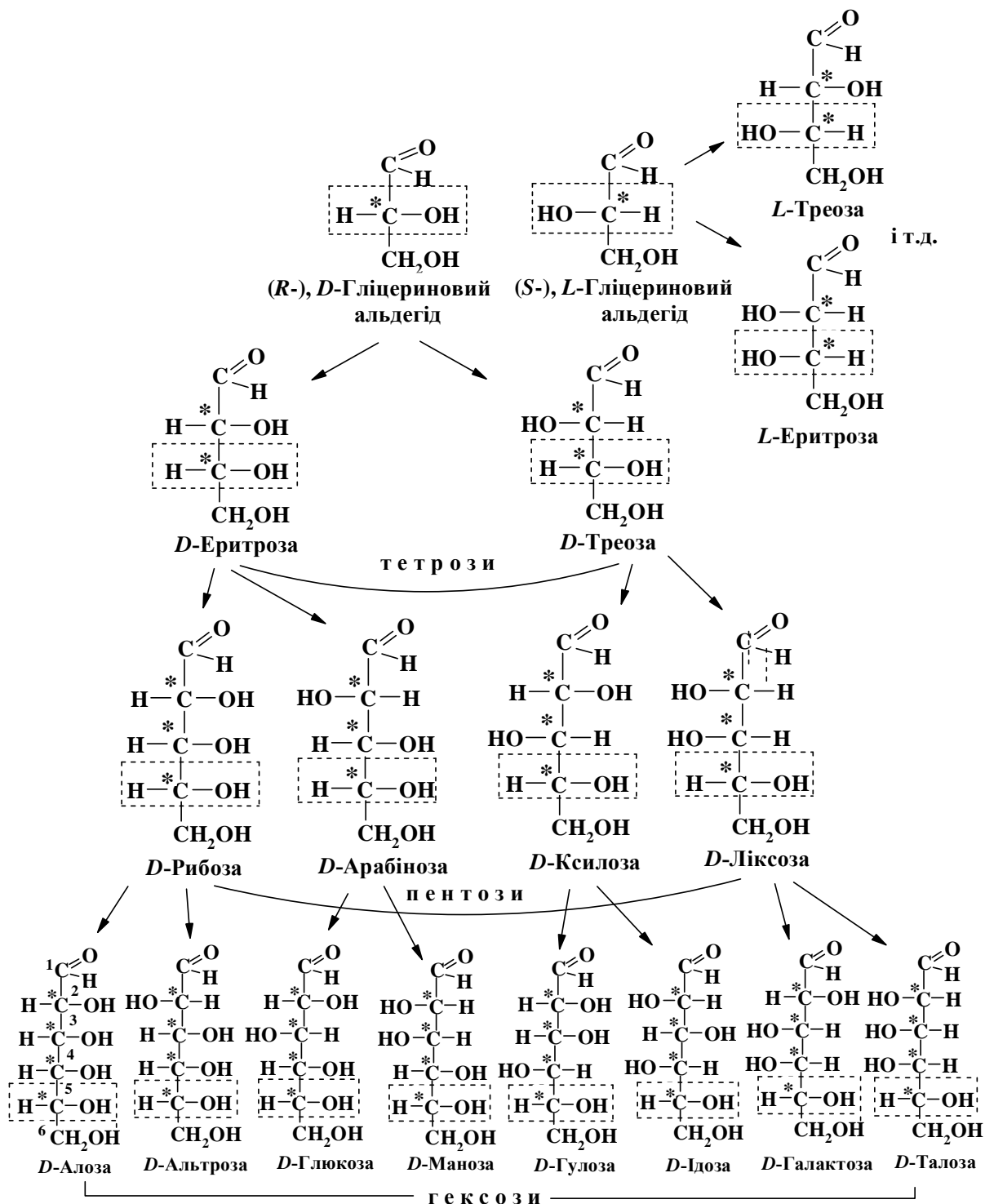


Схема 8.3.1. *D*- і *L*-гліцериновий альдегід і альдози генетичного *D*-ряду (для *L*-ряду альдоз наведено тільки його початок, далі за аналогією з *D*-рядом)

ним атомом С (порівняти з амінокислотами). На схемах це угруповання обведено рамкою, воно повинно співпадати з конфігурацією *D*- або *L*-гліцеринового альдегіду. При переході від «триоз» до тетроз, пентоз і далі збільшується кількість хіральних атомів С у молекулах моноз, і зростає число оптичних ізомерів. Отже, всі члени генетичних рядів альдоз і кетоз є оптично активними сполуками. Формула для розрахунку кількості ізомерів має вид: $N = 2^n$, де n – кількість хіральних атомів. (Підрахуйте кількість ізомерів для різного числа асиметричних С і порівняйте зі зображеними на схемах 8.3.1 і 8.3.2 генетичних рядів альдоз і кетоз, *відп.*)

Перехід від моносахариду *D*-ряду до *L*-ряду супроводжується зміною конфігурацій **всіх хіральних атомів С**.

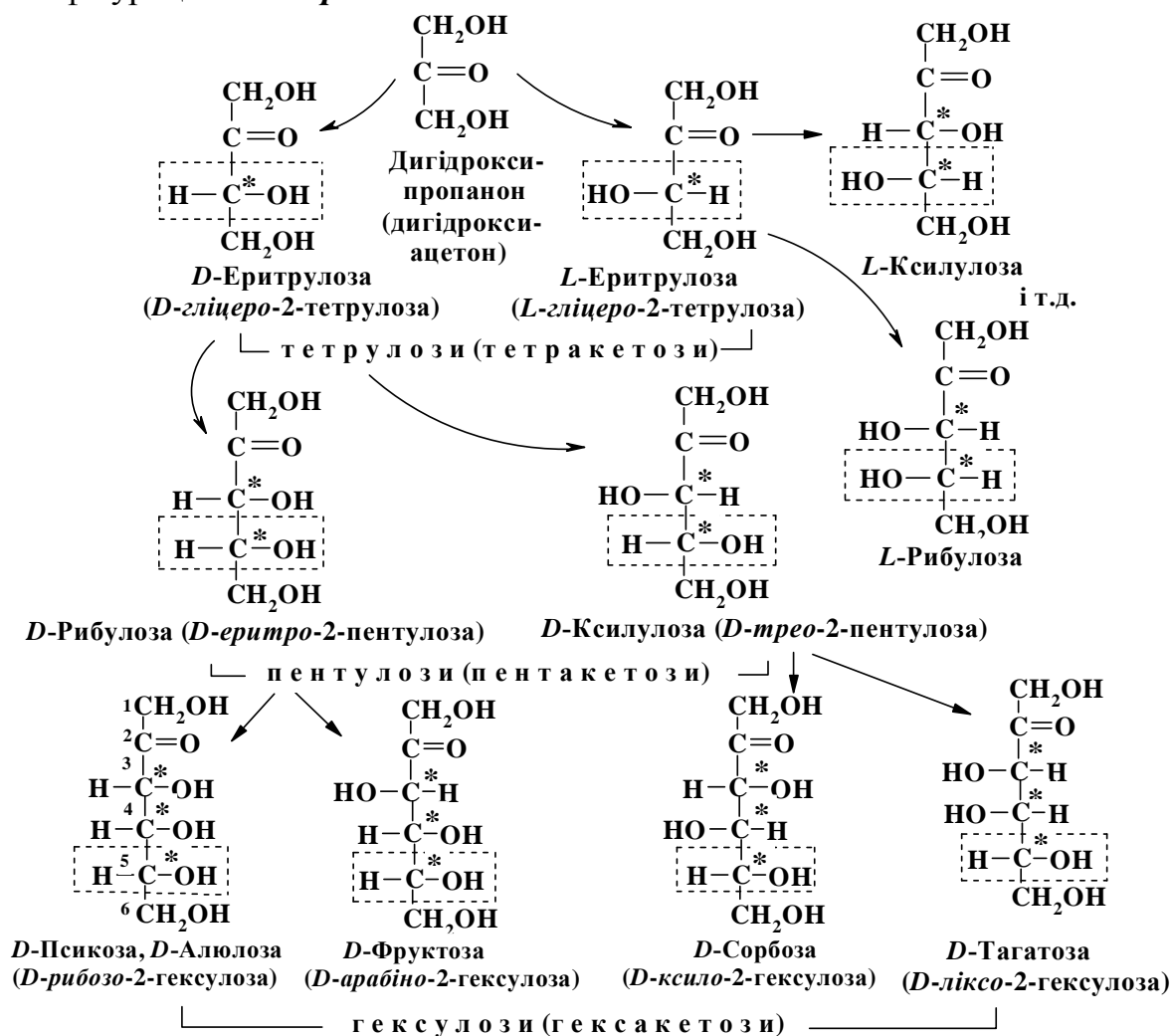


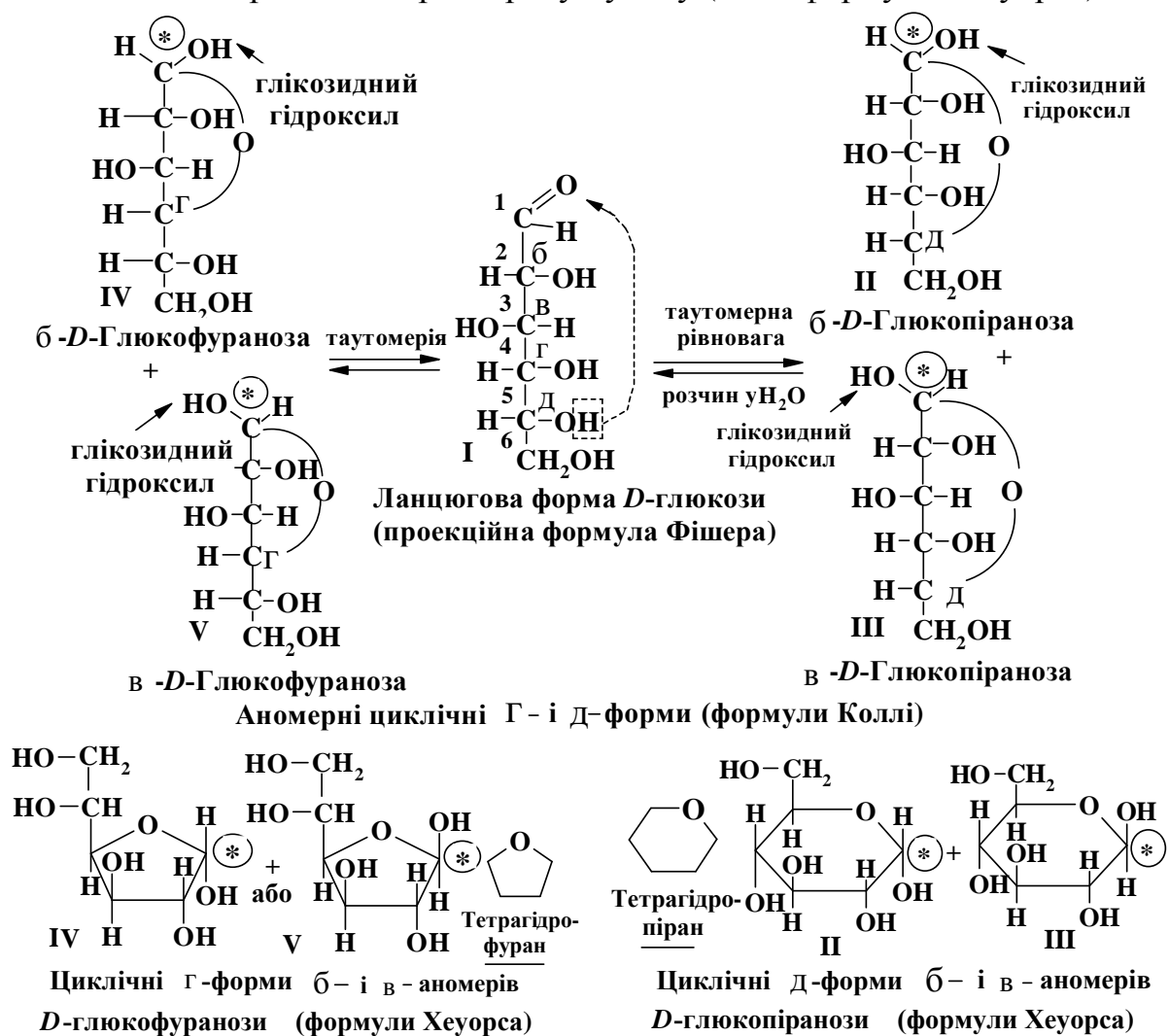
Схема 8.3.2. Дигідроксиацетон і генетичний ряд кетоз *D*-ряду (для *L*-ряду кетоз наведено тільки початок, далі за аналогією з *D*-рядом)

Формули моноз зображено на схемах генетичних рядів у лінійній (ланцюговій) формі. У такому виді їх називають проекційними (відкритими або карбонільними) формулами, їх будову, а також класифікацію і номенклатуру запропонував Е. Фішер (1890) при вивченні стереохімії моноз.

В дійсності моносахариди існують не тільки в ациклічній (карбонільній) формі, а перебувають, головним чином, у вигляді напівацетальних

циклічних форм, які виникають в результаті взаємодії карбонільної групи і однієї з гідроксильних груп (найреакційноздатнішою OH біля γ C або δ C).

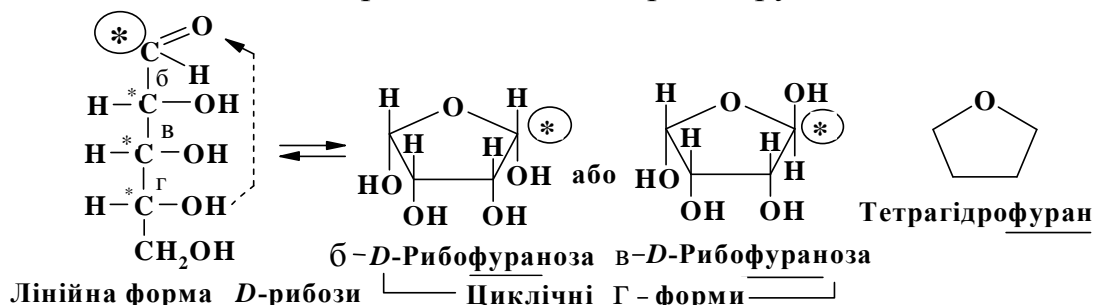
Зупинимось на таутомерних можливостях моноз на прикладі глюкози. Доказом її функціонального складу в лінійній формі є реакція срібного дзеркала, взаємодія з фенілгіdraзином, *o*-толуїдином, приєднання HCN (див. 8.4.1), що властиві карбонілу. Але вона не вступає в реакції конденсації, полімеризації, не приєднує NaHSO₃. Двоїста хімічна поведінка нашо́вхує на думку про існування ін. стану молекули, її таутомерної форми. Перші припущення про іншу, а саме, циклічну форму моноз належать російському хіміку О.О. Коллі (1870), однак тільки у 1915 р. англійський органік У.Н. Хеуорс довів це експериментальним шляхом при вивченні метилювання моноз. Введення загальних назв для п'ятичленних і шестичленних циклів моноз – фуранози і піранози, *відп.*, належать саме У.Н. Хеуорсу; крім того, він ввів сучасне зображення циклічних форм сахаридів, коли намагався відобразити їх просторову будову (т. зв. формули Хеуорса).



Замикання до циклу має внутрішньомолекулярний характер і відбувається у глюкози через взаємодію між карбонілом і гідроксилом С⁵-атома – δ -положення, тому утворювані піранози також називають **δ-формами**.

Ланцюгова і кільцева форми є ізомерними одна одній, цей вид динамічної ізомерії має власну назву – **цикло-ланцюгова таутомерія**.

У водних розчинах глюкози одночасно можуть утворюватися різні таутомерні форми: і ациклічна (I), і циклічні – піранозні (II, III) і фуранозні (IV, V). *D*-Глюкофуранози виникають в результаті взаємодії карбонілу та гідроксиду в γ -положенні (атом C^4) – це **γ -форми**. Ймовірно свої назви кільчасті фуранозна і піранозна форми отримали від відповідних гетероциклів – тетрагідрофурану і тетрагідропірану, схожих за будовою. Аналогічно виникають замкнені структури ін. альдоз, у т. ч. пентоз, напр., *D*-рибофуранози. В усіх випадках замикання до фуранозного або піранозного циклів приводить до появи нового додаткового хірального центра при атомі- C^1 – т. зв. **аномерного центра**, на схемах поміченого зірочкою в колі. Гідроксигрупа біля аномерного центра за хімічною особливістю є найреакційноздатнішою, що й відрізняє її від ін. гідроксигруп моноз.



