



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

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

органічна ХІМІЯ

*ПІДРУЧНИК
для студентів вищих навчальних закладів*

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

Видання друге,
виправлене і доповнене

Харків
Видавництво НФаУ
«ОРИГІНАЛ»
2008

УДК 547.1(075.8)

ББК 24.2я73

Ч-47

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

Рецензенти:

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

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

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

ISBN 978-966-615-326-8.

ISBN 978-966-649-056-1.

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

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

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

ББК 24.2я73
УДК 547.1(075.8)

ISBN 978-966-615-326-8

ISBN 978-966-649-056-1

© Черних В. П., Зіменковський Б. С., Гриценко І. С., 1993—1997

© Черних В. П., Зіменковський Б. С., Гриценко І. С., 2008, зі змінами

© Національний фармацевтичний університет, 2008

ЗМІСТ

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

Глава 8. ОСНОВИ ТЕОРІЇ РЕАКЦІЙ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

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

Глава 9. АЛІФАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ. АЛКАНИ

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

Глава 10. АЛКЕНИ

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

Глава 11. АЛКАДІЄНИ

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

Глава 12. АЛКІНИ

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

Глава 13. АЛІЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ. ЦИКЛОАЛКАНИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ПЕРЕДМОВА

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ВСТУП В ОРГАНІЧНУ ХІМІЮ

1.1. ПРЕДМЕТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

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

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

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

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

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



Йенс Якоб БЕРЦЕЛІУС
(1779—1848)

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

1.2. КОРОТКИЙ ОГЛЯД ІСТОРІЇ РОЗВИТКУ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

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

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

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

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



Карл ШОРЛЕММЕР
(1834—1892)

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

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

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

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

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

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

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



Фрідріх ВЕЛЕР
(1800 — 1882)

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

1.3. РОЗВИТОК ТЕОРЕТИЧНИХ УЯВЛЕНЬ ПРО БУДОВУ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

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

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

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

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

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

Наведені типові формули показують, наприклад, що при заміщенні в молекулі води одного атома Гідрогену на залишок C_2H_5 утворюється етиловий спирт, двох — діетиловий етер і т. д.

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

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

Основні положення теорії хімічної будови:

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

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

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

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

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

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

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



Олександр Михайлович БУТЛЕРОВ
(1828 — 1886)

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



Юсуп ЛІБІХ
(1803—1873)

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

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

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

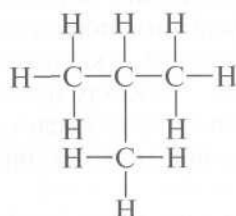
від одного дійшли висновку про тетраедричну напрямленість зв'язків атома Карбону в просторі (чотири валентності атома Карбону напрямлені до кутів тетраедра, у центрі якого знаходиться атом Карбону).

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

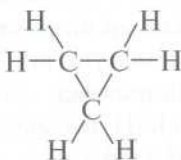
1.4. СПОСОБИ ЗОБРАЖЕННЯ ОРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛ

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

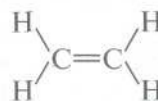
Хімічні зв'язки в структурній формулі умовно прийнято позначати валентним штрихом:



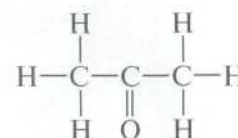
ізобутан



циклопропан

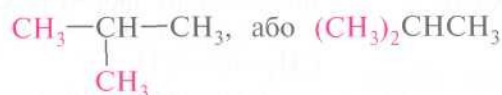


етилен

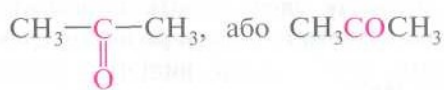


ацетон

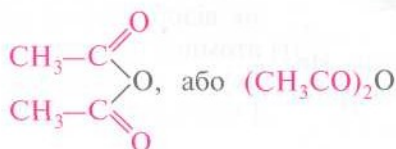
Для зручності запису часто обирають скорочену структурну формулу, в якій частина зв'язків не позначається, а наводяться лише ті, які необхідні для однозначного опису структури молекули:



ізобутан

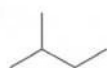


ацетон



оцтовий ангідрид

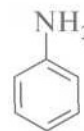
Існує також спрощений спосіб написання структурних формул, який полягає в тому, що вуглецевий скелет молекули зображують тільки за допомогою валентних зв'язків без позначення атомів Карбону і зв'язків С—Н. Припускають, що координаційне число кожного атома Карбону доповнюється до чотирьох атомами Гідрогену.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



2-метилбутан



циклопропан



анілін



фуран

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

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



структурна формула



Фрідріх Август КЕКУЛЕ
(1829—1896)

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



молекулярна формула

При складанні молекулярної формули насамперед указують кількість атомів Карбону і Гідрогену, а потім за алфавітним порядком (латинськими назвами елементів) — кількість інших елементів, що входять до складу молекули. Наприклад, для хлороцтової кислоти ClCH_2COOH молекулярна формула має вигляд $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$.

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

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

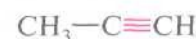
Глава 2

КЛАСИФІКАЦІЯ І НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

2.1. КЛАСИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

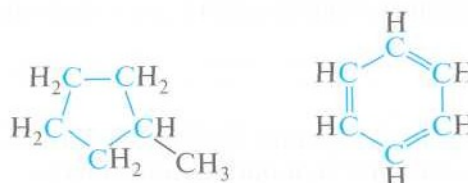
Найважливішими класифікаційними ознаками органічних сполук є будова вуглецевого ланцюга і природа функціональної групи.

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



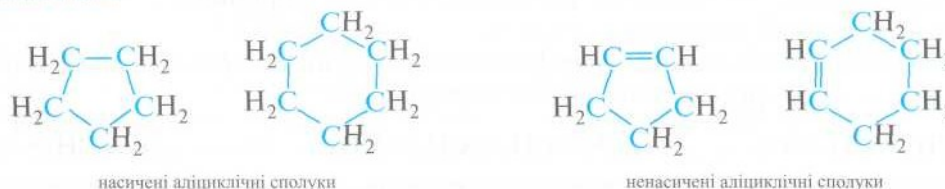
Циклічні органічні сполуки містять у своїй структурі замкнені ланцюги атомів — цикли. Залежно від природи атомів, що входять до складу циклу, їх поділяють на *карбоциклічні* та *гетероциклічні сполуки*.

У молекулах карбоциклічних сполук цикли складаються лише з атомів Карбону:

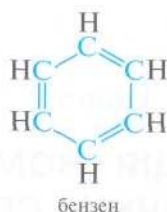


Група карбоциклів поєднує два типи органічних речовин, що істотно відрізняються за хімічними властивостями, — *аліциклічні* та *ароматичні*.

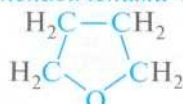
До аліциклічних сполук належать карбоцикли, що не мають ароматичного характеру. Аліциклічні сполуки за ступенем насиченості поділяють на *насичені* та *ненасичені*:



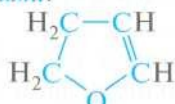
Для ароматичних сполук характерна наявність ароматичної системи. Родоначальником ароматичних сполук є бензен.



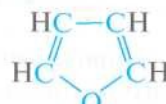
У гетероциклічних сполуках цикли поряд з атомами Карбону містять атоми інших елементів (частіше N, O, S). Гетероциклічні сполуки можуть бути *насиченими*, *ненасиченими* та *ароматичними*:



насичений гетероцикл



ненасичений гетероцикл



ароматичний гетероцикл

Усе вищевикладене можна зобразити у вигляді схеми:



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

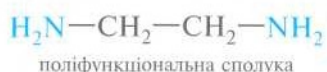
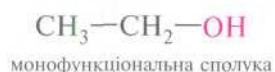
Сполуки, молекули яких складаються лише з атомів Карбону і Гідрогену, називають вуглеводнями.

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

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

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

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



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

Класи органічних сполук

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

2.2. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

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

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

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

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

Гомологічним називають ряд сполук, в якому кожний наступний представник відрізняється від попереднього на групу CH_2 .

Відповідно до раціональної номенклатури всі речовини в певному гомологічному ряду розглядаються як похідні найпростішого представника цього ряду, зокрема в алканів — метану¹, в алкенів — етилену і т. д.:



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

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

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

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

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

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

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

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

¹ Назву «метан» присвоюють найбільш замєсненому атому Карбону.

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

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

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

Таблиця 2.2

Основні функціональні групи, розташовані в порядку зменшення старшинства

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

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

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

Закінчення табл. 2.2

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

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

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

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

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

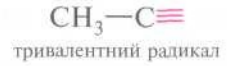


Як головний обирають той вуглецевий ланцюг, який містить максимальну кількість (за порядком зменшення значущості): а) функціональних груп (див. табл. 2.2); б) кратних (подвійних і потрійних) зв'язків; в) атомів Карбону; г) замісників.

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

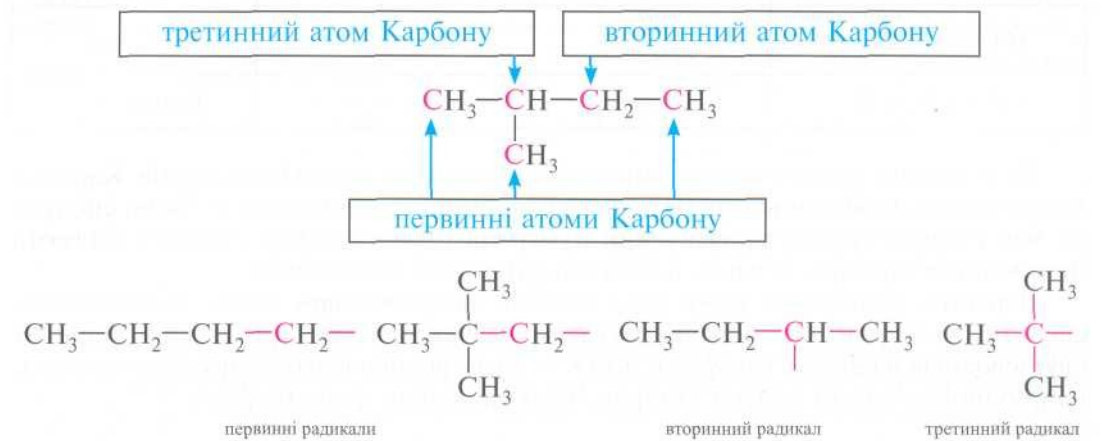
Радикал¹ являє собою залишок молекули вуглеводню, що утворюється в результаті видалення одного або кількох атомів Гідрогену.