Наслідком виникнення нового хірального центра є народження двох нових ізомерів, т. зв. **аномерів**, це просторові ізомери – діастереоізомери, які розрізняються між собою тільки **конфігурацією** замісника – **напівацетального, або глікозидного, або аномерного гідроксиду**.

Аномери існують у α - і β -формі. В α -формі (формули Коллі) за даними рентгеноструктурного аналізу глікозидний гідроксил розташований з того ж боку, що й гідроксил, який визначає належність монози до *D*- або *L*-ряду. Протилежне його розташування характерне для β -форми.

Здавалося б, що це така невеличка різниця в структурах α - і β -форм, але вона має дуже великі наслідки: • аномерні форми розчинів *D*-глюкози обертають площину поляризованого світла праворуч, однак кути обертання у них різні: α -формі відповідає кут 112° , β -формі – 19° ;

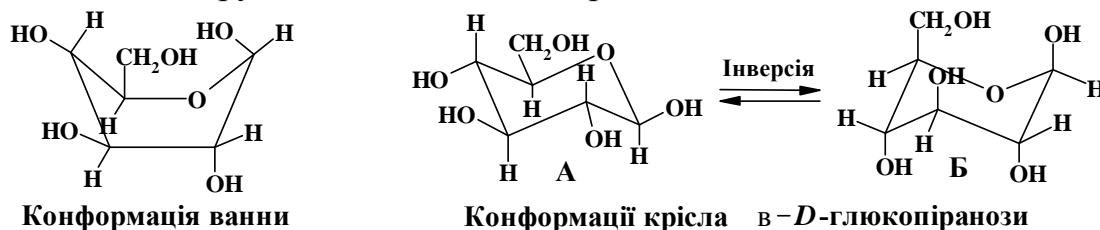
• у водному розчині будь-яка з форм здатна до ізомеризації через попередні перетворення до ланцюгової форми і створення суміші α - і β -форм з встановленням рівноваги між ними і зміною кута обертання на $52,7^\circ$. Це явище, що властиве монозам, відоме як **мутаротація** (від лат. *mutare* – змінювати + *rotatio* – обертання), або **аномеризація**;

•• природні найважливіші полісахаридні біополімери як мономерні ланки містять α - (крохмаль) і β -форми (клітковина, целюлоза) глюкози, а їх фізичні, харчові, фізіологічні властивості у корені протилежні.

Крім аномерної діастереомерії, у моноз можливий випадок, якщо два ізомери розрізняються тільки конфігурацією одного, а саме, другого атома

C^2 , тоді виникають такі різновиди ізомерів, як **епімери**, див. 2.1.3.Б.2(16).

Шестикутова піранозна форма – це не плоска структура, а просторово вигідні конформації крісла і ванни (човна) з максимально можливим числом замісників в екваторіальних положеннях – найбільш термодинамічно стійких. Конформація крісла – це структура, якій надається найбільша перевага, причому в β -формі глюкози всі замісники (крім H) знаходяться у екваторіальному розташуванні (А), що й пояснює її поширення в природі в складі біополімеру целюлози, олігосахаридів лактози і целобіози.



Конформації крісла β -D-глюкопіранози властива **інверсія** циклу – швидкий перехід з однієї форми крісла в іншу, причому стан А є вигіднішим, ніж Б, через просторове розташування об'ємних віцинальних замісників в екваторіальному положенні, що доведено рентгеноструктурним аналізом.

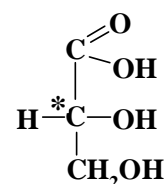
Таким чином, на прикладі глюкози показано, що вуглеводи існують у вигляді багатьох ізомерів – структурних, як статичних, так і динамічних (цикло-ланцюгова таутомерія), кількох видів діастереоізомерів – енантіомерів, аномерів, епімерів, а також конформерів.

8.3.5. Знаходження вуглеводів в природі

Серед моноз тетрози в природі не зустрічаються, найбільш поширеними є пентози (рибозильна і дезоксирибозильна складові нуклеозидів РНК і ДНК, *відп.*) і гексози (альдози і кетози) у D-формі. В зелених рослинах в результаті фотосинтезу – процесу окиснення-відновлення, з використанням променевої енергії Сонця і ферменту хлорофілу, відбувається утворення вуглеводів: $xCO_2 + xH_2O \xrightarrow{h\nu \text{ (сонячна енергія), \text{хлорофіл}}} (CH_2O)_x + xO_2$.

Процес йде ступінчасто: I. Збудження хлорофілу, завдяки світлопоглинанню.

II. Використання енергії активованого хлорофілу на окиснення H_2O і відновлення CO_2 до первинного продукту – 2,3-гідроксипропанової кислоти (D-гліцеринової, точніше її фосфоестеру):



III. Утворення шляхом послідовних ферментативних реакцій цукрів типу глюкози, галактози, фруктози, манози, ін., деякі з яких є мономерними попередниками олігомерів – сахарози, мальтози, целобіози і біополімерів – крохмалю, клітковини, целюлози, загальної формули $(C_6H_{10}O_5)_n$, де $n > 10^3$.

Сахароза міститься у плодах, коренях, стеблах рослин. Трегалозу виявлено в грибах, лишайниках, водоростях, комах, бактеріях і багатьох безхребетних тваринах. Мальтоза є складовою крохмалю. Манозу містить шкірка апельсинів. Клітковина є будівельним матеріалом клітин й їжею для мікроорганізмів. Целобіоза є структурною одиницею целюлози.

В рослинах вуглеводи виконують функції джерела енергії (крохмаль) і структурування поверхневої основи гілок, стовбурів, ін. (целюлоза). Тварини і людина споживають рослинні вуглеводи для забезпечення життєдіяльності і виробляють своє власне резервне джерело енергії – гомополісахарид глікоген (у печінці). Клітинні мембрани молюсків, бактерій і гідробіонтів містять різні вуглеводи, а гемолімфа комах – трегалозу. Складовою молока ссавців є дисахарид лактоза. Більшість тваринних білків мають глікопротеїнову природу. Манозу містять складова білків слини, рідини суглобів, слиз кишок. Зараз вивчаються рецепторні і антигенні функції вуглеводів. У тканинах, крові й органах поширені гетерополісахариди – гіалуронова кислота (у складі сполучної тканини з опірною та захисною функціями), гепарин (антикоагулянт крові), хондроїтинсульфатна кислота (з регуляторною, обмінною, опорною функціями в різних органах і процесах).

8.3.6. Фізичні властивості вуглеводів

Моносахариди – це тверді, за більшістю – кристалічні безбарвні речовини, добре розчиняються у воді. У розчинах таутомерна рівновага моносахаридів і олігосахаридів зсунута у бік циклічної форми, але витрати альдегідної форми у хімічних реакціях вимагають зсуву рівноваги у бік поповнення лінійної форми за принципом Ле Шательє.

Олігосахариди – це теж кристалічні речовини, і в залежності від природи можуть існувати у кількох аномерних формах, оптично активні, серед них целобіоза, сахароза. У водних розчинах моноз і деяких олігосахаридів спостерігається мутаротація. Глюкоза, сахароза та лактоза мають солодкий смак, фруктоза солодша за глюкозу в 3 рази.

Полісахариди – аморфні речовини, не здатні кристалізуватися, деякі за певних умов можуть утворювати мікрокристалічні структури. Серед них є розчинні у воді, що утворюють колоїдні в'язкі розчини, і нерозчинні вуглеводи, які набрякають у воді або в ін. розчинниках.

8.4. ХІМІЯ МОНОСАХАРИДІВ

Моносахариди проявляють хімічні властивості за кількома маршрутами: за карбонільною групою, тобто у ланцюговій формі; за спиртовою групою у формах, як ланцюговій, так і циклічній; діють у формі ацеталей; для них характерний біохімічний процес бродіння.

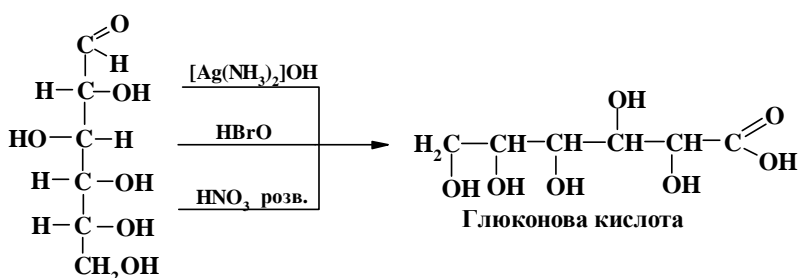
Через проміжну ступінь окиснення Карбону (+1) альдегідної групи монози можуть діяти у ланцюговій формі і як відновники, і як окисники.

8.4.1. Хімічні властивості моноз

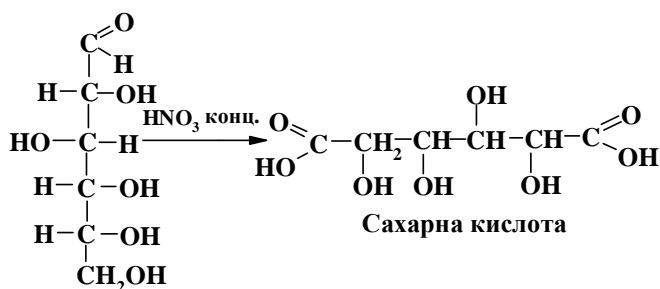
1. Реакції окиснення

1а. На окисненні моносахаридів ґрунтуються їх якісні визначення, напр., реакція срібного дзеркала: взаємодія глюкози з реактивом Толленса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. Такий же ефект – окиснення карбонілу до карбоксильної групи спостерігають за дією бромної води, розв. HNO_3 або броматної (I)

кислоти HBrO . Продукт окиснення глюкози – одноосновна **глюконова кислота**. Загальна назва кислот як продуктів окиснення альдоз – **альдонові кислоти**.



1б. За умов застосування сильних окисників відбувається додаткове окиснення первинного гідроксилу моноз, що супроводжується утворенням двоосновних **альдарових кислот** (сахарної – у випадку глюкози).

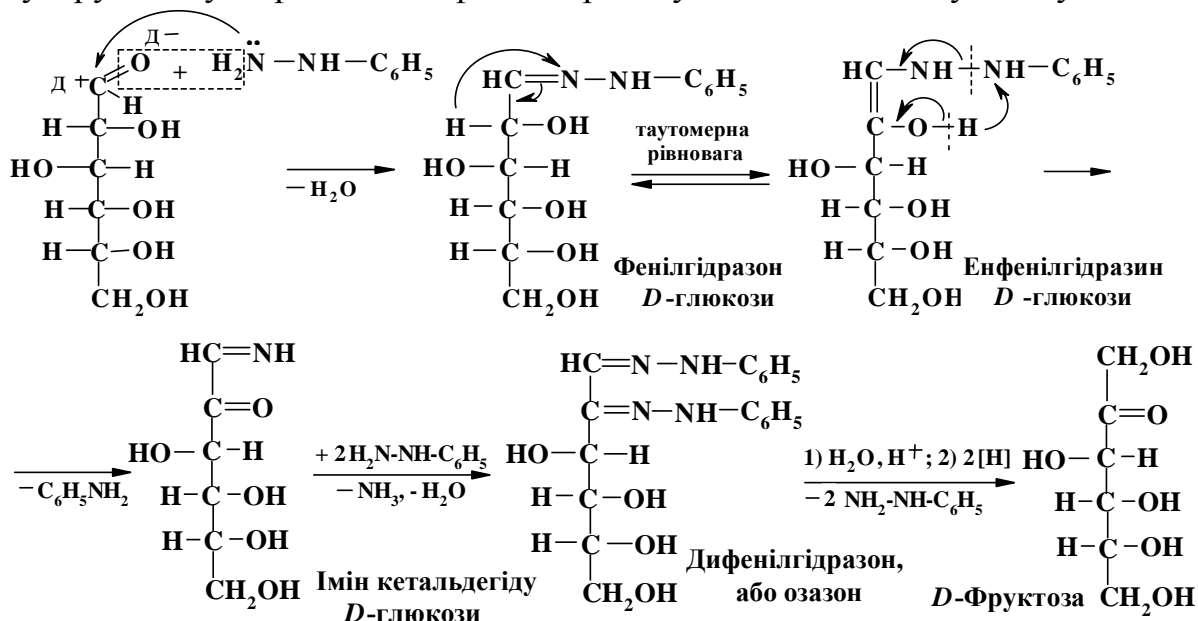


1в. Реакція за карбонільною групою моноз у лінійній формі з **фенілгіدразином** відбувається за кількома стадіями.

I. Утворення фенілгідрозону – це звичайна реакція нуклеофільного приєднання аміногрупи за подвійним зв'язком $>\text{C}=\text{O}$ з відщепленням молекули води.

II. Перегрупування фенілгідрозону через таутомерну рівновагу в ненасичене похідне гідрозину (енгідрозин) з відщепленням аніліну і утворенням деривату – іміну кетальдегіду.

III. Атака реагенту відразу на два реакційних центри – карбонільну й імінну групи з утворенням дифенілгідрозону, що має власну назву **озазон**.



Реакція дозволяє ідентифікувати монози, як через одержання кристалічних озазонів з вимірюванням їх т. топ., так і виділяти монози у чистому вигляді за допомогою додаткових стадій гідролізу у кислому середовищі і відновлення, напр., з дифенілгідрозону *D*-глюкози одержують *D*-фруктозу.

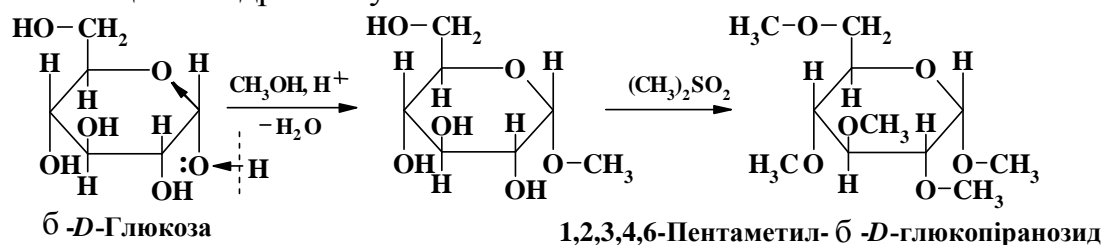
$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{H}-\text{C}-\text{H} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{OH}
 \end{array}
 + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Анілін}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{H}-\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{OH}
 \end{array}$$

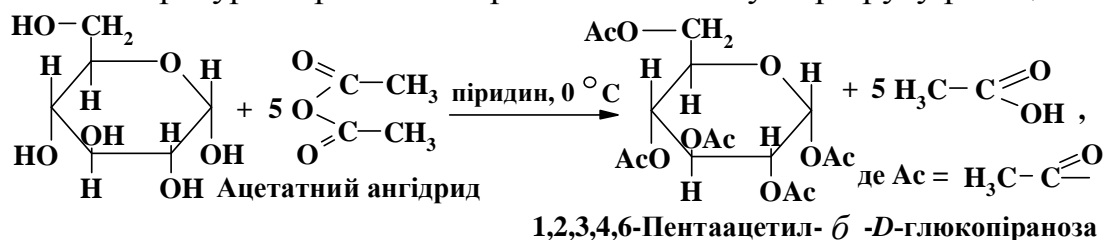
$$\begin{array}{c}
 \text{H} \quad \text{O} \quad \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\
 | \quad | \quad | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\
 | \quad | \quad | \\
 \text{HO}-\text{C}-\text{H} \quad \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \quad | \quad | \\
 \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \text{HO}-\text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\
 | \quad | \quad | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\
 | \quad | \quad | \\
 \text{HO}-\text{C}-\text{H} \quad \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \quad | \quad | \\
 \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H}
 \end{array}$$

$$\text{В-D-N-Феніламіноглюкопіраноза} \quad \beta\text{-D-N-Феніламіноглюкопіраноза}$$

2а. Алкілування. Реакція алкілування можлива для всіх спиртових ксилів моносахаридів дією сильних алкілюючих агентів з утворенням етеру. Однак за м'яких умов при дії слабких алкілюючих реагентів перед, етерифікації підлягає напівацетальний гідроксил аномер-С, що пояснюється наслідком сусідства останнього з електронегативним Оксигеном з посиленням електрофільності С і ослабленням зв'язку О і Н цього гідроксилу:



2б. Ацилювання йде за всіма ОН-групами аналогічно алкілюванню в умовах каталітичної дії слабких основ, напр., піридину, з утворенням естерних угруповань. За високих температур утворюється суміш аномерів, низькі температури сприяють стереоселективному маршруту реакції.



3. Бродіння моноз. Забезпечення життєдіяльності таких представників органічного світу, як бактерії, не передбачає необхідність кисню. Одним із способів одержання енергії, за яким АТФ утворюється в процесах анаеробного окиснення органічних субстратів без участі неорганічних акцепторів електронів, є **процес бродіння**. Органічні субстрати з проміжним ступенем окиснення Карбону – вуглеводи, карбонові та амінокислоти, гетероцикли, є донорами і акцепторами електронів при зброджуванні за допомогою мікроорганізмів; процес йде спочатку до пірувату, потім до альдегідів, ацетату, форміату, ацетону та ін. сполук, які при повному окисненні продукують CO_2 і водень. Бродіння відоме зі стародавніх часів (квашення овочів, виробництво кисломолочних продуктів, виготовлення сиру, бринзи, вина, горілки, пива); застосовується і в сучасних технологіях харчової промисловості та сільського господарства (силосування кормів), але досі не вивчене до кінця. Цю проблему зараз вирішують хіміки, біохіміки, біоорганіки, мікробіологи. Пояснимо явище на кількох вивчених видах ферментативного бродіння, що забезпечують багато родин грибків і бактерій. Зазвичай назва виду бродіння відповідає кінцевому продукту процесу.

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{Фермент зимаза}} 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2 \uparrow$$

Глюкоза Этанол

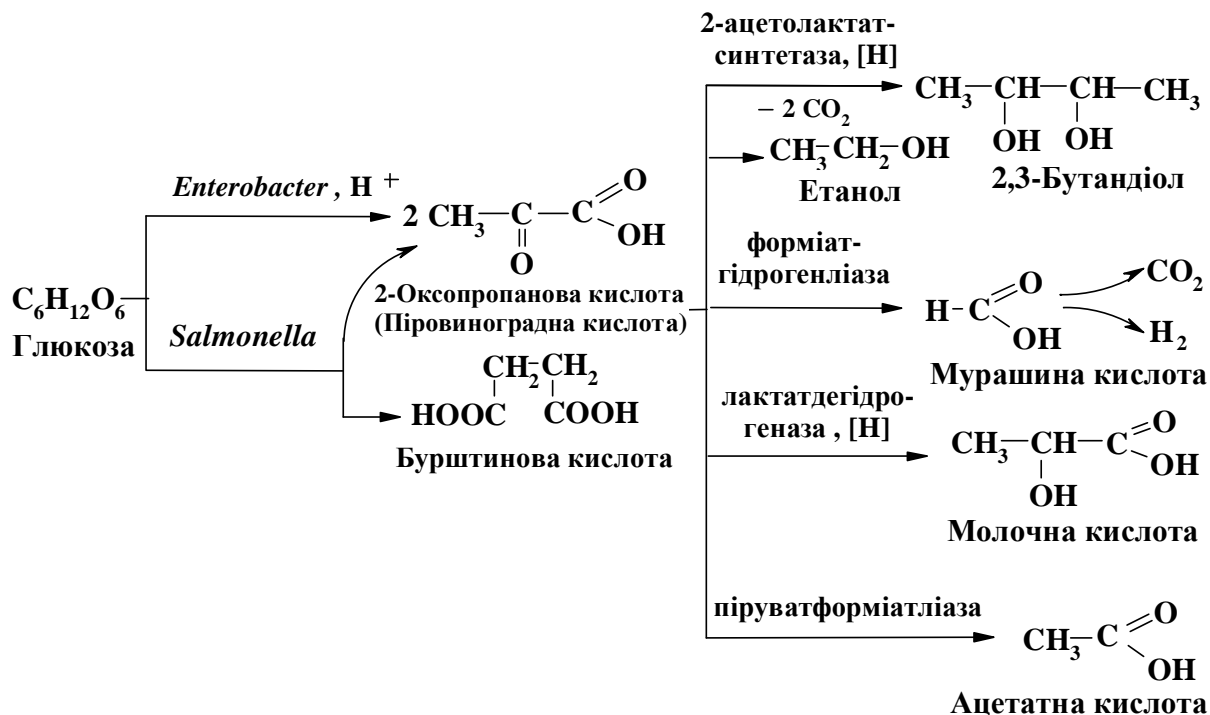
$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{Clostridium}} 2\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3\text{OH}$$

Піровиноградна кислота Масляна кислота *n*-Бутанол

Зв. Молочнокисле бродіння глюкози приводить до молочної кислоти за участю бактерій *Lactococcus lactis*, *Lactobacillus plantarum*, *Bifidobacterium bifidum*, причому кожному виду притаманна власна схема, відповідні ферменти і супутні продукти, серед яких ацетатна кислота, етанол, CO₂. У спрощеному виді лактатне бродіння зображається загальною схемою:

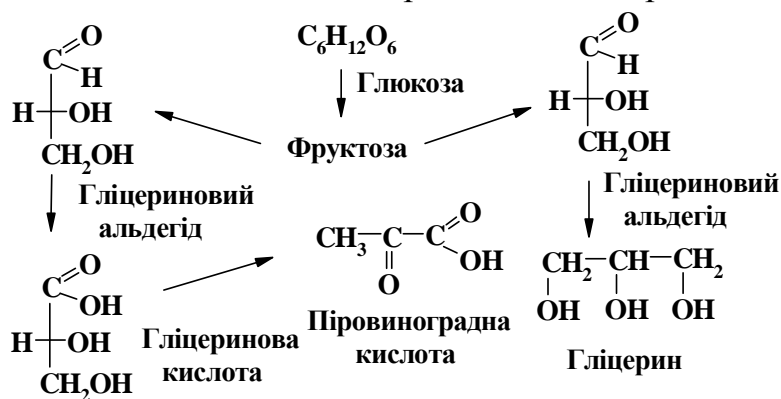


3г. Форміатне (мурашинокисле) бродіння – процес, характерний для анаеробних ентеробактерій і бактерій родів *Escherichia*, *Salmonella*, *Shigella*, з одним із кінцевих продуктів – мурашиною кислотою.

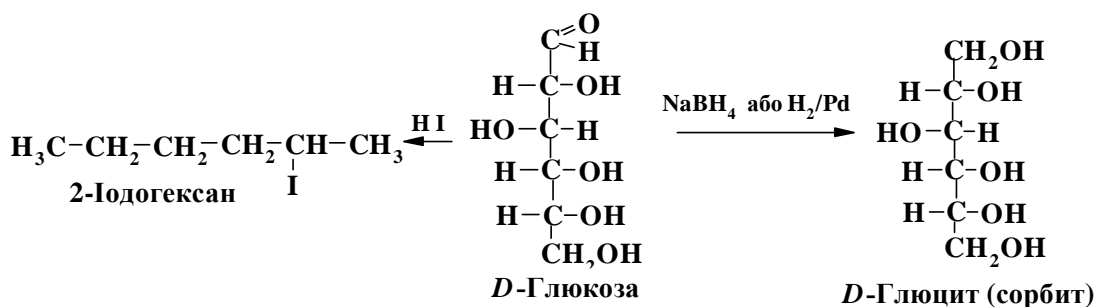


В залежності від роду бактерій процес проходить за двома шляхами, тому розрізняють бутандіолове бродіння (продуктами, крім мурашиної кислоти, є переважно спирти: бутандіол, етанол) і змішане, продукти якого: бурштинова, мурашина, молочна, ацетатна кислоти, тобто здебільшого кислоти.

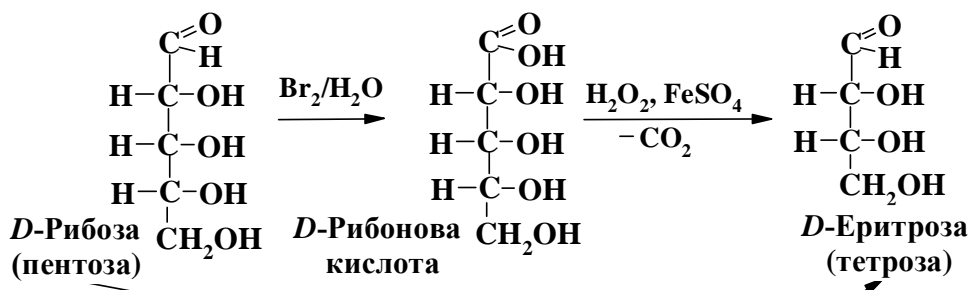
3д. Гліцеринове бродіння – одна з форм спиртового бродіння, що відбувається в присутності NaHSO_4 і здійснюється дріжджами. Відрізняється від класичного спиртового бродіння меншим енергетичним виходом, оскільки з двох молекул гліцеринового альдегіду – проміжного продукту бродіння, одна молекула не окиснюється, а відновлюється до гліцерину:



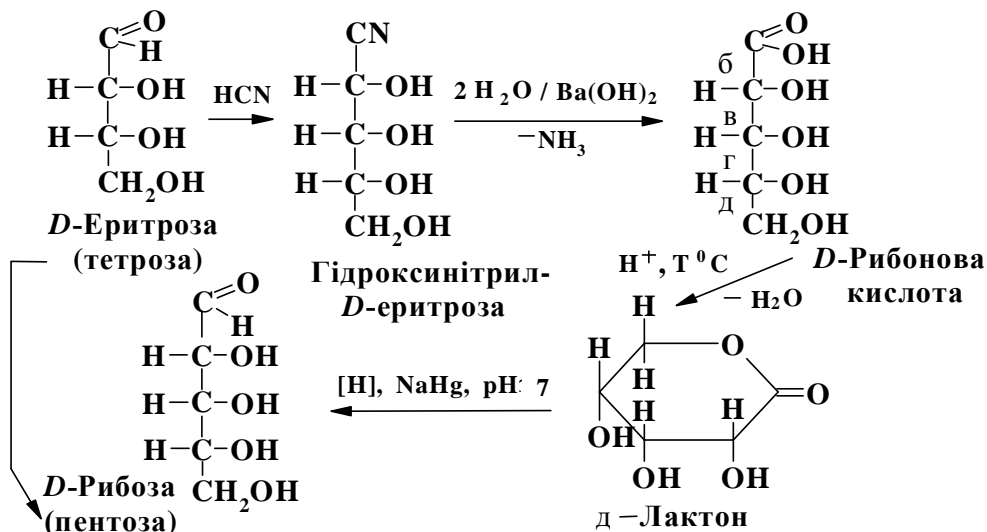
4. Відновлення моносахаридів можливе за альдегідною групою, оскільки С в ній має проміжну ступінь окиснення (+1) і знижує її до -1 . Продуктом каталітичного відновлення воднем або натрій борогідридом NaBH_4 є багатоатомний спирт, у випадку глюкози – це гексан-1,2,3,4,5,6-гексаол, за тривіальною назвою – гексит, або сорбіт (*D*-глюцит) – замінник цукру у харчуванні хворих на діабет. Дія таких сильних відновників, як НІ призводить до повного відновлення моноз з одержанням 2-іодоалкану.



5. Розщеплення за О. Руффом (1898 р.) – це реакція укорочення С–С-ланцюга альдоз, складається з наступних стадій: окиснення альдози до альдонової кислоти й її окиснювального декарбоксилювання до монози з меншою кількістю атомів С; на прикладі рибози реакція має вигляд:



6. Реакція Кіліані-Фішера (1885 р.) – збільшення С–С-ланцюга моноз через • утворення нітрилу, •• його гідроліз до відповідної кислоти, ••• дегідратацію до δ-лактону, •••• відновлення останнього до альдози:



Реакцію наведено для одного з епімерів гідроксонітрилу, що утворюється на стадії приєднання HCN, хоча реакція ускладнюється утворенням суміші епімерів і двомаршрутним процесом з одержанням суміші пентоз (яких?).

7. Епімеризація моноз – це реакція відкритої форми моносахаридів при дії лугів з встановленням кето-енольної таутомерії за н. у., напр., глюкоза ізомеризується до епімерів манози і фруктози, які існують одночасно в суміші разом із залишком частини вихідної D-глюкози (66 %, що не піддалася ізомеризації); можливість перетворення пояснюється утворенням ендіолу – загальної енольної форми для всіх трьох форм моноз.

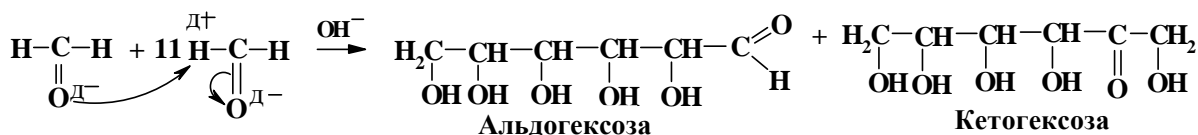


8.4.2. Методи одержання моноз

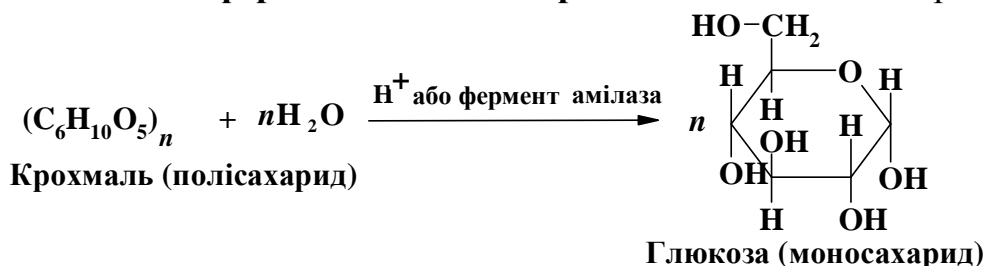
1. Реакція Кіліані-Фішера – на основі моноз одержують нові монози зі збільшенням на один атом C-C-ланцюгом, див. 8.4.1(6).

2. Розщеплення за О. Руффом – окиснювальна деградація моноз, див. 8.4.1(5), з одержанням моноз із вкороченим ланцюгом.

3. Альдольна конденсація О.М. Бутлерова (1961) – реакція утворення суміші гексаальдоз і гексакетоз полімеризацією формальдегиду:



4. Кислотний або ферментативний гідроліз оліго- та полісахаридів:



8.5. ХІМІЯ ОЛІГОСАХАРИДІВ

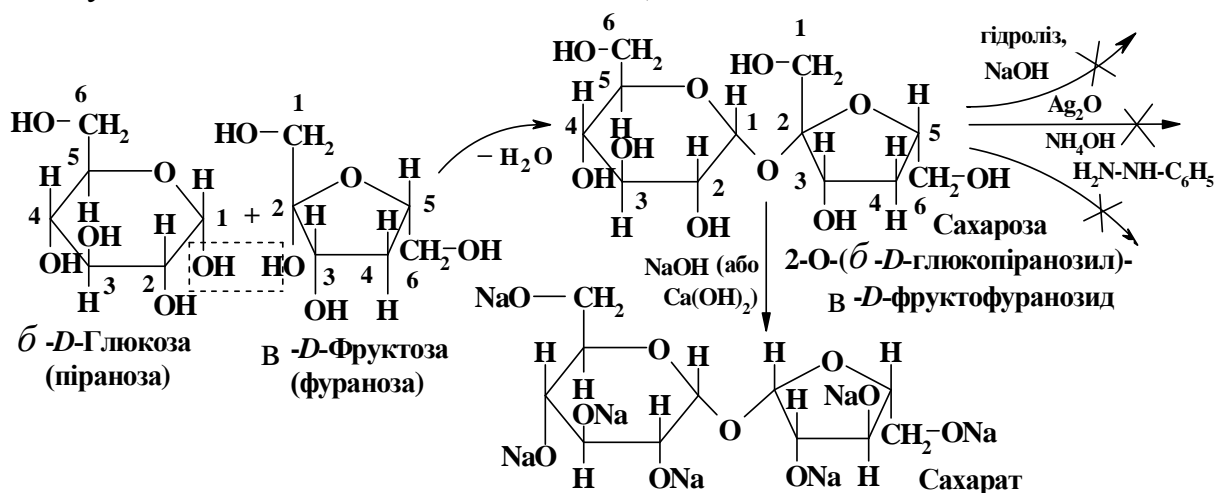
Олігосахариди, що складаються з двох залишків моноз, називають дисахаридами, вони найбільш поширені серед олігоцукрів. В залежності від природи моноз-мономерів і способу їх сполучення в олігосахариді, стану α - або β -конформації моноз, участі реагуючих гідроксилів в утворенні глікозидо-глікозидного зв'язку (реагують два глікозидних гідроксиди) або глікозидо-глікозного (реагує обов'язково глікозидний гідроксил однієї монози і будь-який гідроксил, крім глікозидного, ін. монози), дисахариди, що утворюються, поділяють на **невідновлюючі та відновлюючі**.