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



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

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



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

Таблиця 2.3

Назви вуглеводневих радикалів

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

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

Закінчення табл. 2.3

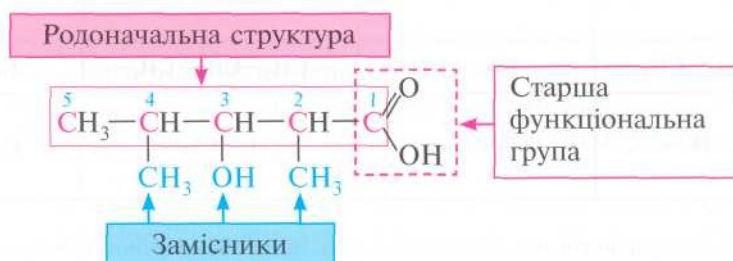
Структурна формула	Назва	Структурна формула	Назва
$\text{CH}_3-\underset{\text{ }}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	<i>втор</i> -Бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізопропіліден
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Бутил	C_6H_5-	Феніл
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$	Вініл; етеніл	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	Бензил
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Аліл; 2-пропеніл	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}$	Бензиліден
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$	1-Пропеніл	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}$	Бензилідин

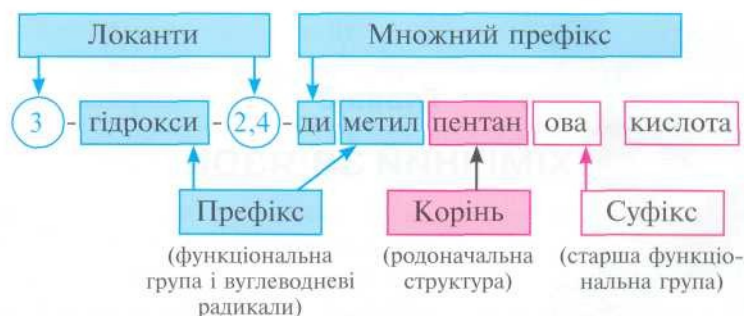
Визначивши родоначальну структуру, проводять нумерацію атомів Карбону таким чином, щоб старша група одержала якомога менший номер. Якщо сполука не має старшої групи, перевагу при нумерації (якомога менші номери) віддають положенням кратних зв'язків, а за їх відсутності — замісникам.

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



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

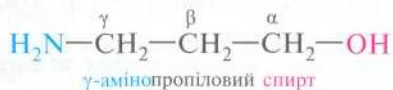




Радикало-функціональна номенклатура. Для деяких органічних сполук номенклатура IUPAC, поряд із замісниковим, передбачає і радикало-функціональний варіант утворення назв. В основу цих назв покладено назву функціонального класу (спирт, етер, кетон тощо), якому передують найменування вуглеводневих радикалів:



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



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

Глава 3

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

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

3.1. ТИПИ ХІМІЧНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

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

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

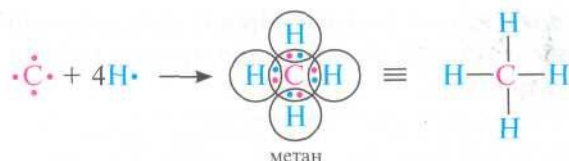
Іонний зв'язок утворюється між атомами, які значно відрізняються за електронегативністю. Електронна конфігурація інертного газу досягається в цьому випадку шляхом перенесення електрона до більш електронегативного атома. Таким чином утворюються протилежно заряджені іони, які електростатично взаємно притягаються.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



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

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

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



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

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



ковалентний неполярний зв'язок

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



ковалентний полярний зв'язок

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

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



Альфред Бернхард НОБЕЛЬ
(1833—1896)

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

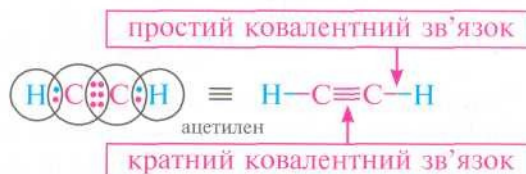
Отримані 355 патентів зробили його заможною людиною. Він ніколи не був одружений і після смерті все своє багатство (\$ 9 200 000) заповідав для заснування премій тим, хто «приніс неоціненну користь людству».

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

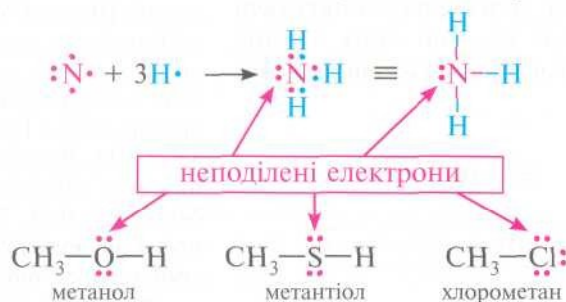
Нобель заповідав, щоб премії присуджували такі організації: в галузі хі-

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

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

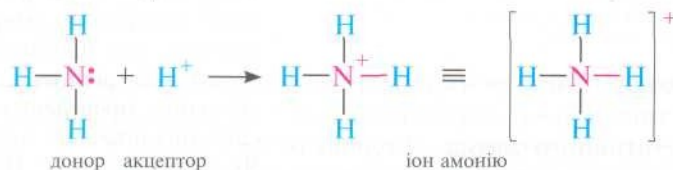


Атоми Нітрогену, Оксигену, Сульфуру, галогенів та деяких інших елементів при утворенні ковалентних зв'язків формують октетну оболонку успільненням не всіх зовнішніх електронів. Частина електронів не бере участь в утворенні хімічних зв'язків. Ці електрони називають *неуспільненими, неподіленими, або n-електронами*:



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

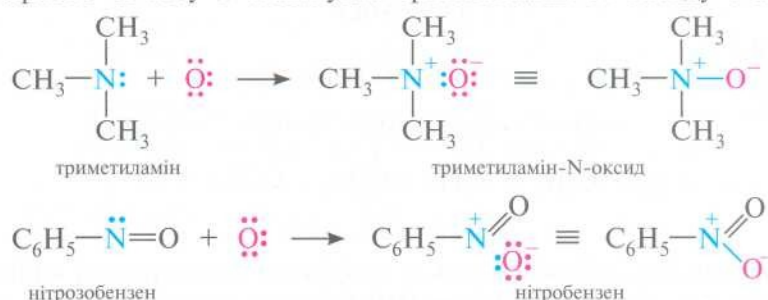
За донорно-акцепторним механізмом, наприклад, відбувається утворення іона амонію, гідроксонію і под.:



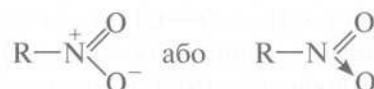
Оскільки пара електронів атома Нітрогену пішла на утворення зв'язку з протоном і стала спільною для обох атомів, атом Нітрогену набуває позитивного заряду. Утворений в іоні амонію за донорно-акцепторним механізмом ковалентний зв'язок нічим не відрізняється від трьох інших зв'язків.

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

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

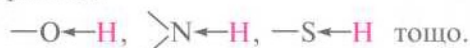


Незважаючи на те що в семіполярних зв'язках поряд з ковалентним зв'язком є і іонна взаємодія, сполуки, побудовані за цим типом, не проводять електричний струм. Семіполярний зв'язок прийнято позначати в такий спосіб:



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

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

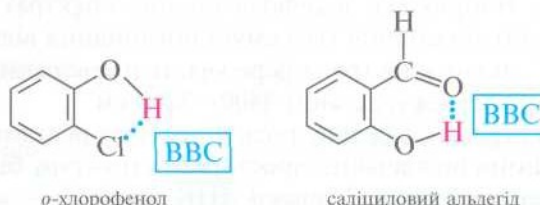


Графічно водневий зв'язок позначають трьома крапками:

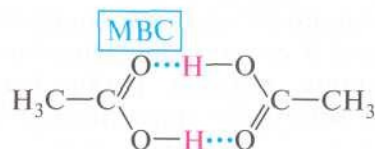


Енергія водневого зв'язку (10–40 кДж/моль) порівняно з енергією ковалентного зв'язку (340–360 кДж/моль) невелика.

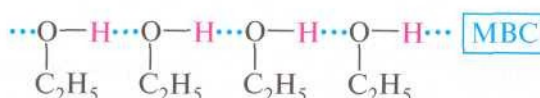
Розрізняють **внутрішньомолекулярні** і **міжмолекулярні водневі зв'язки**. Внутрішньомолекулярні водневі зв'язки (**ВВС**) виникають у межах однієї молекули з утворенням п'яти-, шести- або семичленних хелатоподібних структур (від лат. *chela* — клішня):



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

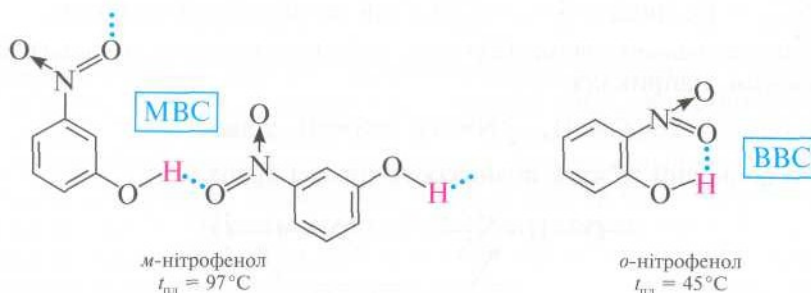


димер оцтової кислоти



асоціат етилового спирту

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



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

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

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

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

3.2. КВАНТОВО-МЕХАНІЧНІ ОСНОВИ ТЕОРІЇ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