Невідновлюючі – це такі дисахариди, що утворюються при сполученні моноз, зв'язок між якими створюється за рахунок двох глікозидних гідроксилів при атомі ^1C . Через це дисахарид втрачає здатність до таутомерії «кільцева форма – відкрита форма» й існує тільки у кільцевій конформації, тому не підлягає мутаротації, нездатний до відновлення металів з їхніх оксидів і до ін. реакцій карбонільної групи, остання в такій формі мо-

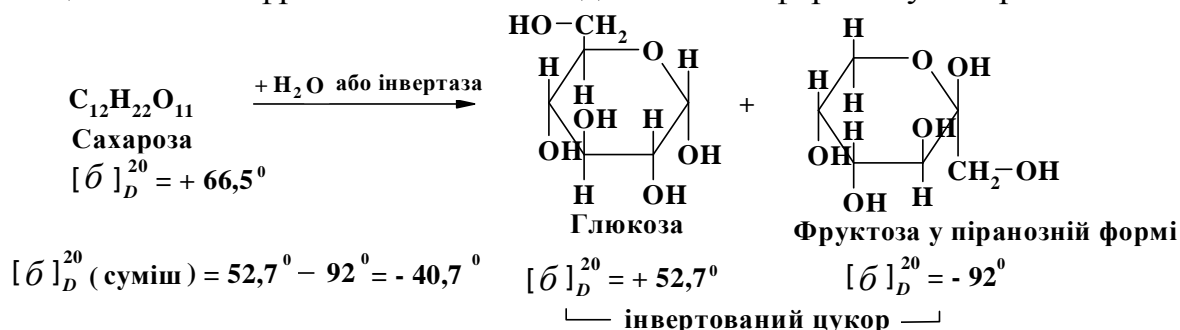
лекули просто відсутня. Назви таких дисахаридів закінчуються на **-озид**.

До **невідновлюючих дисахаридів** відносяться:

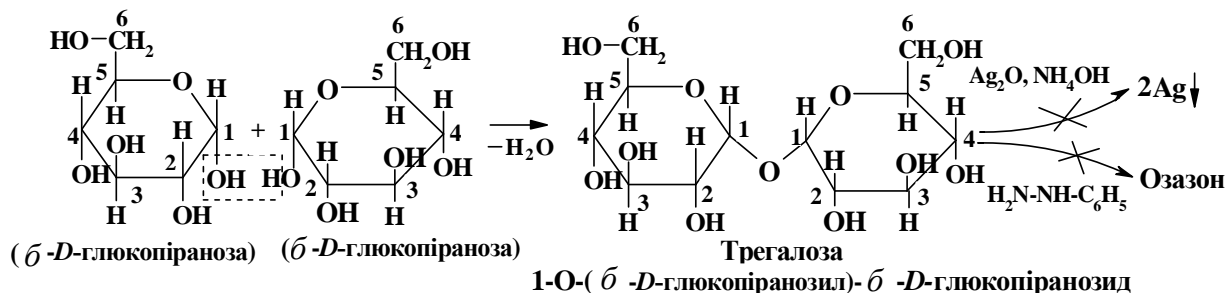
•• **сахароза**, або **тростинний цукор** (залишки α -D-глюкози і β -D-фруктози з'єднуються α -1,2-глікозидним зв'язком):



Кислотний гідроліз сахарози приводить до цікавих явищ: по-перше, відбувається утворення вихідних моноз, однак (увага!) фруктоза перетерплює перетворення у *стабільнішу піранозну форму*; по-друге, виникає **інверсія** – явище зміни напрямку кута обертання (позначка $[\alpha]_D^{20}$) з правого (у сахарози) на лівий – у продуктах гідролізу: суміші D-глюкопіранози та D- β -фруктопіранози. Засвоєння організмами сахарози відбувається після її розщеплення на фрагменти моноз за допомогою ферменту інвертази:



•• **трегалоза**, або **грибний цукор** (залишки двох α -D-глюкопіраноз поєднуються α -1,1-глікозидним зв'язком):



Обидва невідновлюючі дисахариди існують в природі у вільному стані.

Відновлюючі дисахариди – такі, що зберігають один глікозидний гідроксил при сполученні моноз. Назва «відновлюючі» виникла через при-

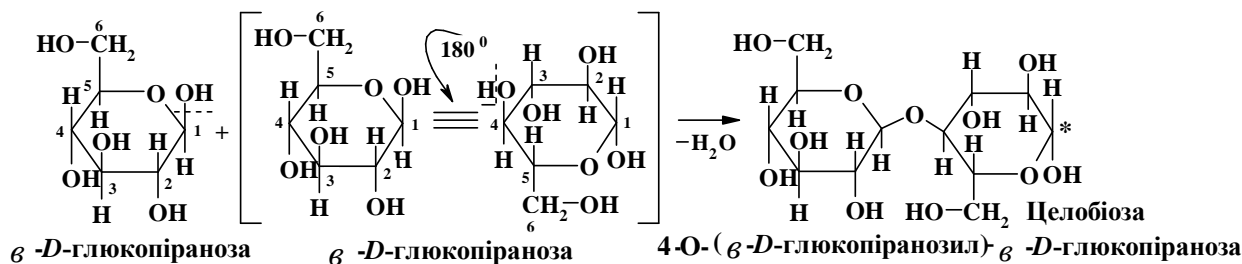
сутність у дисахариді напівацетальної функції і, як наслідок, можливості глікозидної групи мономерної ланки дисахариду у циклічній формі через таутомерну рівновагу у водних розчинах переходити до відкритої форми, альдегідна група якої здатна до мутаротації й утворення озазону (реакція з фенілгідразином), реагує з оксидами металів (напр., з реактивом Толленса), окиснюється реактивом Фелінга (суміш рівних об'ємів водних розчинів CuSO_4 , сегнетової солі складу $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ і NaOH , які змішуються перед застосуванням). Назви цих дисахаридів зберігають суфікс моноз $-\text{оз}(а)$.

До відновлюючих дисахаридів відносяться:

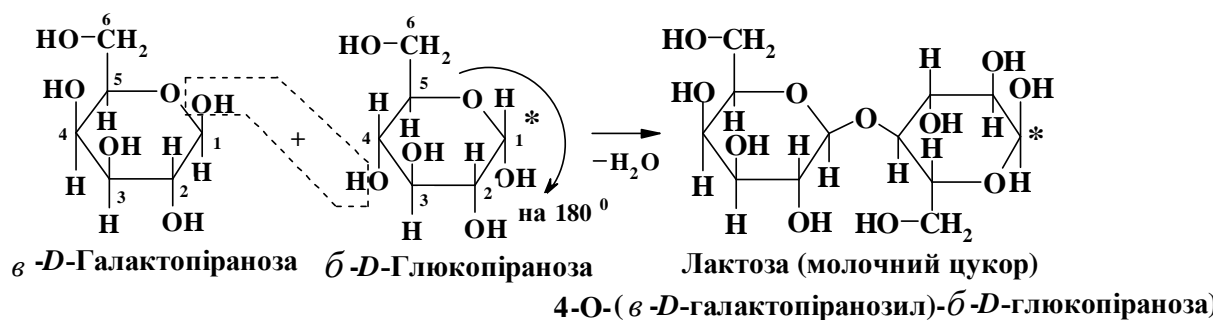
•• **мальтоза, або солодовий цукор** – в молекулі дисахариду залишки двох *D*-глюкопіраноз, переважно в різній аномерній формі, поєднуються α -1,4-глікозидо-глікозним зв'язком (наявність аномерного центра відмічено зірочкою). Утворення мальтози спостерігають під час гідролізу крохмалю або глікогену під дією ферменту амілази. Гідроліз мальтози приводить до суміші α - і β -аномерних форм *D*-глюкози. Наявність відкритої форми у водному розчині доводиться реакцією з реактивом Фелінга: блакитний колір якого змінюється на цегляно-червоний, внаслідок осадження Cu_2O .



•• **целобіоза** (побудована із залишків двох β -*D*-глюкоз, сполучених β -1,4-глікозидо-глікозним зв'язком). В природі целобіоза утворюється як проміжний продукт гідролізу клітковини.

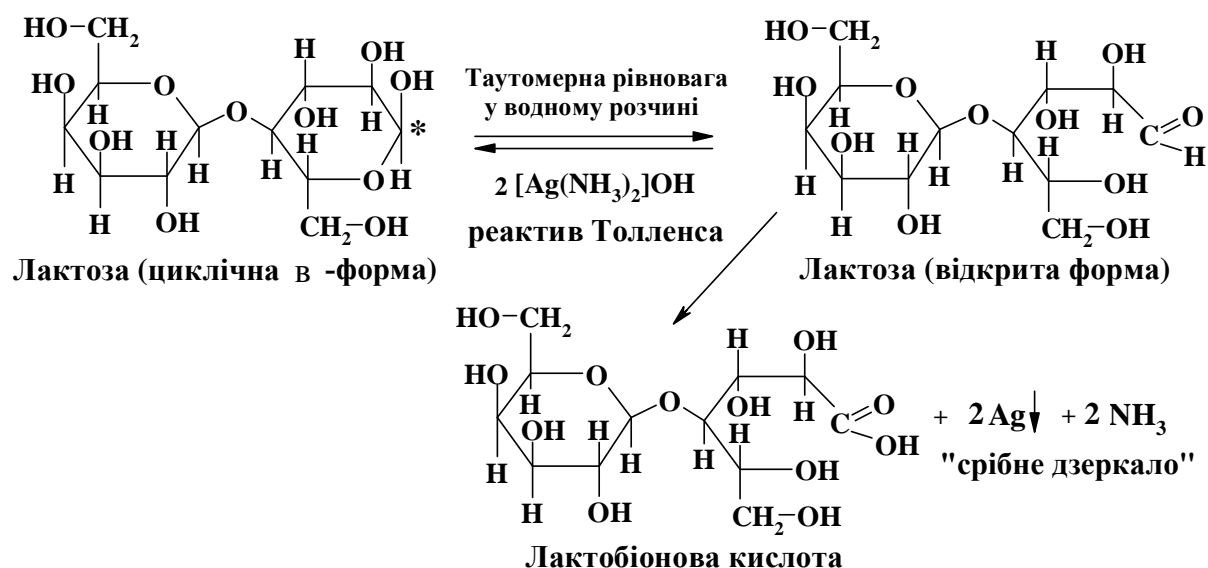


•• **лактоза, або молочний цукор** (в її складі залишки β -*D*-галактози і α -*D*-глюкози сполучаються β -1→4 зв'язком):



Лактоза є складовою молока ссавців, за смаком вона в 5 раз менш солодка за сахарозу, гідролізується в організмах під дією ферменту лактази на β -D-галактозу і α -D-глюкозу. Єдиний з відновлюючих дисахаридів, який існує в природі у вільному стані. Використовується як наповнювач фармацевтичних засобів і як складова дитячого харчування.

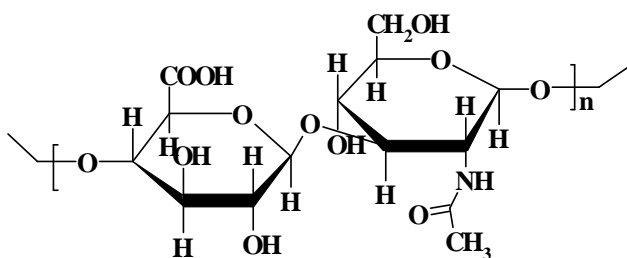
Її відновлюючі властивості ілюструються реакцією з реактивом Толленса, т. зв. реакцією срібного дзеркала:



8.6. ХІМІЯ ПОЛІСАХАРИДІВ

8.6.1. Класифікація і будова полісахаридів

Полісахариди, або **глікани**, за сучасною термінологією ще застосовують термін **поліози** – це природні біополімери класу вуглеводів, які через свою будову не мають типових фізичних і хімічних властивостей цукрів. Групу, що вони складають, відносять до *нецукроподібних*, на відміну від олігомерів – *цукроподібних*. Реакція поліконденсації однакових за природою моноз приводить до **гомополісахаридів**, її природні продукти: крохмаль, целюлоза, глікоген. У випадку участі в реакції різних моносахаридів утворюються **гетерополісахариди**: гепарин, гіалуронова кислота. Остання складається із залишків β -D-глюкуронової кислоти і β -D-N-ацетилглюкозаміну, що зв'язані між собою β -1,3-глікозидним зв'язком. Поліози мають дуже високу молекулярну масу: від кількох тисяч до кількох



Гіалуронова кислота

За фізіологічною функцією і біологічним призначенням глікани класифікують як **резервні** та **структурні**.

Резервні – це, в основному, поживні речовини, що витрачаються в процесі метаболізму, напр., глікоген, інουλін, крохмаль.

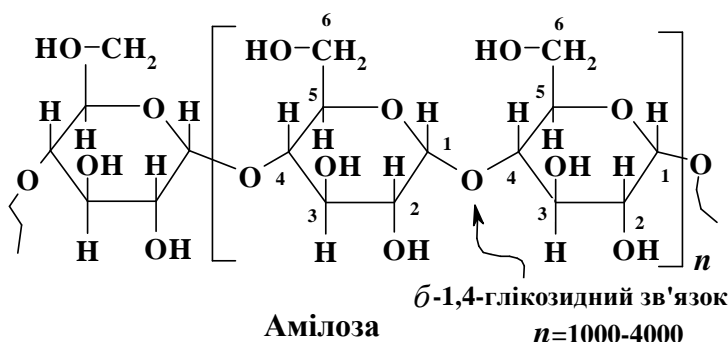
Структурні – це речовини, що створюють «скелет», тобто опорні тканини організму: хітин оболонок комах і молюсків, целюлоза рослин.

Але будь-який полісахарид – це енергоємна речовина, утворення якої виникає безпосередньо за участю фотонів Сонця, тому вуглеводи самі стають джерелами енергії та розглядаються як природні геоаккумулятори.

8.6.2. Фізичні і хімічні властивості поліоз

Поширеними рослинними біополімерами є крохмаль і целюлоза (клітковина), серед тваринних гомополімерів важливу роль в організмах відіграє глікоген, тому вони заслуговують уважного розглядання.

Крохмаль за зовнішнім виглядом – білий порошок, без смаку, запаху, крихкий на дотик, нерозчинний у воді, утворює гель у гарячій воді. Синтезується у зеленому листі рослин і відкладається в стовбурах, насінні, плодах. Особливо збагачені на крохмаль рис, картопля, кукурудза, пшениця. У вигляді їжі (хліб, картопля, макаронні вироби) крохмаль потрапляє в організм людини. Крохмаль – біогомополімер, формули $(C_6H_{10}O_5)_n$. Це основний продукт фотосинтезу рослин, результат ферментативної поліконденсації молекул α -D-глюкози, сполучених 1,4-глікозидним зв'язком.



Якісною реакцією на крохмаль є дія спиртового розчину I_2 з утворенням комплексних сполук синього кольору.

Крохмаль утворюють два компоненти: лінійний глікан **амілоза** і розгалужений – **амілопектин**. У обох складових крохмалю лінійні

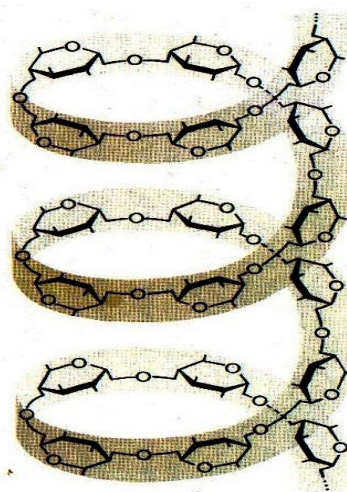
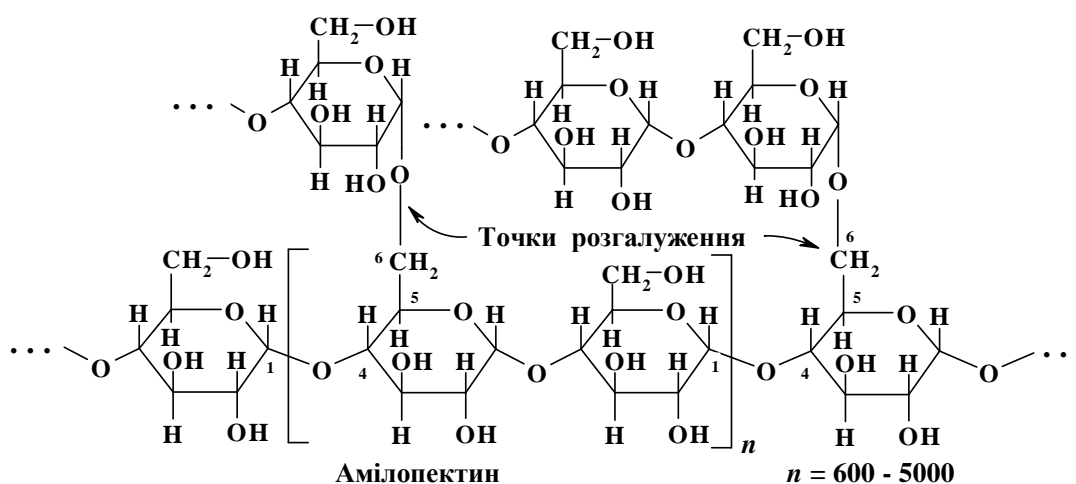
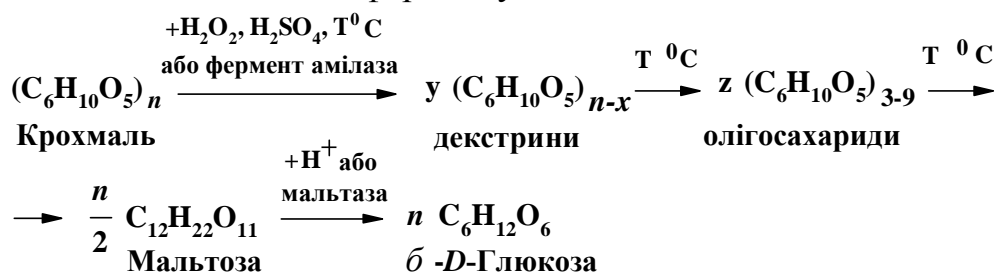


Рис. 8.6.1. Просторова будова амілози



ділянки формуються з α -1,4-*D*-глюкопіранозних ланцюгів. Нерозгалужені амілозні ланцюги через дію водневих зв'язків утворюють спіралеподібні конструкції, рис. 8.6.1. У присутності кислот при нагріванні крохмаль ступінчасто гідролізується, кінцевим продуктом гідролізу є α -*D*-глюкоза.

Саме гідроліз крохмалю відбувається і в організмі людини, тільки його умовами є каталітична дія ферменту амілази.



Точки розгалуження в амілопектині виникають через зв'язки α -1 \rightarrow 6, що надає молекулі вигляд голови міфічної медузи Горгони, рис. 8.6.2.

Глікоген, або тваринний крохмаль – резервний гомополімер, що міститься, головним чином, у печінці ссавців, а також в їх м'язових та ін. тканинах. Загальна формула $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, M_r до 10^9 .

Макромолекула глікогену, як і амілопектину, складається з α -1,4-*D*-глю-

козидних ланок, однак ступінь її розгалуженості набагато вища, ніж в амілопектині, і відрізняється наявністю як 1,6-точкових розгалужень, так й 1,3-, це надає молекулі вигляд фантастичного лабіринту, рис. 8.6.3.

Глікоген являє собою білий порошок, розчиняється в гарячій воді, через великі розміри молекул утворює колоїдні розчини. Якісною реакцією на глікоген є взаємодія з I_2 , який викликає жовто-червоне забарвлення.

Целюлоза, або клітковина – структурний гомополісахарид усіх мембран клітин і оболонок рослин, надає їм міцності й еластичності.

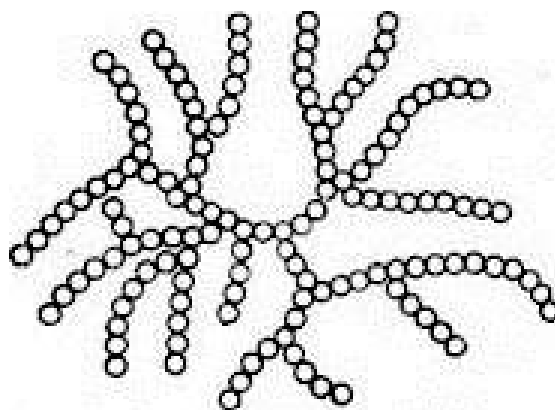


Рис. 8.6.2. Просторова будова амілопектину

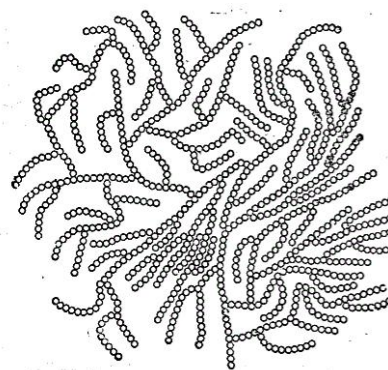
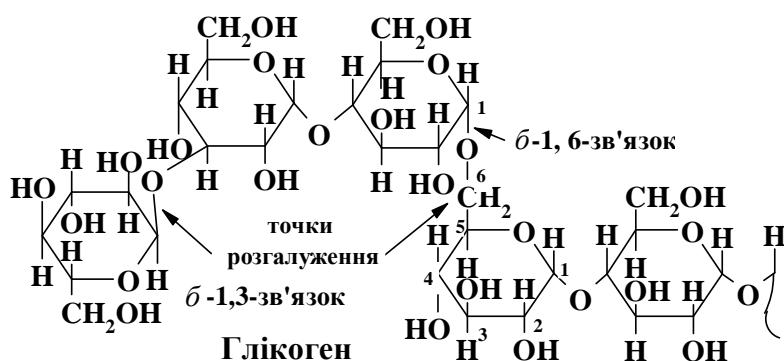


Рис. 8.6.3. Просторова будова глікогену

Структурною одиницею целюлози є теж глюкоза, але на відміну від крохмалю та глікогену, молекулу целюлози утворюють залишки β -D-глюкози, сполучені β -1,4-глікозидними зв'язками. Молекула має лінійну будову; ступінь полімеризації целюлози від 500 до $3 \cdot 10^3$, а молекулярна маса сягає до 1 млн. На відміну від внутрішньомолекулярних водневих зв'язків амілози, у целюлозі виникають міжмолекулярні водневі зв'язки, які структурують молекули, об'єднують їх у паралельні фібрили і надають жорсткості такій конструкції, тому і речовина має певні міцні механічні властивості (деревина: 50 % целюлози), волокнисту будову, стійкість до розчинення та дії хімічних реагентів. Прикладами чистої целюлози є вата, волоски насіння бавовнику (90 % целюлози), папір для виготовлення фільтрів.

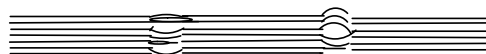
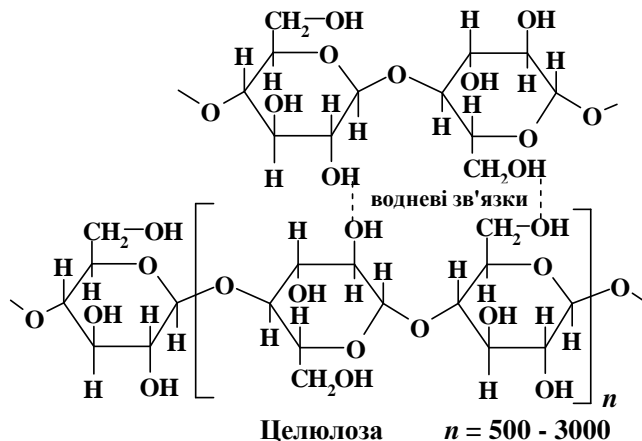
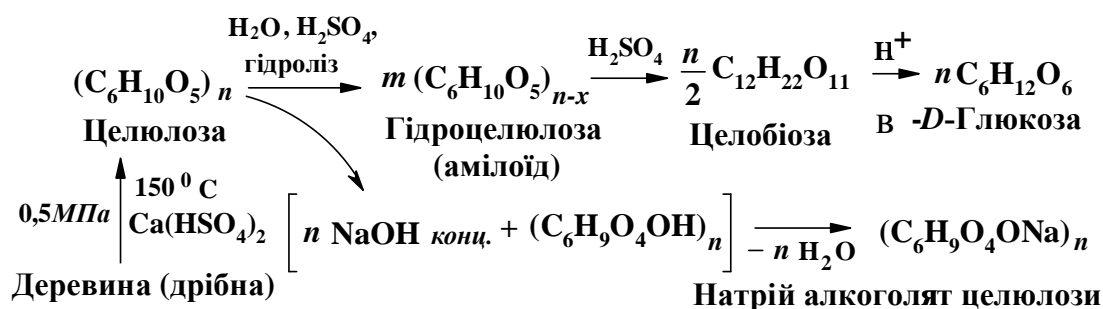


Рис. 8.6.4. Фібрилярна будова целюлози

Міцності сприяє об'єднання фібрил у товстіші волокна та їх занурення в матрикс з суміші пектину, геміцелюлози, лігніну. Пектин і геміцелюлоза – теж представники полісахаридів.

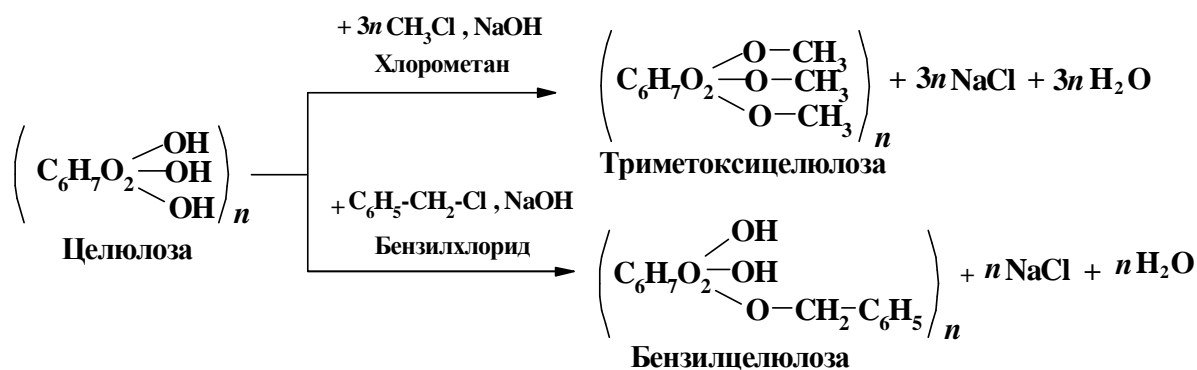
Пектин – біополімер, утворений залишками альдарових кислот (див. 8.4.1.16) – сахарної, глюкуронової, гіалуринової, пектинової, з'єднаних α -1,4-глікозидними зв'язками. **Геміцелюлоза** – слабкорозгалужені гомо- або гетерополісахариди з мономерними ланками ксилози, манози, глюкози, галактози, сполучених β -1,4-глікозидними зв'язками.

Кислотний термогідроліз целюлози відбувається важче в порівнянні з крохмалем, а його швидкість менша, особливо на середній і кінцевій стадіях процесу; на перших стадіях утворюється продукт часткового гідролізу – *гідроцелюлоза*, неповний гідроліз продукує целобіозу – структурну одиницю біополімеру, кінцевим продуктом є β -D-глюкопіраноза. Дія конц. луку на целюлозу приводить до її моно-, ди- або тризаміщених алкоголятів.



Організм людини і деяких тварин не здатний перетравлювати целюлозу і клітковину через відсутність ферментів. Мікроорганізми кишківнику травоядних тварин харчуються клітковиною, вони здатні руйнувати глікозидні зв'язки целюлози і постачати поживною глюкозою організм тварин.

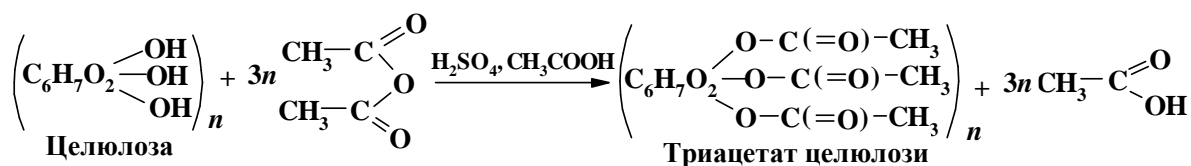
Алкілювання та бензилювання целюлози за гідроксильними групами у положеннях 2, 3, 6 кожної мономерної ланки продукує етери різного складу (моно-, ди- або трипохідні):



Естерифікація нітратною кислотою у присутності H_2SO_4 дає низку продуктів: моно-, ди-, тринітроцелюлози, які після обробки пластифікаторами застосовуються в різних галузях промисловості (одержання нітролаку, етролу, целулоїду, бездимного порошу). Політринітрат целюлози називають «піроксилін».



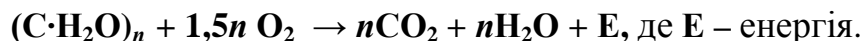
Під дією ацилюючих агентів в присутності каталізатора H_2SO_4 і розчинника CH_3COOH целюлоза естерифікується до ацетатопохідних: моно- і диацетатцелюлози, які використовують для одержання пластмас і лаків, з триацетату целюлози формують ацетатне волокно (віскозний шовк).



Порівняння фізичних, хімічних, харчових властивостей крохмалю і целюлози свідчить, наскільки докорінними є зміни природи речовин, тільки через аномерну відмінність структур їх мономерних ланок (!).

8.6.3. Екологічна небезпека «цукрового удару»

Небезпека з боку вуглеводів як поживних речовин, які здійснюють енергообмін у живих організмах, з першого погляду людству не загрожує. Дійсно, будь-який вуглевод може розглядатися як акумулятор сонячної енергії, яка вивільнюється при розщепленні вуглеводів в живих організмах в процесах окиснення:



Частина цієї енергії перетворюється на теплову, певна частка витрачається на переробку в організмі на зорову (до 90 % від загальної!), м'язову, мозкову; залишок енергії використовується на депонування енергії у вигляді жирів, тобто їх синтез. Саме у цьому й заховалася небезпека.

Для сучасної людини з невеликою потребою в тривалому депонуванні енергії у вигляді жирів, їх синтез є небажаним. Ожиріння стає масовим захворюванням у багатьох країнах, причиною якого є підвищене споживання вуглеводів, особливо цукру – сахарози. Сучасні вчені вважають вплив сахарози схожим на наркотичний вплив алкоголю та тютюну. На їх думку, споживання цукру потрібно регулювати.

Наукові факти стверджують, що фруктоза сахарози токсична для печінки, тобто навіть у людей з нормальною вагою присутні токсичні ефекти через споживання цукру. До того ж фруктоза збільшує вміст сечової кислоти, яка викликає гіпертонію і подагру, порушує обмін речовин в організмі. Здатність фруктози посилювати синтез жирів збільшує рівень шкідливих ліпідів в крові (бляшки в судинах – шлях до атеросклерозу), а також знижує кількість гормону інсуліну, а це й є причиною діабету.