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

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

АТОМНІ ОРБІТАЛІ

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

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

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

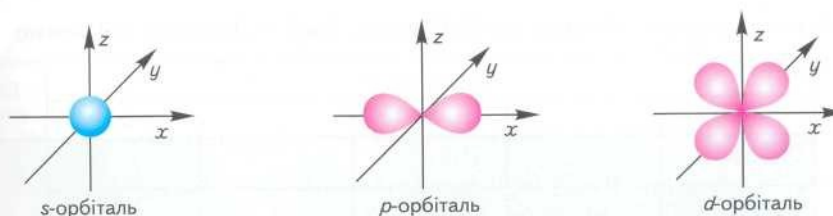


Рис. 3.1. Геометрична форма s -, p -, d -атомних орбіталей

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

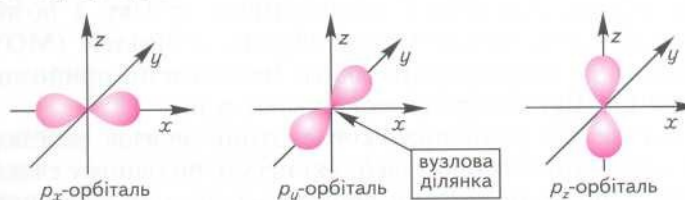


Рис. 3.2. Орієнтація p -атомних орбіталей по осях координат



Ервін ШРЕДІНГЕР
(1887—1961)

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблиця 3.1

Будова електронних оболонок атомів Гідрогену, Карбону, Нітрогену та Оксигену

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

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

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

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

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

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

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

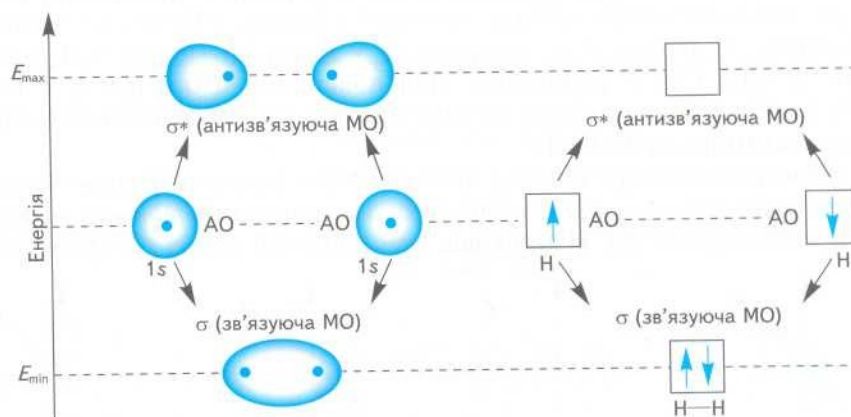


Рис. 3.3. Схема утворення ковалентного зв'язку Н—Н

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

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

3.2.1. ГІБРИДИЗАЦІЯ АТОМНИХ ОРБІТАЛЕЙ

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

$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	

основний стан атома Карбону

$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow

збуджений стан атома Карбону

У такому стані, який називають збудженим, атом Карбону має чотири одноелектронні орбіталі. Оскільки валентні орбіталі Карбону нерівноцінні (одна — s , а три — p), то і ковалентні зв'язки, утворені з їхньою участю, не повинні бути еквівалентними. У дійсності ж, наприклад, у молекулі метану CH_4 усі чотири ковалентні зв'язки C—H рівноцінні. Для пояснення цього факту в квантово-механічній теорії хімічного зв'язку введено математично обґрунтоване поняття про гібридизацію атомних орбіталей.

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

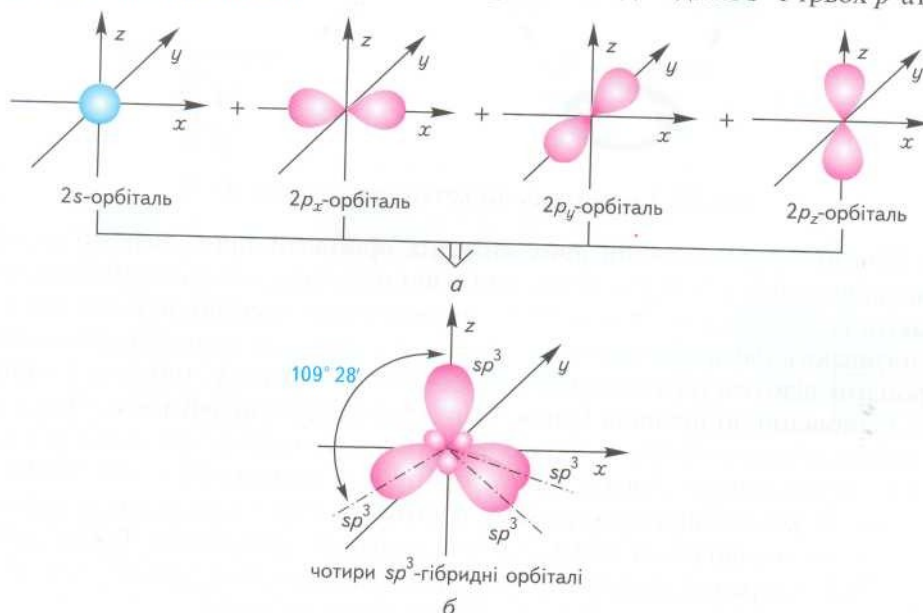



Рис. 3.4. Будова атома Карбону в sp^3 -гібридизації:

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

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

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

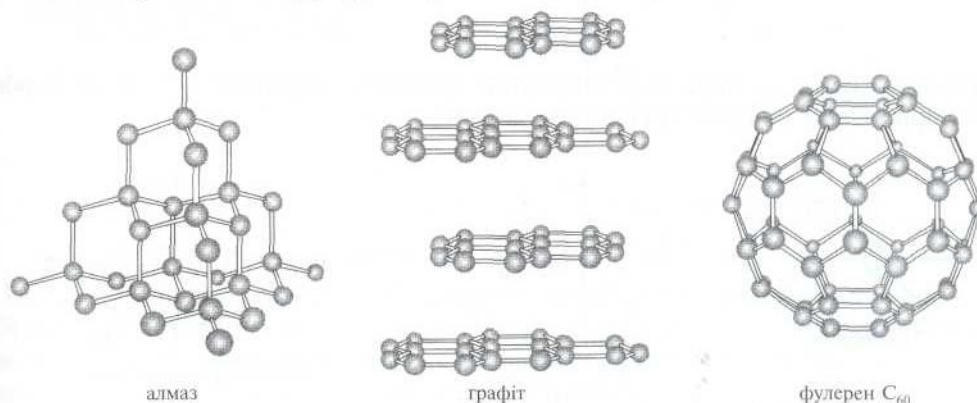
sp^3 -Гібридизація атома Карбону (перший валентний стан). При sp^3 -гібридизації з однієї s - і трьох p -орбіталей утворюються чотири якісно нові, рівноцінні sp^3 -гібридні орбіталі, направлені в просторі під кутом $109^\circ 28'$ (від центра правильного тетраедра до його вершин). Тому sp^3 -гібридизацію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

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



Алотропні модифікації Карбону

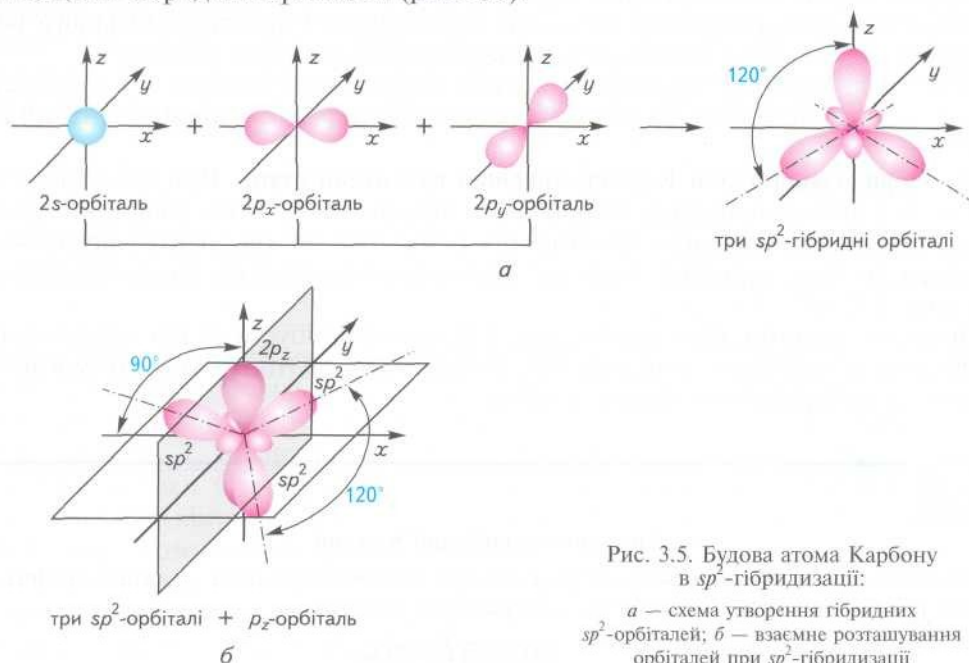
У вільному стані Карбон існує в трьох алотропних модифікаціях — алмаз, графіт, фулерени, що відрізняються структурою кристалічних решіток.



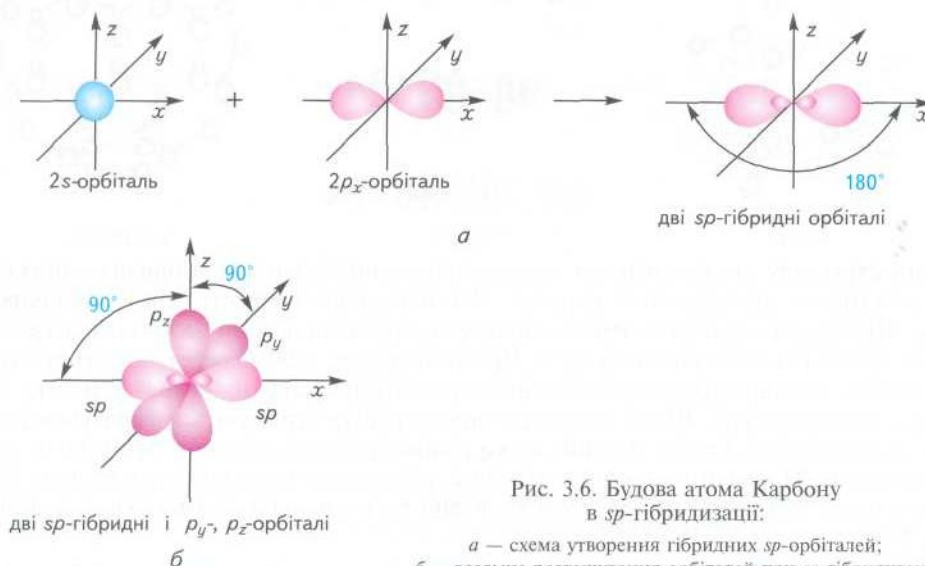
Міцну структуру алмазу визначає тетраедрична конфігурація sp^3 -гібридизованих атомів Карбону. Алмаз — октаедричний кристал. Має найбільшу твердість серед усіх природних речовин. Шліфується тільки власним порошком. Огранені алмази називають діамантами. Алмаз не проводить електричний струм. При температурі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

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

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



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



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

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

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

3.2.2. КОВАЛЕНТНІ σ - І π -ЗВ'ЯЗКИ

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

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

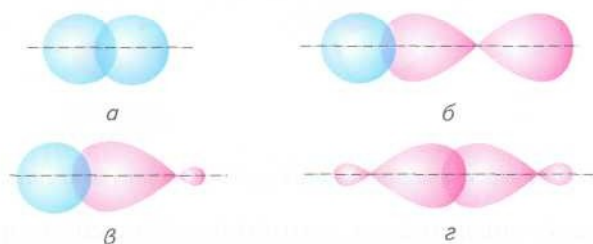
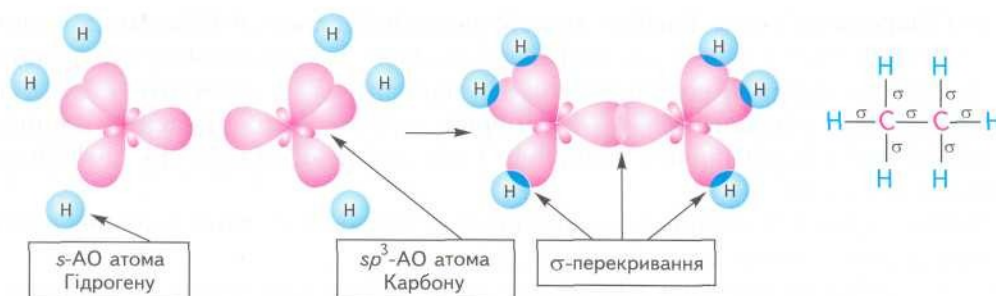


Рис. 3.7. Схема перекривання атомних орбіталей при утворенні σ -зв'язку:
а – тип $s-s$; б – тип $s-p$; в – тип $s-sp^3$; г – тип sp^3-sp^3

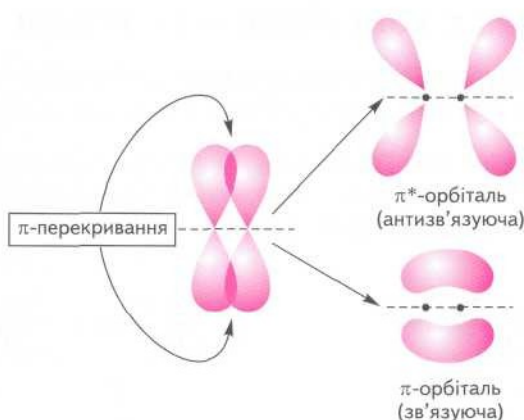
Молекулярні орбіталі, що виникають при цьому, називаються відповідно σ -МО (зв'язуюча молекулярна орбіталь) і σ^* -МО (антизв'язуюча молекулярна орбіталь) (див. рис. 3.3). Максимальна електронна густина при σ -перекриванні знаходиться на осі, що з'єднує ядра двох атомів, які зв'язуються.

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

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

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

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

Рис. 3.9. Схема перекривання атомних орбіталей при утворенні π -зв'язку

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

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

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

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

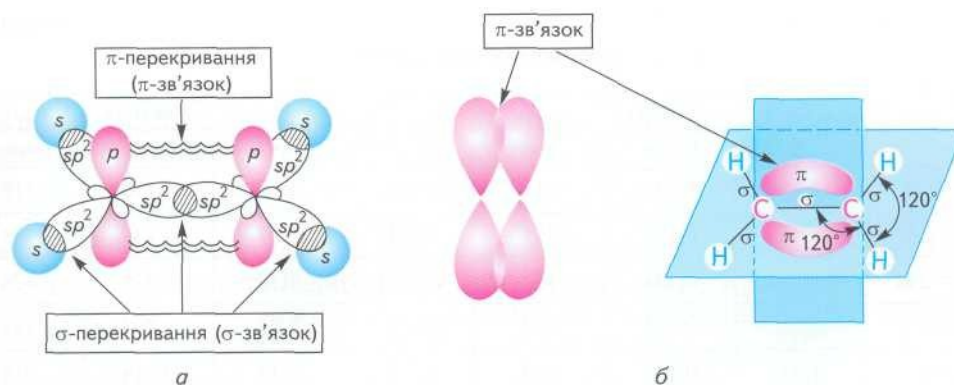


Рис. 3.10. Утворення π -зв'язку в молекулі етилену $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$:
 а — атомно-орбітальна модель етилену; б — π -зв'язок

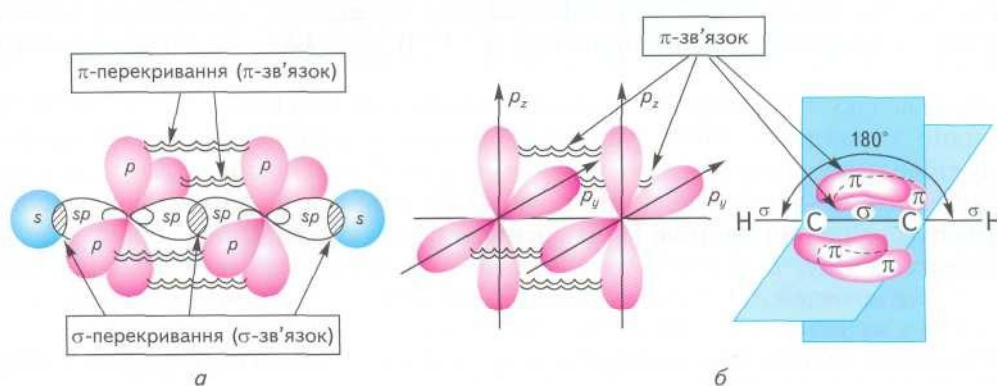


Рис. 3.11. Утворення π -зв'язків у молекулі ацетилену $\text{HC}\equiv\text{CH}$:
 а — атомно-орбітальна модель ацетилену; б — π -зв'язки

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

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

3.2.3. ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

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

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

Таблиця 3.2

Довжини хімічних зв'язків

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

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

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

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

Таблиця 3.3

Значення енергії ковалентних зв'язків*

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

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

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

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

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

Електронегативність — це здатність атома притягувати електрони.

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

Таблиця 3.4

Електронегативність елементів за шкалою Полінга

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

Згідно з даними табл. 3.4 *електронегативність атома Карбону зростає при переході від sp³- до sp-гібридного стану, що пояснюється збільшенням s-характеру орбіталей.*

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



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

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

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

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



Лайнус Карл ПОЛІНГ
(1901—1994)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Глава 4

ВЗАЄМНИЙ ВПЛИВ АТОМІВ В ОРГАНІЧНИХ СПОЛУКАХ

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

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

4.1. ІНДУКТИВНИЙ ЕФЕКТ

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



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

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

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

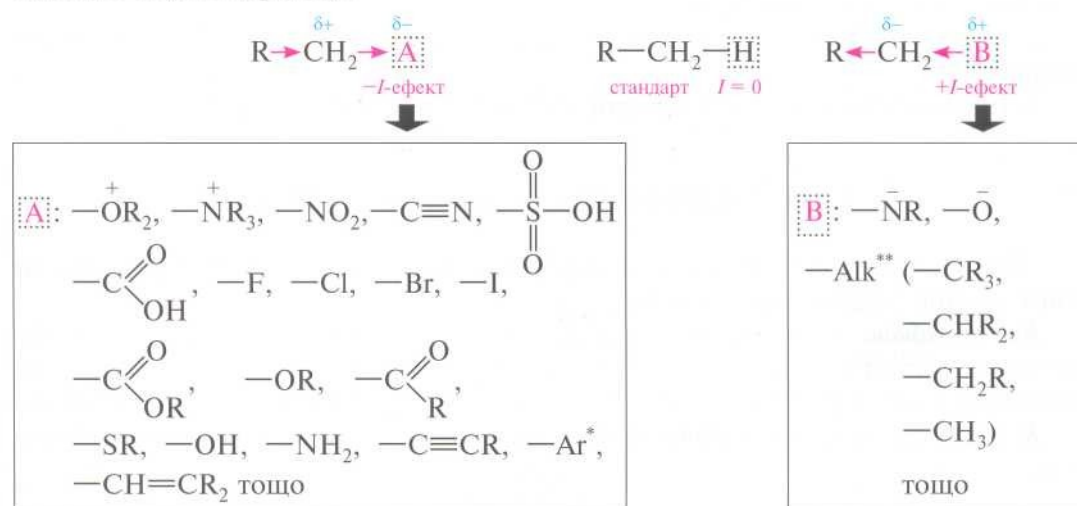
Дія індуктивного ефекту найсильніше виявляється на двох найближчих σ -зв'язках. Індуктивний ефект через слабку поляризованість σ -зв'язків згасає через три-чотири зв'язки.

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

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

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

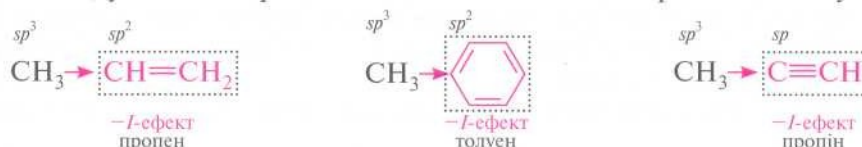
Замісники розташовують у ряди в порядку зменшення -I- або +I-ефектів стосовно атома Гідрогену:



* Ar — ароматичний радикал.