Взагалі фруктоза прискорює старіння організму, оскільки сполучається з білками, жирами, генетичним матеріалом ДНК. Якщо врахувати, що час «ери інтенсивного споживання цукру» в Російській імперії – це лише близько 200 років, до того часу штучних солодощів не виробляли, то цукрову небезпеку в харчуванні з її шкідливою дією на кожну клітину організму сучасній людині слід сприймати дуже серйозно. На заперечення корисності природного меду, нагадаємо про його алергічні властивості.

8.7. ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ЛІПІДИ

Ліпіди (від *гр. lipos – жир*) – група фізіологічно активних органічних речовин, до яких належать жири та жироподібні речовини (ліпоїди), що містяться у клітинах людини, рослин і тварин.

До недавнього часу основною функцією ліпідів вважали депонування запасів метаболічного палива і постачання організмів енергією. Крім енергетичної функції, головними напрямками їх природного використання є участь ліпідів у захисних реакціях організму та структурна функція, остання відкрита у ХХ ст. після встановлення ліпідної складової як активної компоненти біологічних мембран і цитоплазми.

8.7.1. Історична довідка досліджень ліпідів

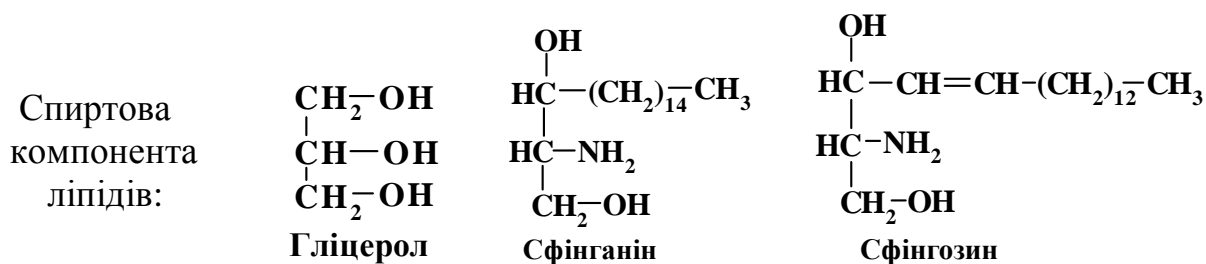
Історично першим аналізував жири французький хімік А.Л. Лавуазьє, який встановив їх карбоно-гідрогеновий склад. Вивчення компонентного складу ліпідів належить шведському хіміку К.В. Шеєле, який відкрив гліцерол в продуктах гідролізу оливкової олії (1779). Пізніше (1815–1817) М.Е. Шеврель встановив наявність у жирах холестерину та пальмітинової, стеаринової, олеїнової кислот. Безпосередньо синтез жироподібної речовини вперше здійснив П.Е. Бертло (1854). Відкриття фосфоліпідів у жироподібній речовині мозку належить англійському лікарю Д. Тудікуму (1884).

8.7.2. Класифікація, будова і природні джерела ліпідів

1. Класифікація на основі спиртової компоненти ліпідів.

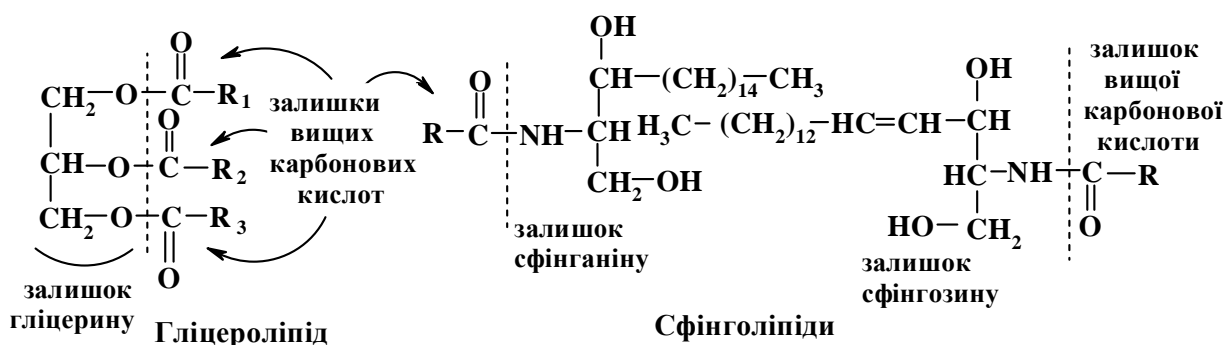
До складу ліпідів входять залишки вищих жирних кислот, спиртів, аміноспиртів, азотистих основ, вуглеводів, амінокислот, H_3PO_4 . Незважаючи на структурне різноманіття, принцип побудови молекул ліпідів єдиний.

За складом це **естери** багатоатомного спирту *гліцеролу* або вищих аміноспиртів – *сфінгозину і сфінганіну*, та вищих карбонових кислот.

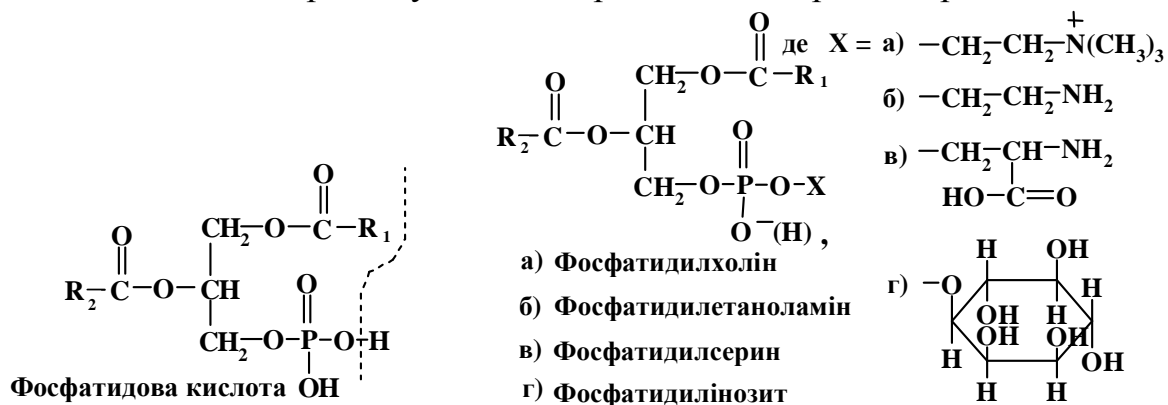


Таким чином, в залежності від спиртової компоненти розрізняють 2 групи ліпідів: **гліцероліпіди** (гліцериди) та **сфінголіпіди** (з включенням гангліозидів мозку – ліпідів надскладної структури).

До найпоширеніших вищих карбонових кислот (позначка їх залишків R—C(=O)—), естерифікація яких забезпечує утворення ліпідних молекул, відносяться **насичені** кислоти з довжиною ланцюгів C_{10-24} , серед яких лауринова $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$, міристинова $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$, пальмітинова $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеаринова $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ кислоти; серед інших – нижчі, де переважає бутанова (масляна) та **ненасичені**: олеїнова $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, лінолева $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH=CHCH}_2\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, ліноленова $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.



У випадку заміщення одного залишку вищої жирної кислоти в гліцероліпідах на фосфатну кислоту виникає *фосфатидова кислота*. Її додаткова естерифікація аміноспиртами (напр., холіном) або аміногідроксикислотами (напр., серином), багатоатомним спиртом (інозитом або ін.) приводить до важливих представників фосфатидилопохідних – *гліцерофосфоліпідів*, вельми поширених у тканинах рослин, бактерій і тварин.



Гліцерофосфоліпіди

2. За агрегатним станом розрізняють *рідкі ліпіди*, або олії (соняшникова, бавовняна, оливкова, кукурудзяна, риб'ячий жир та ін.) та тверді – баранячий жир, свиняче сало, коров'ячий жир, кокосова олія.

Рідкі олії утворюються у випадку складання їх кислотної компоненти з ненасичених вищих карбонових кислот. Навпаки, твердий стан ліпідам забезпечують складові насичених кислот. До складу низькотопкого коров'ячого масла входить суміш насичених нижчої (бутанової), вищої (пальмітинової) кислот та ненасиченої олеїнової кислоти (зазвичай у положенні C^2 гліцеролу).

3. За походженням ліпіди поділяють на *рослинні*: олія какао, кокосова, горіхова, бавовняна олії, та *тваринні*: борсучий жир, ведмедачий, тюленячий, риб'ячий і т. ін. Крім рослинних і тваринних джерел ліпідів – необхідних елементів живлення і харчування, ліпоїдні за походженням і структурою мікрочастинки є складовими *вугілля, кларенів, нафти*, тобто існує і мінерало-органічна гілка ліпідного походження.

Будова ліпідів. Розгляд ліпідних молекул встановлює умовне їх поділення на полярну частину – тобто гідрофільну ділянку, що містить електронегативні атоми і тому полярні угруповання (OH , $\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), та неполярну частину – це гідрофобні ланцюги $(\text{CH}_2)_n$ – залишки вищих аміноспиртів або жирних кислот. Отже, ліпіди – це *амфідільні* сполуки (від *гр. amphī* – двоякий + *phileō* – люблю), для яких харак-

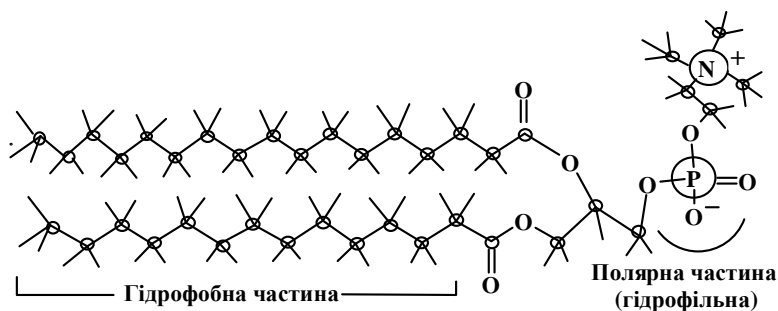


Рис. 8.7.1. Амфідільна будова гліцероліпідів

терна подвійна і протилежна природа їх молекул – двояка спорідненість.

Спектри ПМР і дані рентгеноструктурного аналізу свідчать, що складові ліпідів – довгі ланцюги насичених і ненасичених вищих кислот і аміноспиртів, уявляють собою зигзагоподібні структури, які паралельні між собою, а полярна частина молекули орієнтована в протилежний бік.

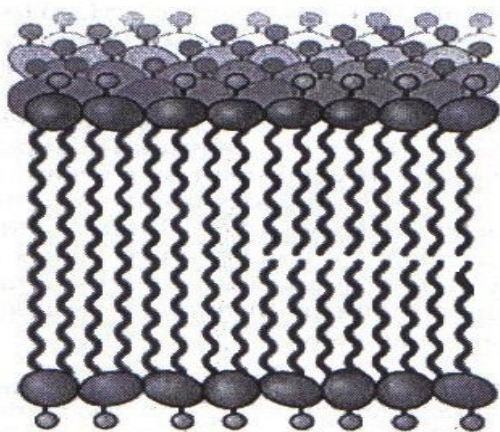


Рис. 8.7.2. Унікальна будова мембран археїв

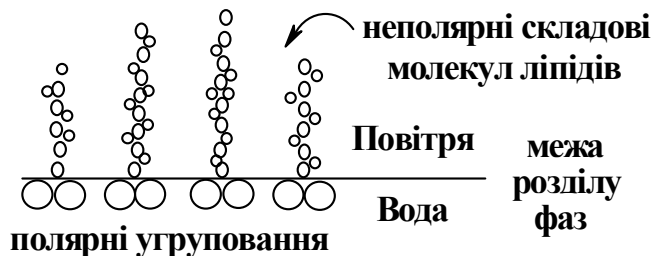


Рис. 8.7.3. Агрегація ліпідних молекул у моношари на межі «вода – повітря»

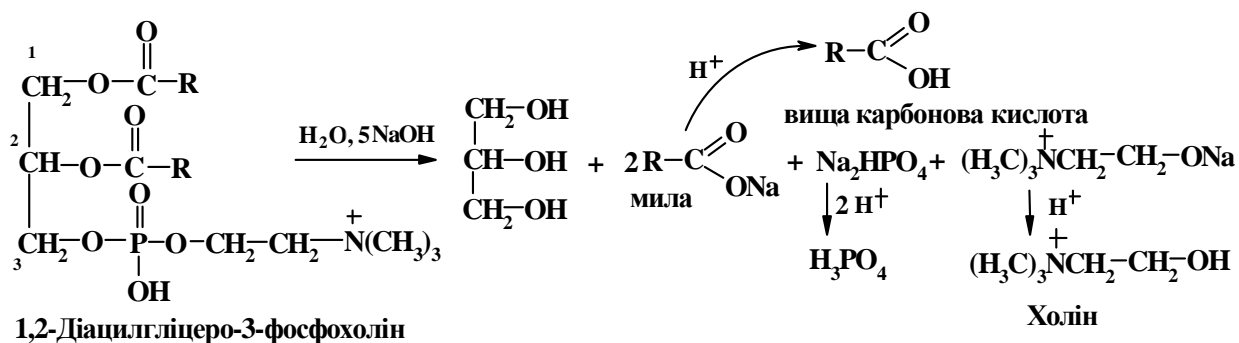
Будова такого типу сприяє агрегації молекул, тобто утворенню природних мембран клітин і мультишарів мієлінових оболонок.

8.7.3. Фізичні і хімічні властивості

Спільними фізичними властивостями всіх ліпідів є їх нерозчинність у воді, яка покращується при нагріванні, густина $< 1,0 \text{ г/см}^3$ (тобто ліпіди легше за воду), добра розчинність в органічних розчинниках: спирті, ефірі, хлороформі, ацетоні, бензені, толуені, гексані.

1. Головною реакцією ліпідів є термічний **лужний гідроліз**, який також має назву **омилення** ліпідів, оскільки розщеплення молекули призводить до її деструкції з утворенням кількох продуктів, одним з яких є солі лужних металів вищих карбонових кислот, тобто мила.

Другий продукт омилення гліцероліпиду – гліцерол, а сфінголіпиду – відповідний вищий аміноспирт. Якщо лужному гідролізу піддається фосфоліпід, то серед продуктів будуть солі фосфатної кислоти. Естерифіковані похідні гліцерофосфоліпідів при гідролізі також відщеплюють багатфункціональний спирт (холін, етаноламін та ін.) у вигляді алкоголяту та залишок вуглеводної складової. Загальна схема лужного гідролізу (омилення) ліпиду 1,2-діацилгліцеро-3-фосфохоліну демонструє хімізм процесу:

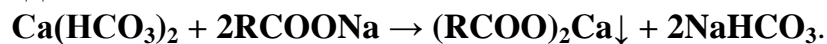


Аналогічний гідроліз відбувається в організмах тварин і людини, але необхідні лабораторні умови реакції – агресивне лужне середовище та підвищені температури, замінюють ферменти організму – різного роду ліпази і фосфоліпази, що вибірково розщеплюють естерні зв'язки і дозволяють проводити процес за м'яких умов.