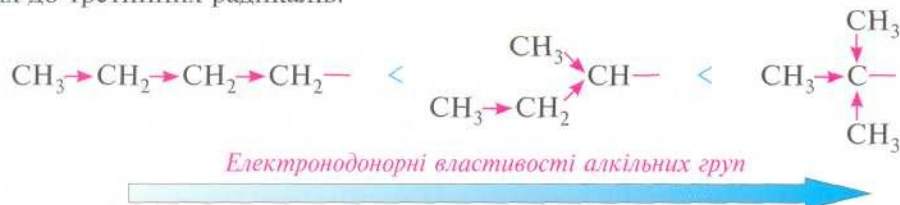
** Alk — алкільні групи.

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



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

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



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



Таким чином, на підставі вищевикладеного можна зробити такі висновки:

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

4.2. МЕЗОМЕРНИЙ ЕФЕКТ (ЕФЕКТ КОН'ЮГАЦІЇ)

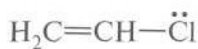
Більш ефективно відбувається передача електронного впливу замісника по кон'югованій (спряженій) системі.

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

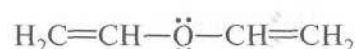
Кон'юговані системи поділяються на системи з відкритим і замкненим ланцюгами:



бензен



вінілхлорид



дивініловий етер



аліл-аніон



аліл-радикал



аліл-катіон

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

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

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

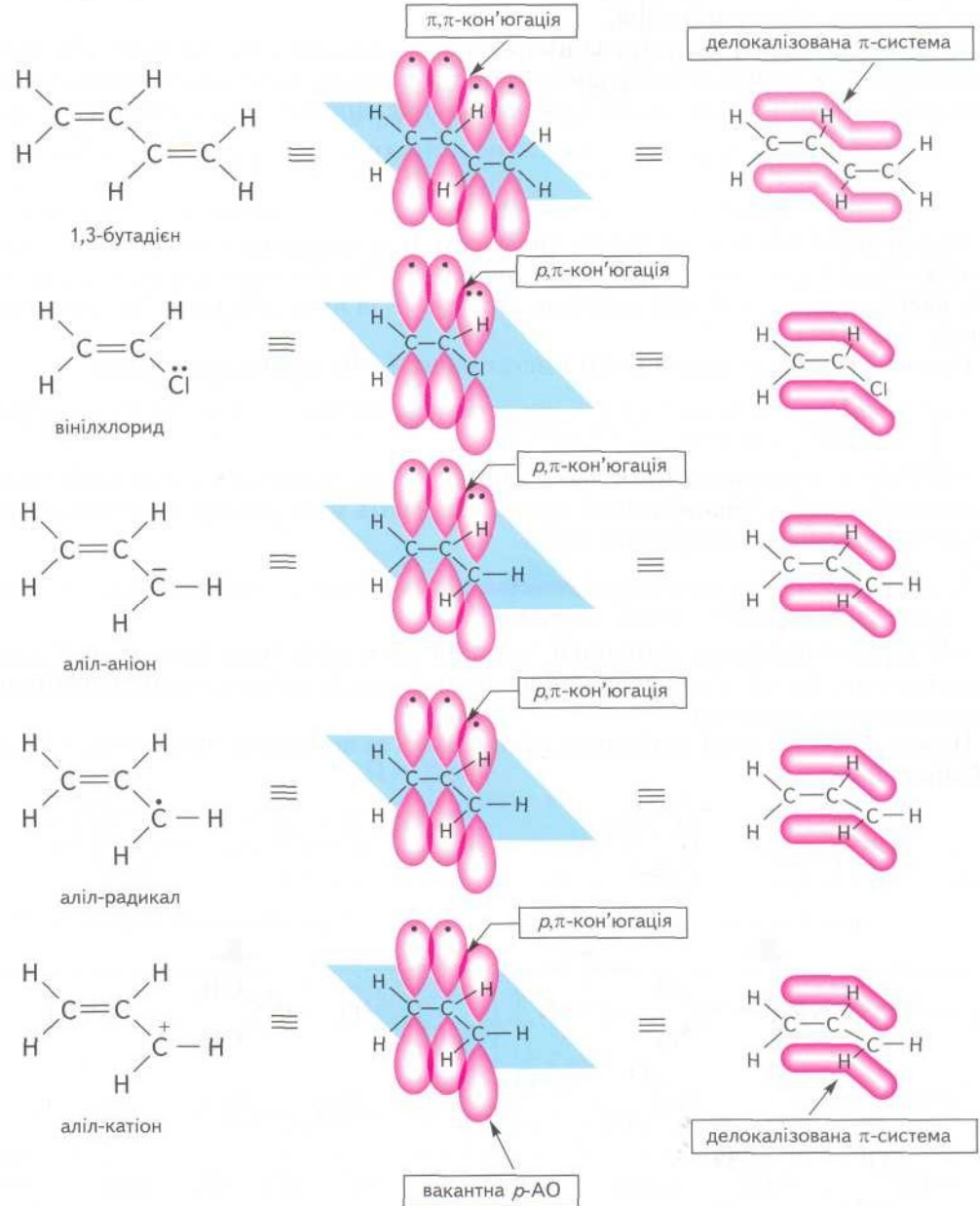


Рис. 4.1. Кон'юговані системи 1,3-бутадієну, вінілхлориду й алільного аніона, радикала та катіона

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

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

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

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



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

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

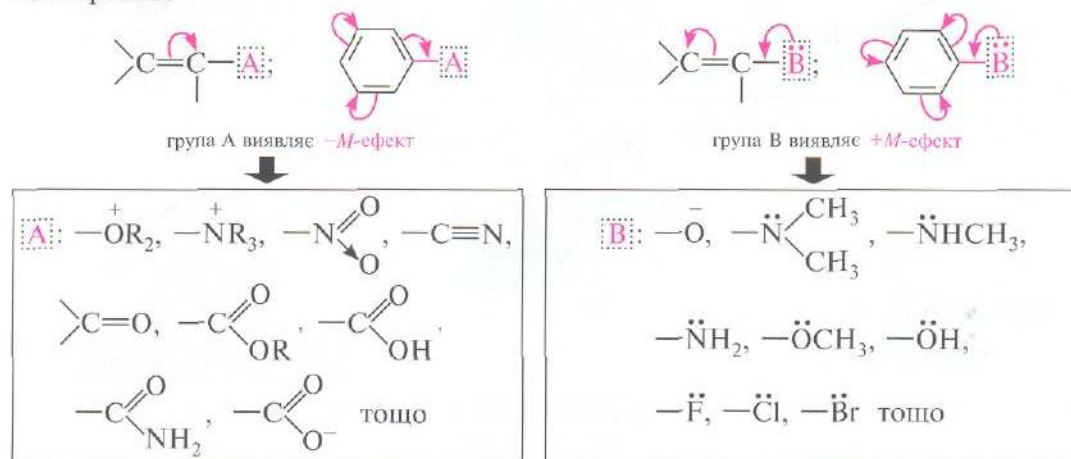
Позитивний мезомерний ефект виявляють замісники, які надають електрони в кон'юговану систему.

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

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

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

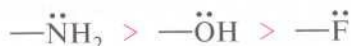
Нижче наведені деякі замісники, розташовані за порядком зменшення +*M*- або –*M*-ефектів.



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

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

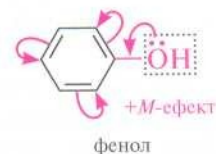
електронів, тим більший, чим менша в межах періоду електронегативність атома, який несе неподілену електронну пару:



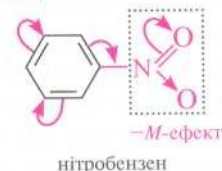
У межах групи періодичної системи $+M$ -ефект замісників слабшає зверху вниз ($-\ddot{\text{F}} > -\ddot{\text{Cl}} > -\ddot{\text{Br}}$), що пояснюється більшою енергетичною вигідністю при перекриванні близьких за розмірами p -орбіталей.

Розрізняють чотири основних типи виявлення мезомерного ефекту в органічних сполуках.

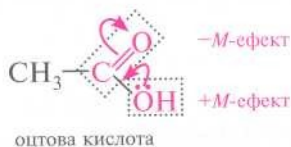
1. Взаємодія замісника, що виявляє $+M$ -ефект, з π -електронною системою молекули:



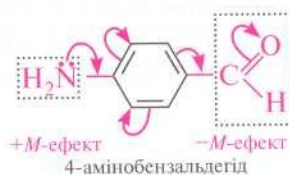
2. Взаємодія замісника, що виявляє $-M$ -ефект, з π -електронною системою молекули:



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



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



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

4.3. СПІЛЬНЕ ВИЯВЛЕННЯ ІНДУКТИВНОГО І МЕЗОМЕРНОГО ЕФЕКТІВ ЗАМІСНИКІВ

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

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

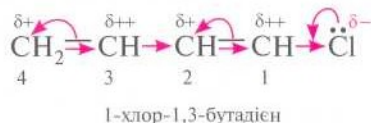


Здебільшого індуктивний і мезомерний ефекти замісників співпадають за напрямом. У замісників, які містять атоми з неподіленими електронними парами, індуктивний та мезомерний ефекти мають протилежні напрями і ніби «гасять» один одного.

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

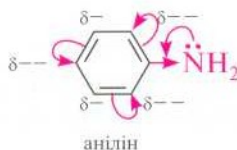
Замісники, які підвищують електронну густину в молекулі, називають електронодонорними, а замісники, що знижують її, — електроноакцепторними.

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



Так, у молекулі 1-хлор-1,3-бутадієну в результаті $-I$ -ефекту атома Хлору, який більший за $+M$ -ефект, усі атоми Карбону набувають часткового позитивного заряду. Але завдяки $+M$ -ефекту Хлору на атомах С-2 і С-4 електронна густина дещо збільшується. І незважаючи на те що в результаті всі атоми Карбону несуть частковий позитивний заряд, у положеннях С-2 і С-4 він менший, ніж у С-1 і С-3, тобто відбувається чергування поляризації за значенням заряду¹.

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

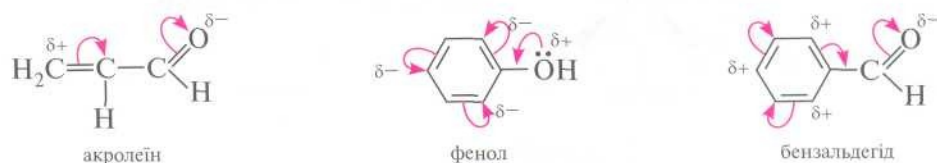


У молекулі аніліну $-I$ -ефект аміногрупи викликає зниження електронної густини на всіх атомах Карбону бензенового кільця. Однак, оскільки $+M$ -ефект аміногрупи за рахунок неподіленої пари електронів атома Нітрогену більший за $-I$ -ефект, це веде в цілому до підвищення електронної густини на атомах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

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

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

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




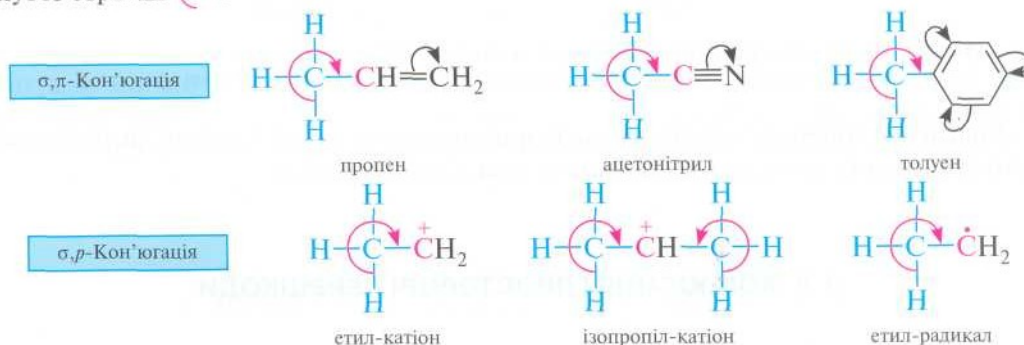
4.4. ГІПЕРКОН'ЮГАЦІЯ

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

Гіперкон'югація — взаємодія, що виникає в молекулі, карбокатионі або у вільному радикалі в результаті перекривання σ -орбіталі С—Н-зв'язків із сусідніми π - або p -орбіталями і приводить до додаткової стабілізації системи (σ, π - або σ, p -кон'югація).

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

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



З позицій квантово-механічної теорії гіперкон'югацію розглядають як часткове перекривання σ -орбіталей С—Н-зв'язків з π -орбіталлю сусіднього кратного зв'язку, ароматичної системи або p -орбіталлю проміжно активних частинок (карбокатионів, вільних радикалів) (рис. 4.2).

Ефективність перекривання σ -орбіталі С—Н-зв'язків з π - або p -орбіталлю невисока, тому що вони не паралельні.

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

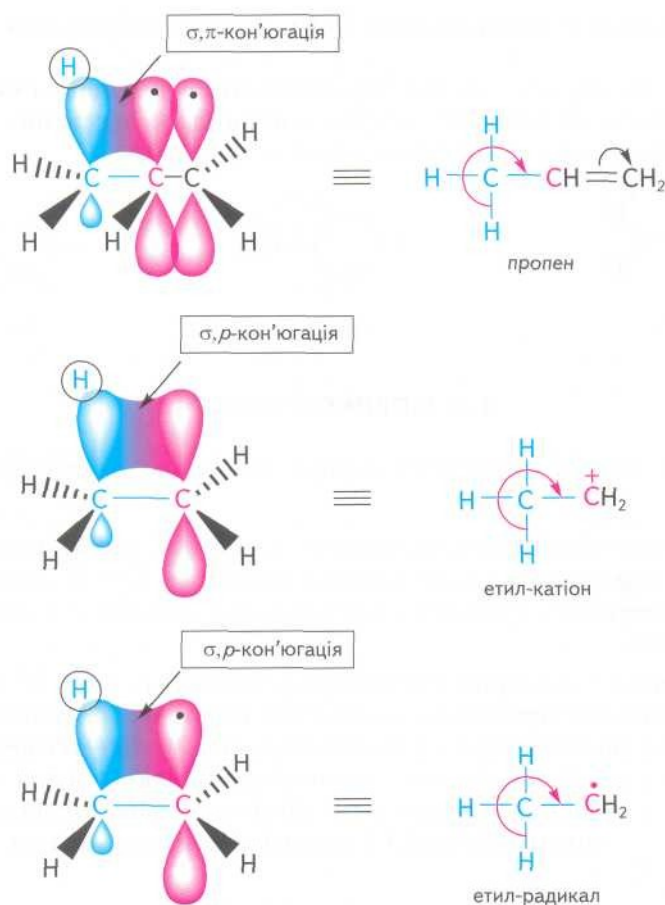


Рис. 4.2. Схема перекривання σ -орбіталей зв'язків C—H з π -орбіталлю кратного зв'язку в молекулі пропену, p -орбіталлю в етил-катіоні і етил-радикалі

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

4.5. КОН'ЮГАЦІЯ І ПРОСТОРОВІ ПЕРЕШКОДИ

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

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

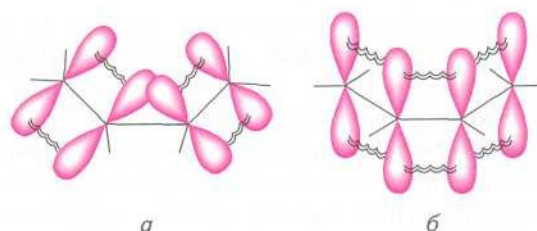
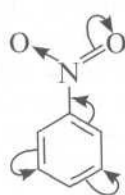
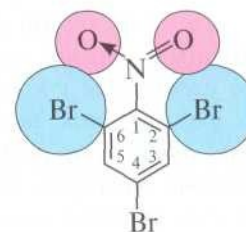


Рис. 4.3. Просторове розташування p -орбіталей кон'югованої системи:
 а — кон'югація неможлива; б — кон'югація здійснюється

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



нітробензен
 $\mu = 3,97 \text{ Db}$



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

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

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

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

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



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

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

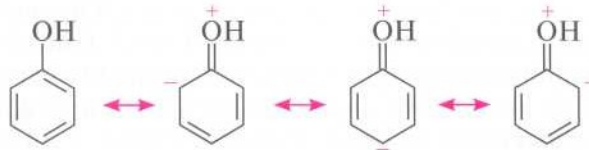
Для зображення розподілу електронної густини в кон'югованій системі молекули за допомогою структурних формул застосовують два способи. Один з них полягає в тому, що сполуку зображують однією структурною формулою, в якій вигнутою стрілкою (\curvearrowright) вказують напрям зміщення p - або π -електронів:



етилацетат

4-нітроанілін

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



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

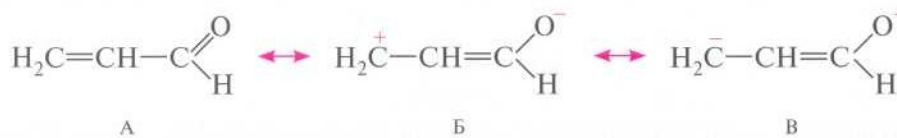
Стійкішою вважається структура, в якій:

а) міститься більше ковалентних зв'язків



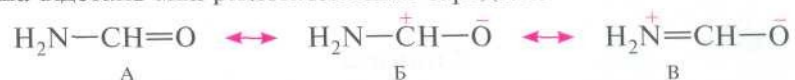
тобто структура А стабільніша, ніж структура Б;

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



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

в) менша відстань між різнойменними зарядами



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

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

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

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

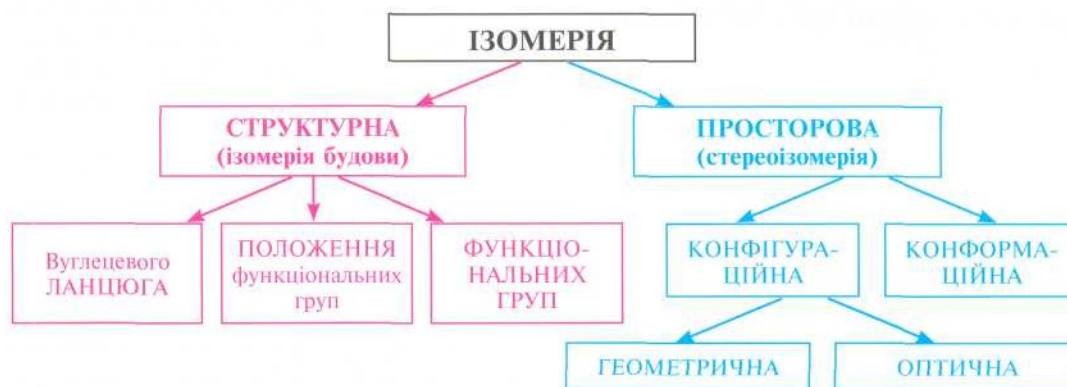
Глава 5

ІЗОМЕРІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ПРОСТОРОВА БУДОВА МОЛЕКУЛ

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

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

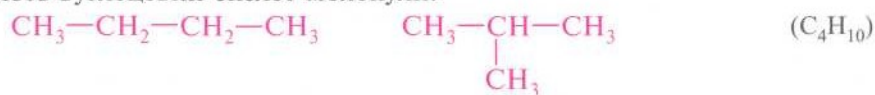
Розрізняють два основних види ізомерії — *структурну (ізомерія будови)* і *просторову (стереоізомерія)*.



5.1. СТРУКТУРНА ІЗОМЕРІЯ

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

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



бутан

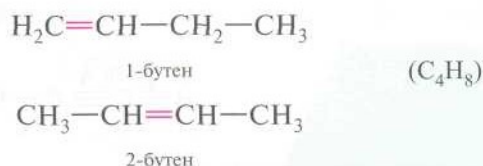
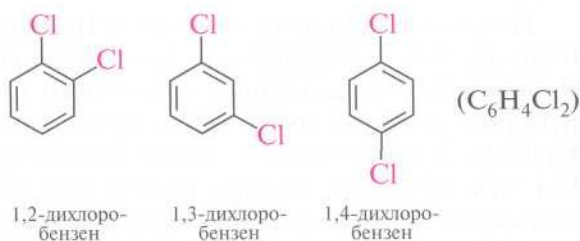
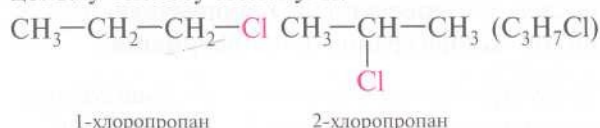
ізобутан;
2-метилпропан

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



Якоб Хендрік ВАНТ-ГОФФ (1852—1911)

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



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

Наочним прикладом такої ізомерії є етанол і диметиловий етер:



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

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

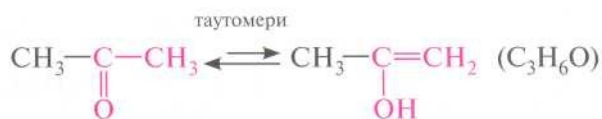


Жозеф Ашиль ЛЕ БЕЛЬ
(1847—1930)

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

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

Президент Французького хімічного товариства (1892).