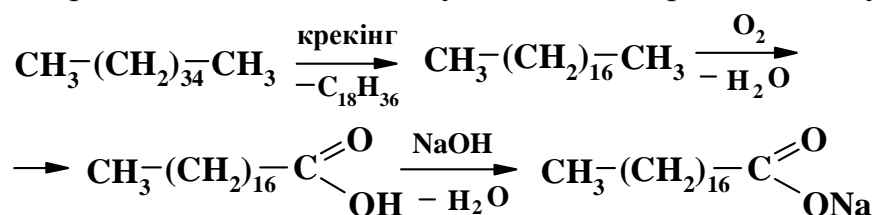
Солі вищих карбонових кислот складу RCOONa(K) відносяться до поверхнево-активних речовин (ПАР), які одержали назву через здатність знижувати поверхневий натяг води на межі розділу фаз. Миюча здатність солей такого складу пояснюється милкістю лугів, що утворюються при гідролізі цих солей:



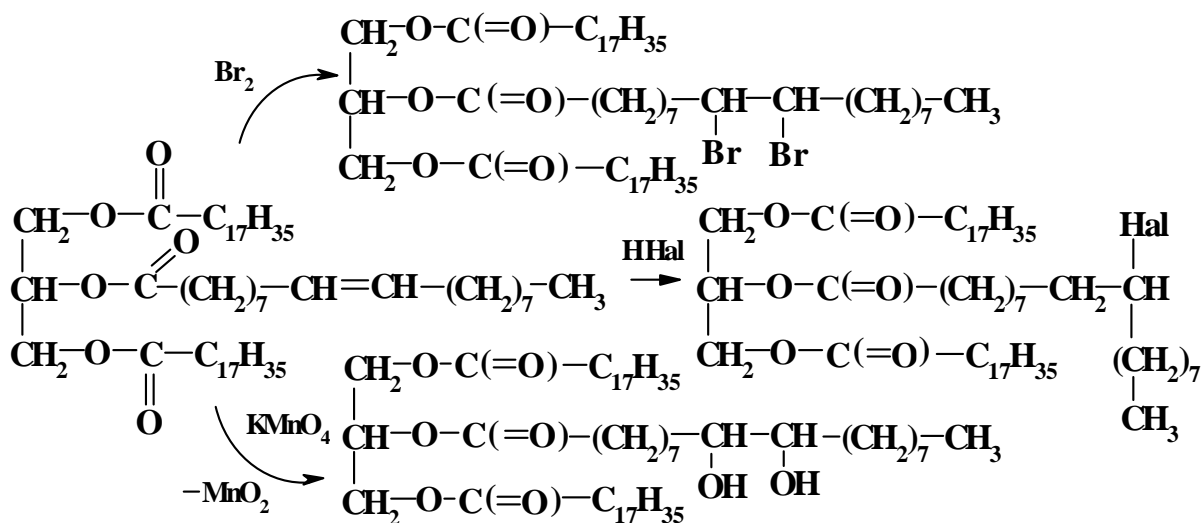
Мила знижують твердість води, оскільки осаджують зі складу води катіони металів (Mg, Ca), які у формі бікарбонатів і сульфатів спричиняють твердість води:



Зараз використання природних жирів для виготовлення мила на 2/3 замінено продуктами переробки нафти і ґрунтується на окисненні вищих вуглеводнів до карбонових кислот з наступною їх нейтралізацією лугами:

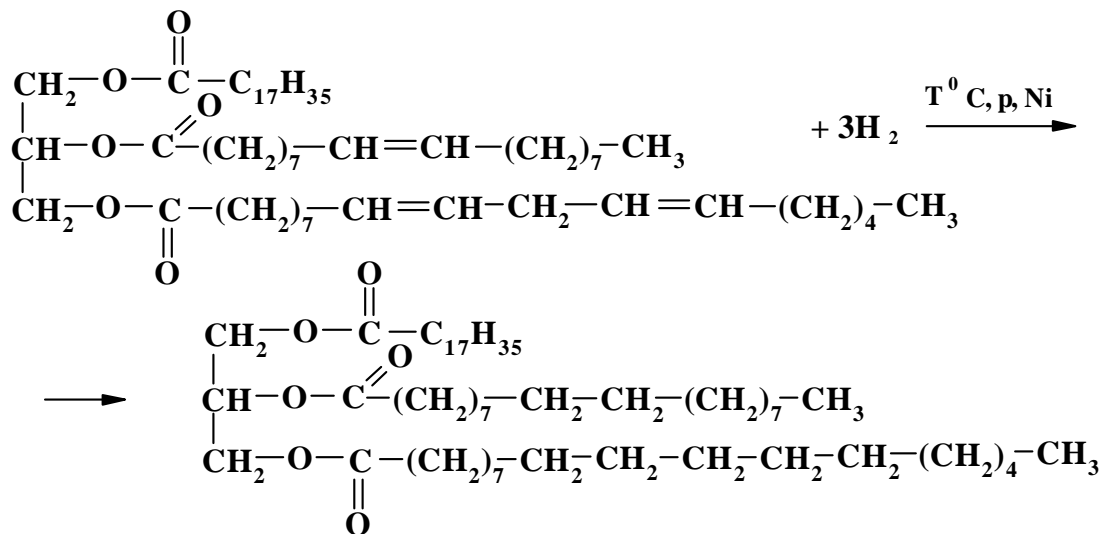


2. Приєднання за подвійним зв'язком залишками ненасичених кислот ліпідів таких реагентів, як галогени, галогеноводні, а також знебарвлення розчину KMnO_4 є властивістю рідких ліпідів:



3. Гідрування жирів – реакція перетворення рідких жирів, тобто естерів ненасичених вищих кислот, до твердих – естерів вищих насичених кислот. Реакція відбувається за умов зниженого тиску, нагрівання (процес

В результаті цієї реакції у харчовій промисловості рослинна олія перетворюється на маргарин або легкі бутербродні масла.


$$\begin{array}{c}
 n \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-C(=O)-(CH}_2)_7\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2)_4\text{-CH}_3 \\ | \\ \text{R}_2\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH-O-C(=O)-(CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-CH}_3 \\ || \\ \text{O} \end{array} \right) \longrightarrow \\
 \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-C(=O)-(CH}_2)_7\text{-CH-CH-CH}_2\text{-CH-CH-(CH}_2)_4\text{-CH}_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{R}_2\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH-O-C(=O)-(CH}_2)_7\text{-CH-CH-(CH}_2)_7\text{-CH}_3 \\ || \qquad \qquad \qquad || \\ \text{O} \end{array} \right)_n
 \end{array}$$

міжмолекулярна полімеризація
 внутрішньомолекулярна полімеризація

Розгляд екологічної небезпеки ліпідів як природних речовин і одного з трьох (жири, білки, вуглеводи) основних і необхідних джерел харчування не може мати під собою ніяких підстав. Використання надлишку жирів, безумовно, шкідливе для організму, але це цілком залежить від культури харчування людини.

274

Екологічно шкідливими є продукти гідролізу жирів – мила і синтетичні миючі засоби, які об'єднуються під егідою **детергентів** (від *англ. detergent < лат. detergeo – прати*) – речовин, що відносяться до ксенобіотиків, мають миючий ефект і широко використовуються у вигляді паст, порошків, рідких мил, шампунів та ін. миючих засобів і емульгаторів. Крім наведеної вище формули мил як солей лужних металів вищих карбонових кислот, напр., натрій стеарату $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$, існують мила на основі сульфонових кислот $\text{R-SO}_2\text{-OK}$, т. зв. *мерзольати*, де R – залишок вищої жирної кислоти. Небезпечність детергентів як полютантів доквілля для людини, тварин і рослин, незважаючи на їх добру розчинність у воді, пояснюється їх негативним впливом на мембрани клітин, у першу чергу, шкіри, токсичністю та стійкістю до біодеструкції при попаданні у вигляді пилу до повітря та зі скидними водами до водойм і ґрунту.

Для людини негативна дія детергентів небезпечна алергічними реакціями, дерматозами шкіри, сухістю волосся і лупою. Попадання детергентів у річкову воду знижує її здатність до поглинання кисню, сприяє вивільненню фосфатів – поживних речовин для рослинності, які викликають **евтрофікацію** (заболочування) водойм, через прискорений ріст водоростей і водних рослин і, як наслідок, зниження якості водойми.

Високі концентрації детергентів здатні руйнувати клітини через часткове розчинення ліпідів клітинних мембран, їхніх захисних оболонок. Тобто при попаданні у поверхневі води скидів, що містять детергенти, спостерігається їх негативний вплив на покривні тканини гідробіонтів, луску і зябра риб. Шкідливі навіть низькі концентрації детергентів, оскільки знижують здатність риб протистояти нестачі кисню.

За даними біологів МДУ ім. М.В. Ломоносова (Росія) при забрудненні вод невеликими концентраціями детергентів інгібується фільтрація води двостулковими молюсками, і гинуть діатомові водорості, хоча на одноклітинні організми, які являють собою частину завислої речовини водойм, впливу не спостерігалось. Навпаки, для деяких видів фітопланктону і бактерій фіксували стимулюючу дію детергентів різного складу.

На думку екологів, незважаючи на своєрідність реагування на детергенти різноманітних типів організмів різних трофічних рівнів, виникає небезпека підсумовування протилежних ефектів: розквіт одних і загибель ін. видів популяцій. Це може у перспективі викликати небажані наслідки одностороннього розвитку екологічних систем, зниження різноманіття живого світу, порушення трофічних зв'язків.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с.
2. Робертс Д., Касерио М. Основы органической химии: в 2-х т. – М.: Мир, 1978. – Т. 1. – 842 с.; Т. 2 – 848 с.
3. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии: в 2-х кн. – М., Л.: Химия. – Кн. 1, 1969. – 663 с.; Кн.2, 1970. – 824 с.
4. Травень В.Ф. Органическая химия в 2-х т. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – Т.1. – 594 с.; Т. 2 – 583 с.
5. Глинская Л.Я. Введение в органическую химию. – Одесса: «Астропринт», 2006. – 200 с.
6. Нейланд О.Я. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1991. – 751 с.
7. Гудман М., Морхауз Ф. Органические молекулы в действии. – М.: Мир, 1977. – 335 с.
8. Мітрясова О.П. Хімічні основи екології.- К.; Ірпінь: Перун, 1999.- 192 с.
9. Кондрашов А.П. Справочник необходимых знаний. – М.: «РИПОЛ КЛАССИК», 2001. – 768 с.
10. Геохімічна діяльність мікроорганізмів та її прикладні аспекти/ Козлова І.П., Радченко О. С., Кондратюк Т.О., Піляшенко-Новохатний А.І. – Київ: Наукова думка, 2008. – 527 с.
11. Исидоров В.А. Экологическая химия. – СПб: Химиздат, 2001. – 304 с.
12. Овчинников Ю.Н. Биоорганическая химия.- М.: Просвещение, 1987.
13. Химическая энциклопедия в 5-ти т.– М.: Сов. энцикл., 1988 – 1996.
14. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений. – М.: Высшая школа, 1978. – 559 с.

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

АДФ – аденин difosfat	<i>ін.</i> – інші
<i>англ.</i> – англійська мова	<i>іт.</i> – італійська мова
АО – атомна орбіталь	конц. – концентрований
а. о. м., Да – атомна одиниця маси, дальтон	<i>лат.</i> – латинська мова
АТФ – аденин трифосфат	ЛД ₁₀₀ – летальна доза для 100% піддослідних тварин
БАД – біологічно активна добавка	МО – молекулярна орбіталь
БАР – біологічно активна речовина	напр. – наприклад
БПК – біологічне поглинання кисню	<i>нім.</i> – німецька мова
<i>відп.</i> – відповідно	ПАВ – поліароматичні вуглеводні
ВМС – високомолекулярні сполуки	ПАР – поверхнево-активні речовини
ГДК _в – гранично допустима концентрація у воді	РНК – рибонуклеїнова кислота
ГДК _п – гранично допустима концентрація у повітрі	розв. – розведений
ГДК _{с.д.} – середньодобова гранично допустима концентрація	санскр. – санскрит, давньоарійська мова
<i>гр.</i> – грецька мова	СЖК – синтетичні жирні кислоти
ДАК – донорно-акцепторний комплекс	сер. – середній, в середньому
<i>див.</i> – дивись	т. замерз. – температура замерзання
ДНК – дезокси нуклеїнова кислота	т. кип., т. топ. – температура кипіння і топлення
<i>заст.</i> – застарілий термін	ТШХ – тонкошарова хроматографія
	ФАВ – фізіологічно активні речовини
	ЦНС – центральна нервова система

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Адамантан 69
Аденозинтрифосфат (АТФ) 116
Адреналін 211
Азосполуки аліфатичні 220, ароматичні 224
Акридин 115
Акрихін 132
Акролеїн 153, 167, 182; окиснення 204
Аланін 231
Ален 92
Алізарин 165
Аліфатичні сполуки 34
Аліциклічні сполуки 35
Аліцин 77
Алкалоїди 117
Алкани 55; гомологічний ряд 56
Алканолі, алкоголі *див.* Спирти
Алкени 75
Алкіни 88
Алоза 250
Альдарові кислоти 255
Альдегіди 36, 163; будова 167; окиснення 177
Альдіміни 171
Альдози 250, альтроза 250
Альдольна конденсація 261
Альдонові кислоти 255
Аміди кислот 36, 197
Амілоза 265
Амілопектин 265
Аміни 37, 209; окиснення 216
Амінокислоти 227, 231, 238
Амінотріл 44
Амінування 128
Анальгін 132
Ангідриди монокарбонових кислот 36, 197, 200
 малеїновий 127, 198; фталевий 198
Анілін 132, 210, 213, 218
Аномери 46, 52, (центр) 252; аномеризація 253
Антиароматичні сполуки 95
Антрацен 96
Анулені 95
Арабіноза 250
Аргінін 229
Арени 35, 96, 98; окиснення 204; ареноли 154
Арилювання 128
Аспарагін 229
Атразин 133
Атропоізомери, атропоізомерія 29, 51
Ацеталь 170
Ацетон 161, 164, 166
Ацетофенон 164
Ацил 184
БАД 239
Барвники 100
Бенз[а]пірен 111
Бензен 9, 96
Бензидин 112
Бензімідазол 115
Бензофенон 164
Бензохінон 164, 216
Бетаїни 228, *див.* Цвітер-іон
Білки 237, структура 242, функції 241
Біфеніл 96, 112
Бродіння 151, 258
Брутто-формула 45
Бульвалени 87
Бурштинова кислота 9, 192, 196, 259
Валін 231
Ванілін, ваніляль 165
Високомолекулярні сполуки, *див.* Полімери
Вітаміни 100, 118, 165, 187
Відновлення 125, 160, 178, 224
 за *Кіжнером-Вольфом* 179
 за *Клеменсеном* 178
Відщеплення за *Гофманом* 215
Віцинальні замісники 16
 моносахаридів 254
Вугілля кам'яне 109
Вуглеводи 248, γ - і δ -форми 252
 ряди генетичні альдоз 250, кетоз 251
Вуглеводні 35, 55, 68, 75, 86, 88, 95, 98
Галогеноангідриди кислот 36, 197, 234
Гексан 56
Гексози 250; гексулози 251
Гектан 56
Гем гемоглобіну 118, 246
Гемінальні замісники 16
Геміцелюлоза 267
Гептан 56
Гетеропептиди 235; гетерополісахариди 264
Гетероцикли 35, 97, 112, 115
Гіалуринова кислота 264
Гібридизація 16, 55, 75, 88, 96, 97
Гідроліз алкенів 151; галогенопохідних 161;
 естерів 154; ліпідів 272
Гідропероксиди 37, 161
Гіперкон'югація 16
Глікани 264
Глікоген 266
Гліколі 141; реакції 148
Гліцерати, гліцериди 148
Гліцерол (гліцерин) 132, 141, 148, 259
Гліцероліпіди 270
Гліцерофосфоліпіди 270
Гліцин 44, 231, 233
Глюконова кислота 255
Гомологічний ряд 17; гомологічна різниця 17
Гомопептиди 235; гомополісахариди 264
Граничні структури 23, *див.* Резонанс