5.2. ПРОСТОРОВА ІЗОМЕРІЯ (СТЕРЕОІЗОМЕРІЯ)

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

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

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

Наприклад, у молекулі метану CH_4 атом Карбону має *тетраедричну конфігурацію*. Просторова модель метану є правильним тетраедром, у центрі якого знаходиться атом Карбону, а у вершинах — атоми Гідрогену. Кут між зв'язками метану, рівний $109^\circ 28'$, називають *нормальним*, або *тетраедричним* (рис. 5.1).

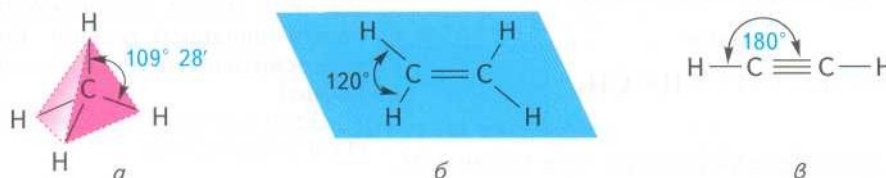


Рис. 5.1. Конфігурація атома Карбону:
а — тетраедрична; б — площинна; в — лінійна

Якщо атом Карбону зв'язаний з різними замісниками, кути між зв'язками незначно відхиляються від нормального. Так, у молекулі трихлорметану CHCl_3 валентний кут $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ дорівнює 112° . В етилені $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ атом Карбону має *площинну конфігурацію* (всі атоми лежать в одній площині, валентний кут 120°), в ацетилені — *лінійну* (атоми розташовані лінійно, валентний кут 180°).

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

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

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

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

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

5.2.1. СПОСОБИ ЗОБРАЖЕННЯ ПРОСТОРОВОЇ БУДОВИ МОЛЕКУЛ

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

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

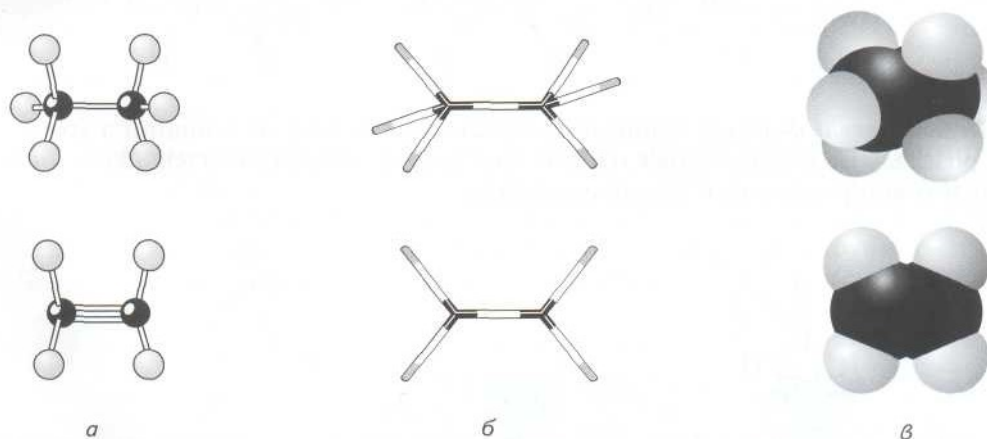


Рис 5.2. Моделі молекул етану (зверху) і етилену (знизу):
а — кулестрижневі; б — Драйдінга; в — напівсферичні (Стюарта—Бріглеба)

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

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

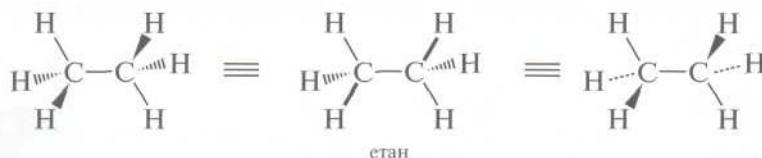
Напівсферичні моделі Стюарта—Бріглеба відтворюють реальні молекули з урахуванням просторового розташування атомів, міжатомних відстаней та розмірів

атомів (див. рис. 5.2, *в*). У молекулах Стюарта—Бріглеба атоми зображені кольоровими, частково зрізаними кульками, радіус яких пропорційний ван-дер-ваальсовому радіусу¹ атома, а відстань від центра кульки до поверхні зрізу — ковалентному радіусу².

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

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

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

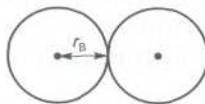


Перспективні формули відбивають просторову будову на площині з урахуванням розгляду молекули уздовж одного з вуглець-вуглецевих зв'язків. За зовнішнім виглядом вони нагадують лісопилні козли:

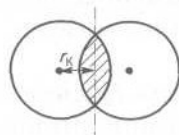


При побудові *проекційних формул Ньюмена* молекулу розглядають у напрямі одного C—C-зв'язку так, щоб атоми, що утворюють цей зв'язок, затуляли один одного. З обраної пари ближній до спостерігача атом Карбону зображують точкою,

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



² Ковалентний радіус атома рівний половині довжини ковалентного зв'язку між однаковими атомами.



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



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

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

5.2.2. ОПТИЧНА ІЗОМЕРІЯ

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

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

Якщо промінь звичайного світла, в якому, як відомо, електромагнітні коливання відбуваються в різних площинах, перпендикулярних до напрямку його поширення, пропустити через призму Ніколя¹, то вихідне світло буде *площинно-поляризованим*. У такому промені електромагнітні коливання відбуваються тільки в одній площині. Цю площину називають *площиною поляризації* (рис. 5.3).

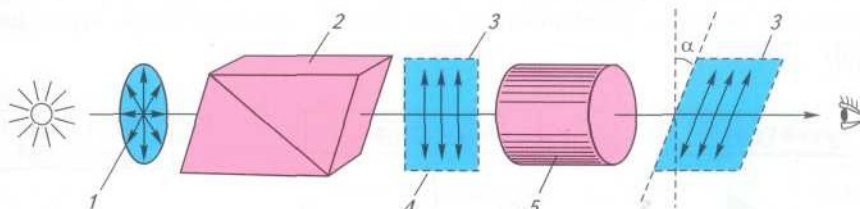


Рис. 5.3. Схема утворення поляризованого світла та обертання площини поляризації оптично активною речовиною:

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

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

¹ Призма Ніколя — призма, виготовлена із двох кристалів ісландського шпату (CaCO_3), склеєних канадським бальзамом.

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

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

Питоме обернення обчислюють за однією з наведених формул:

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

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

де α — вимірний кут обернення, град.;

l — товщина шару, дм;

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

ρ — густина рідкої речовини.

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

Основними елементами симетрії є площина, центр і вісь симетрії.

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

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

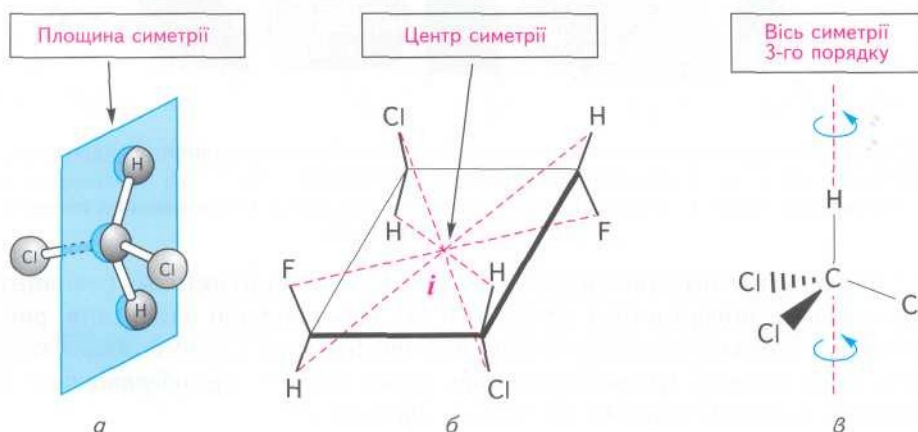


Рис. 5.4. Елементи симетрії органічних молекул:

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

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

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

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

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

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

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

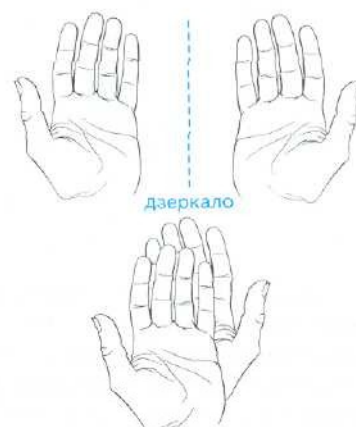
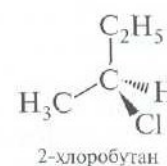
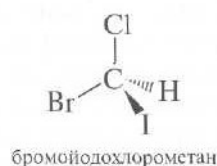
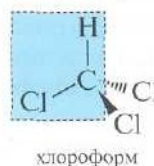


Рис. 5.5. Хіральні об'єкти

хіральні молекули
(площина симетрії
відсутня)



ахіральні молекули
(площина симетрії
присутня)



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

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

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



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

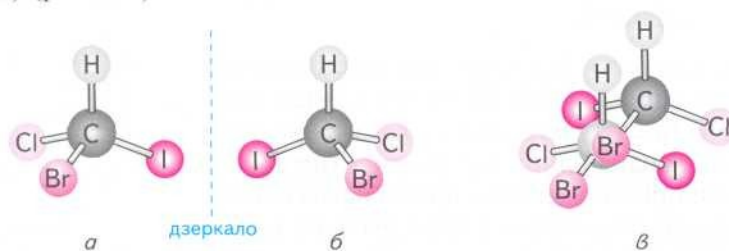


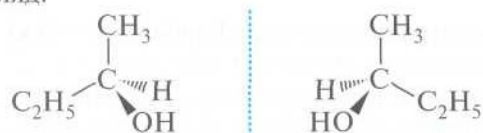
Рис. 5.6. Моделі енантіомерних молекул бромойодохлорометану

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

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

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

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



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

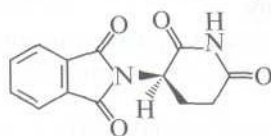


Хімія в дзеркалі

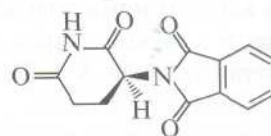
Багато органічних сполук існують у вигляді стереоізомерів, що зіставляються один з одним як предмет і його дзеркальне відображення. Молекули цих сполук несумісні одна з одною, тобто є хіральними об'єктами. Хіральність — універсальне явище світобудови.