- Гуанозин-5'-монофосфатна кислота 44
 Гулоза 250
 Гумінові кислоти 208, гумусові кислоти 209
 ДДТ 68
 Декан 56
 Декантація 13
 Денатурація 247
 Детергенти 275
 Дефоліанти 133
 Дикарбонові кислоти 36, 191, 192, 196, 198, 200
 Дикетопіперазин 236
 Дипептиди 44, 235, 237
 Дифенілен 96
 Діазосполуки 131, 221, 223; діазотування 216
 Діоксан 113
 Діоксин 134
 Додекан 56
 Донорно-акцепторний комплекс (ДАК) 101
 Екстракція 12
 Електронегативність 17
 Електрофіл 17
 електрофільне заміщення 101, 124, 176
 електрофільне приєднання 72, 78, 80
 Енантіомери, енантіомерія 48, 60, 70
 Ендіол 202, 260
 Епімери 52; епімеризація 260
 Естери 36, 144, 148; естерифікація 148, 196
 Етанамін (етиламін) 212, 218
 Етанол 45, 162
 Етаноламін 270
 Етери 36, 45; етерифікація 145
 Етиленгліколь 141, 148, 162
 Етилендіамін 210
 Етин 88
 Ефект гіперкон'югації, див. Гіперкон'югація
 індукційний 18; мезомерний 23;
 пероксидний 82; *Хараша і Майо* 82
Жири (ліпіди) 269
 Замісники електроноакцепторні II роду 107
 електронодонорні I роду 106
 Зв'язки аксіальні, екваторіальні 71
 бананові τ - (тау-) 72
 водневі 16, 142
 даєтивні, донорно-акцепторні 17
 йонні 20
 ковалентні 22
 кон'юговані 23
 кумуляовані 23
 одинарні σ - (сігма) 22, 55, 75, 88
 пептидні 44, 235
 полярні 22
 подвійні π - (пі) 75
 потрійні 88
 прості, див. одинарні
 семіполярні 27, 217
 хімічні 18
Ідоза 250
 Ізоелектрична точка 231
 Ізомеризація 42, 63, 81, 92
 Ізомерія 18, 32, 46, 89, 166, 189
 алканів 63; алкенів 77; алкінів 89;
 амінів 212
 аномерія 46, 52
 аренів 99
 атропоізомерія 46, 51
 геометрична (*цис*-, *транс*-) 53, 77
 динамічна 46, 47
 діастереоізомерія (σ - і π -) 46, 51
 енантіомерія 46, 48
 епімери (-ія) 46, 52
 конформаційна 46, 54, 60, 70
 міжкласова 47, 166
 оптична, див. Ізомерія: Енантіомерія
 статична 46, 47
 стереоізомерія 46
 структурна 32, 46, 139
 функціональних груп 47;
 циклоалканів 47, 70
 Ізонітрили 217
 Імідазол 35, 97, 131
 Іміди 219
 Іміни 37, 219, 238
 Інверсія 71, 262
 Індиго 100
 Індол 115
 Індукційний ефект 18, 193; в аренах 106
 Інозит 141
Калориметрія 15
 Камфора 165
 Канцерогени 111, 226
 Капролактамі 113, 160, 237
 Капрон 160, 237
 Карбаніон 20, 173
 Карбени 21
 Карбокатион 21, 80, 146
 Карбонові кислоти 36, 184, 270
 властивості фізичні 191, – хімічні 193
 Карвон 50
 Каталіз 21
 Катенани 21
 Кварки 43, прокварки 43
 Кетози 251
 Кетони 36, 91; класифікація 163; кетіміни 239
 Кислоти смоляні 186
 Класифікація альдегідів 163; амінів 209
 амінокислот 228; видів ізомерії 46
 вуглеводів 248;
 вуглеводнів 35
 гетероциклічних сполук 113
 карбоциклів 35

органічних сполук 34
 сполук за функціональною групою 36
 хімічних реакцій 39; їх механізмів 40
 Кокаїн 100
 Компланарність 22
 Комплекс донорно-акцепторний (ДАК) 101
 π -комплекс 80, 102; σ -комплекс 80, 192
 Конгенери 22, 133
 Конденсація альдольна 175; – кротонова 176
 Конденсовані ацени 96; – гетероцикли 113
 Контракція 141
 Конфігурація 22
 Конформація 22; алканів 22, 60
 ванни (човна) 71
 загальмована 22, 54
 заслонена (затінена) 22, 54
 конверта 40; крісла 71; моносахаридів 253
 твіст 71
 циклоалканів 70, 71
 Корини 116
 Кофеїн 117
 Краун-етери 113, 115
 Крекінг 60, 62, 272
 Криптанди 114
 Криптооснови 152, 174
 Кротонова кислота 176, 208; -ий альдегід 167
 Крохмаль 265
 Ксилен (*заст.* ксилол) 99
 Кумол 161; кумольний метод 161
 Лактами 113, 237
 Лактоза 249, 263
 Лактони 200, 260
 Лейкотриєни 188
 Ліпіди 269
 Луг Кляйзена 144
 Макроцикли 113
 Мальтоза 249, 263, 266
 Мезомерія 23; мезомерний ефект 23
 Мерзолі 64; мерзольати 64, 274
 Металорганічні сполуки 152, 174
 Метаналь 43, 163, 166
 Метанол 140, 144, 153, 162
 метиленімін 43
 Молочна кислота 49, 208, 259
 Мономер 25, 82
 Монози (моносахариди) 248
 Мутаротація 253
 Найлон 160
 Напівацетальний атом 52, 253
 Нафта 59, 67, 109; нафталени 35, 96
 Неароматичні сполуки 95
 Нікотин 132
 Нітрили 36, 201, 204, 219
 Номенклатура 37, 56, 76, 88, 117, 120, 155, 164, 185, 191, 210, 221, 231, 249
 Норсульфазол 132
 Нуклеофіл 25; нуклеофільне заміщення 128
 нуклеофільне приєднання 91, 170
 Озозон 256, 262
 Оксосинтез 153, 180, 205
 Олігомер 25, 82, 246; олігомеризація 93
 Олігосахариди 248, 261
 Омилення 272
 Основи *Шиффа* 171, 256
 Оптична ізомерія, *див.* Ізомерія: енантіомерія
 Пектин 267
 Пептиди 240; синтез 235; структура 242
 Пептон 238
 Перегрупування 42; *Гофмана* (деструкція) 220
 Ладенбурга 129
 пінаколінове 149
 Перекристалізація 13, 93
 Пероксиди 37
 Пестициди 87, 133, 183
 Пінакони 136
 Піразол 115, 131
 Піретрин 69
 Піридин 97, 122, 127, 132
 Піримідин 97, 115
 Піроксилін 268
 Пірол 97, 115, 122
 Піроліз 74
 Полімер 26, 82; полімеризація 82, 179
 Поліози (полісахариди) 248, 264
 Поліпептиди 237
 Поляризація 26, поляризованість 26
 Поляриметрія 15
 Полярність 26
 Порфін 116, 126; порфірини 118, 126
 Правило *Гофмана* 215
 Ельтекова-Ерленмейєра 151
 Зайцева 84
 Кана-Інгольда-Прелога 50
 Марковникова 33, 79, 90
 Меншуткіна 33, 145
 найменших локантів 57, 99
 орієнтації замісників в аценах 106
 Попова 33; *Попова-Цинке* 33
 Хюккеля 95
 Простагландини 69
 Протеїни (білки) 240
 Пурини 44, 115, 117, 121
 Радикал 26, 56; приєднання 72; заміщення 73
 Рацемат 27
 Реактив *Гриньяра* 144, 153, 205
 Толленса 177, 178, 255, 262
 (рідина) *Фелінга* 262
 Реакції азосполучення 224
 алкілювання 103, 128, *А. Гофмана* 214
 амінування 128, 215

амоніліз 218; арилювання 128, 215
 ацилювання 104, 157, 181, 184, 215, 257
Буво-Блана (метод) 152
Бутлерова 171
Бухерера 158
Вагнера 81
Вільямсона (синтез) 146, 157
 вінілування 92
Вюрца 65, 74; *Вюрца-Фіттига* 110
Габрієля (метод) 219
 галогенування 39, 63, 170, 176
 галоформна 177
Гаттермана-Зандмейєра 223
Гаттермана-Коха 182
Гелля-Фольгарда-Зелінського 199
 гідратації 39, 80, 91, 170
 гідрогалогенування 39, 79, 90
 гідрування 39, 73, 74, 125, 160, 205, 273
Гофмана 214, 218; відщеплення *Гофмана* 215
 дегалогенування 84
 дегідратація 41, 146, 149
 дегідрогалогенування 41
 дегідрування 41, 63
 дезамінування 223
 декарбоксілювання 199, 201; – *Мічерліха* 110
Дільса-Альдера 40, 82, 126
Дюма (металепсії) 63; розщеплення 199
 електрофільного заміщення 101, 124, 176
 елімінування (відщеплення) 41
 естерифікації 144, 148; етерифікації 145, 148
Ешвайлера-Кларка 218
 заміщення 41, 92; – радикальне 63, 73, 83, 129
Зініна 219
 ізомеризації 42, 63, 73, 81, 92
Канніцаро 11, 174
 карбонілювання, див. Оксосинтез
Кіліані-Фішера 260
Кольбе 65; *Кольбе-Шмітта* 159
 конденсація альдольна 175
Коновалова 64
 кополімеризації 40
Кучерова 91, 181
 нітрузування 159, 216, 224
 нітрування 64, 103
 окиснення 41, 61, 81, 105, 129, 147, 154, 224, 225
 перегрупування 42; платформінг 62
 поліконденсації 40; полімеризації 178, 274
 приєднання 39, 72, 78, 80, 105
Реппе 92, 93
 риформінг 62
Ріда (сульфохлорування) 64
Руффа (розщеплення) 260
 срібного дзеркала 178
 сульфування 80, 104; сульфохлорування 64
Роземунда-Зайцева 181
 розщеплення С–С 61; О–Н 194; – *Дюма* 199
Фаворського 91
Фінкельштейна 64
Фріделя-Крафтса 110, 181
 хлороалкілювання за *Бланком* 104
Хундсдіккера 200
 циклізації 40, 130; циклополімеризації 93, 110
Чічібабіна 128; *Шиффа* 171
 Резонанс 27; резонансні структури 98
 Ренатурація 247
 Рефрактометрія 15
 Рибоза 250, 260
 Саліцилова кислота 159
 Сахарин 132
 Сахароза 248, 262
 Спирти аліфатичні 36, 135; ароматичні 135;
 – *Назарова* 137; – *Фаворського* 136, 174
 Сфінганін, сфінгозин 138; сфінголіпіди 270
 Таутомерія 48; – цикло-ланцюгова 253
 Теорія валентності, етеринна, радикалів 31;
 – хімічної будови 32; – ядер 31
 Тефлон 85
 Тіоли, тіофеноли 36
 Трегалоза 249, 262
 Тромбоксани 77, 116
 Ундекан 56
 Уротропін 171
 Феноли 36, 154, 160-162; забруднення 162
 Феромони 77, 188
 Фільтрування 13
 Формалін 170
 Формули *Коллі* 252; – (проекції) *Фішера* 49;
 – *Хеуорса* 252
 Фреони 28, 67
 Фруктоза 251, 256
 Фталоціанін 116, 118
 Фульвокислоти 209
 Функціональні групи 28, 36; старшинство 38
 Хінони 163
 Хіральність 28; – планарна 29; – спіральна 29;
 – топологічна 30; – центральна 28
 Хітин 264
 Хлорофіл 117
 Холестерол (холестерин) 138
 Холін 138, 211, 272
 Хроматографія 13, 15
 Цвітер-іон 30, 228
 Целобіоза 263, 268; целюлоза 266
 Центрифугування 13
 Циклоалкани (нафтени) 34, 68; конформери 71
 Циклоалканоли 146
 Циклоалкени 86
 Циклофани 99
Цис-, транс-ізомерія: Ізомерія геометрична
 Якісні реакції 81, 103, 148, 171, 177, 180, 201, 234

Федорова, Г. В.

Ф33 Органічна хімія : для екологів : [навчальний посібник] /
Г. В. Федорова ; МОН України ; Одес. держ. Еколог. Ун-т. – Одеса :
Екологія, 20113. – 284 с.
ISBN 978-966-8740-99-2

У навчальному посібнику «Органічна хімія» у стислому вигляді основні викладено теоретичні відомості про будову органічних сполук та їх головні класи, реакційність і механізми реакцій на основі електронних ефектів в молекулах. Подано сучасні уявлення про виникнення органічної речовини; пояснено концепції ізомерії та гібридизації, взаємний вплив атомів в молекулі. Посібник висвітлює загальні питання класифікації сполук органічного світу, окремі класифікації вуглеводнів, гетероциклічних сполук, амінокислот. Особливу увагу надано розгляду номенклатури IUPAC згідно рекомендаціям Української національної комісії з хімічної термінології і номенклатури, а також зв'язку будови молекули з її реакційною здатністю.

Інформація про кожний клас органічних сполук супроводжується даними про знаходження та різноманіття їх в природі, екологічну небезпеку і наслідки дії на живі організми. Студенти екологічного напрямку, спеціальності «Водні біоресурси та аквакультура», інших природознавчих спеціальностей – майбутні біологи, хіміки, фармацевти і медики, завжди знайдуть у посібнику пояснення положень органічної хімії і конкретні відомості про хімічні і фізичні властивості та методи одержання органічних сполук різних класів. В контексті екологізації навчання корисними є сучасні дані про забруднення довкілля ксенобіотиками органічної природи, для яких наводяться ГДК.

**УДК 547
ББК 24.2**

Навчальне видання

Федорова Галина Володимирівна

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ
ДЛЯ ЕКОЛОГІВ

Навчальний посібник

Комп'ютерна графіка формул **С. П. Краснощока**

Надруковано в авторській редакції з готового оригінал-макета

Підписано до друку 23.09.2013. Формат 60х84 / 16. Папір офсетний.
Гарнітура «Таймс». Друк офсетний. Ум. друк. арк. 16,28.
Тираж 150. Вид. № 14. Зам. № 99.

Одеський державний екологічний університет
65016, Одеса, вул. Львівська, 15

Друкарня видавництва «Екологія»
65045, м. Одеса, вул. Базарна, 106, к. 313
Тел.: (0482)33-07-18, 37-07-95, 37-15-27

www.fotoalbom-odessa.com

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1873 від 20.07.2004 р.

Продовження табл. II			
1	2	3	4
$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	2962, с.	Алкани, циклоалкани	ν
$>CH_2$	2926	Алкани	ν^{as}
$\begin{array}{c} -OH \\ >NH \end{array}$	2900-2400, сер.	Спирти, аміни	ν
$>N-CH_3$	2820-2730, сер.	N-метиламін	ν
$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \backslash \\ H \end{array}$	2820-2695, сер., с.	Альдегіди	ν
$-C \equiv C-$	2250-2100, сл.	Алкіни	ν
$-S-H$	2600-2550, сл.	Тіоли, тіофеноли	ν
$-C \equiv N$	2300-2100, сер.	Нітрили	ν
$-N=C=O$	2270-2000, с.	Ізоціанати	ν
$-N=C=S$	1850-1630, с.	тіоціанати	
$-C=C=O$	1705-1745, с.	кетени	
$\begin{array}{c} \\ >C=O \end{array}$	1850-1630, с.	Карбонільні сполуки	ν
$>C=O$	1705-1745, с.	Циклокетони	ν
$-C(=O)NH_2$	1650-1620, сер.	Первинні амід карбонових кислот	δ^{****}
$>C=C<$	1680-1600, сер.	Алкени	ν
$>N-H$	1650-1580, с.	Аміни первинні та вторинні	δ
$\begin{array}{c} >C-C< \\ \text{(ароматичні)} \end{array}$	1610-1590, с., сер., сл.	Арени	ν
$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	1460, сер.	Алкани	δ^{as}
$>C=CH-R$	1450-1300, сл.	Заміщені алкени	δ
$-OH$	1420-1330, сл.	Спирти, феноли, карбонові кислоти	δ
$R-NO_2$	1560, с.	Нітроаліфатичні	ν
$\begin{array}{c} \\ -C-O-C- \\ \end{array}$	1250-1180, сер.	Естери	ν

Продовження табл. II			
1	2	3	4
$\begin{array}{c} \\ -C-N= \\ \end{array}$	1250-1180, сер.	Аміни вторинні і третинні	ν
$\begin{array}{c} \\ -C-O- \\ \end{array}$	1200-1125, сер.	Спирти вторинні і третинні	ν
$\begin{array}{c} \quad \\ -C-O-C- \\ \quad \end{array}$	1150-1050, с.	Етери	ν
$\begin{array}{c} \\ -C-O- \\ \end{array}$	1085-1050, с.	Спирти первинні	ν^{as}
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ S=O \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	1335-1310 с.	Сульфони	ν
$S=O$	1070-1030 с.	Сульфоксиди	ν
$\begin{array}{c} =C-H \\ \end{array}$	995-985 с. 915-905 с.	Монозаміщені етени	δ
$=C-H$	900-860 сер. 810-750 сер.	1,3-Дизаміщені бензени	δ
$=C-H$	860-800 с.	1,4-Дизаміщені бензени	δ
$=C-H$	770-735 с.	1,2-Дизаміщені бензени	δ
$=C-H$	670 с.	Бензен	δ
$\begin{array}{c} \\ -C-Hal \\ \end{array}$ Hal = Cl, Br, I	850-550 сер. 700-500 сер. 600-500 сер.	Алкілхлориди Алкілброміди Алкілідиди	ν ν ν

* – с. – сильна смуга; сер. – середня інтенсивність смуги; сл. – слабка смуга

** ν^s – симетричні валентні коливання

*** ν^{as} – асиметричні валентні коливання

**** δ – деформаційні коливання