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

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



R-енантіомер

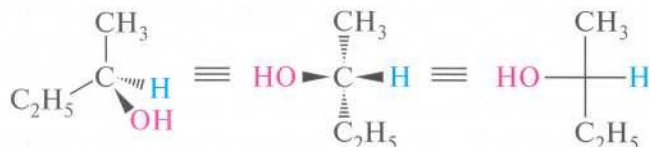


S-енантіомер

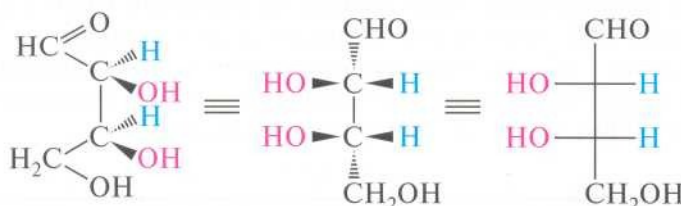
Виявилося, що токсичний тератогенний ефект спричиняє *S*-(-)-енантіомер. Можна було б рекомендувати застосування *R*-енантіомера, однак 1984 року установили, що в організмі відбувається швидке взаємоперетворення енантіомерів. Тепер препарат застосовують для лікування особливо важких випадків прокази.

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

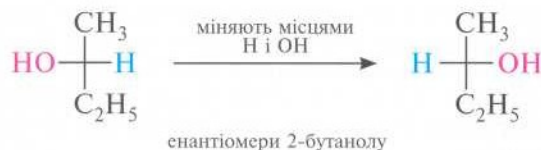
Використовуючи для наочності клиноподібну форму зображення зв'язків, проекційну формулу Фішера одного з енантіомерів 2-бутанолу можна зобразити в такому вигляді:



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



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



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

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

$$N = 2^n,$$

де N — кількість ізомерів;

n — кількість асиметричних атомів Карбону.

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

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



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

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

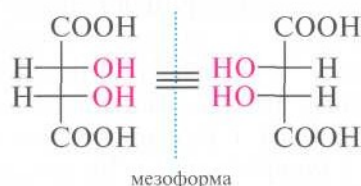
Коли молекула містить два асиметричних атоми Карбону з однаковим набором замісників, кількість стереоізомерів зменшується з чотирьох до трьох. У цьому випадку один з ізомерів має площину симетрії, тому він сумісний зі своїм дзеркальним відображенням. Цей ізомер називають *мезоформою*.

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

тільки три ізомери — два енантіомери та одну мезоформу:



Якщо для мезоформи зобразити формально оптичний антипод, то, повернувши його проекцію на 180° у площині креслення, одержимо первісну структуру. Це свідчить про те, що ці стереоізомери ідентичні:



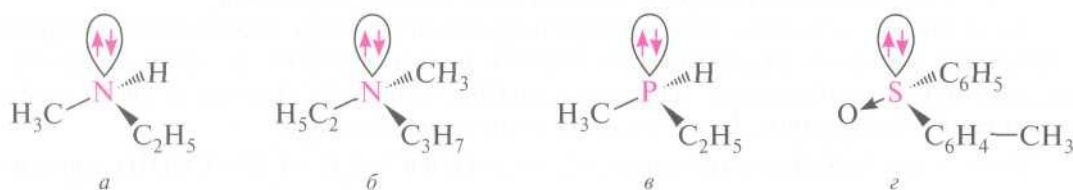
Молекула мезоформи має площину симетрії, отже, вона ахіральна, а тому *не має оптичної активності*. Мезоформа — типовий приклад, коли молекула, маючи кілька хіральних центрів, у цілому може бути ахіральною. Кожний з енантіомерів винної кислоти щодо мезоформи є діастереомером.

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





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

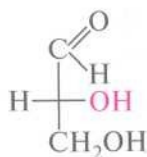


Слід зазначити, що конфігураційні ізомери сполук із тривалентним асиметричним центром украй нестійкі. За звичайних умов відбувається швидкий перебіг процесу взаємоперетворень енантіомерів один в одного, тому виділити оптично активні ізомери вдається дуже рідко.

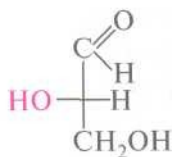
Крім розглянутих прикладів оптична ізомерія властива також деяким речовинам, що не мають асиметричних атомів (див. *атропоізомерія*).

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

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

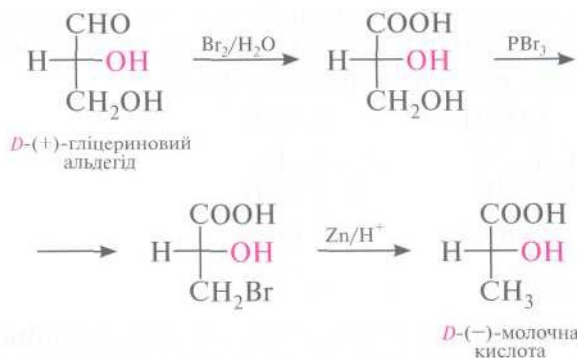


D-(+)-гліцериновий альдегід



L-(-)-гліцериновий альдегід

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



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

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

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

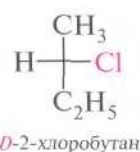
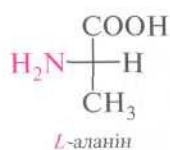
D, L-Система позначення конфігурації оптичних ізомерів застосовується лише для структурно споріднених з гліцериновим альдегідом сполук. До них належать речовини з такою конфігурацією хірального центру, коли в проекції Фішера з одного боку від вертикальної лінії розташований атом Гідрогену, а з іншого боку — група —OH, —NH₂, —NO₂, атом галогену тощо. Якщо зазначені замісники знаходяться справа, молекула має *D*-конфігурацію, а якщо зліва — *L*-конфігурацію:



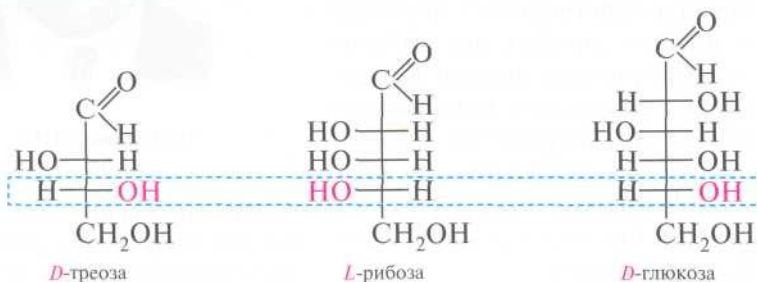
Володимир ПРЕЛОГ
(1906—1998)

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

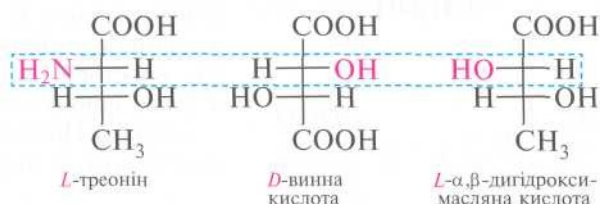
Лауреат Нобелівської премії (1975, разом із Дж. У. Корнфортом).



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



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



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

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



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

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

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

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

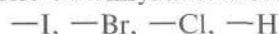


Рис. 5.7. Визначення конфігурації за *R,S*-системою:
а — бромйодохлорометану; б — молочної кислоти

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

Так, у молекулі молочної кислоти (рис. 5.7, б) у першому елементному шарі (8O , 6C , 1H , 6C) бачимо, що найстаршим замісником є група —ОН, а наймолодшим —Н. Для з'ясування старшинства замісників —СООН і —СН₃, що мають у першому шарі однакові атоми (6C), необхідно розглянути другий елементний шар. Сума атомних номерів другого елементного шару СН₃-групи — 1+1+1=3, а групи —СООН — 8 + 8 · 2 = 24 (див. рис. 5.7, б). Отже, група —СООН старша від групи —СН₃, а всі замісники навколо хірального центру молочної кислоти розташовуються в такий ряд послідовно зменшуваного старшинства:



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



Кристофер ІНГОЛЬД (ІНГОЛД)
(1893—1970)

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

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

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



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



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

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



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

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

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

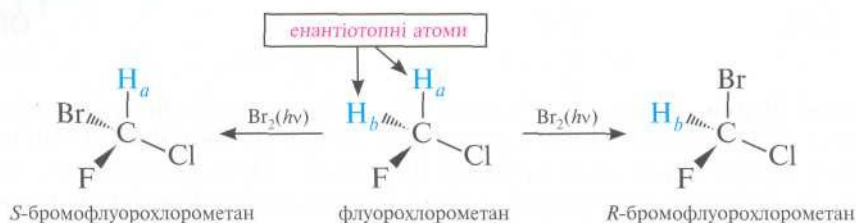
Якщо ахіральна молекула містить при sp^3 -гібридизованому атомі Карбону чотири або три однакових замісники, то ці замісники еквівалентні, тобто їх неможливо відрізнити один від одного будь-якими фізичними і хімічними методами. Такі замісники мають однакове просторове розташування, їх називають *гомотопними*.

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



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

дукт, просторово не ідентичний тому, який одержуємо при заміщенні іншого. Ці продукти один відносно одного є енантіомерами. *Атоми або групи в молекулі, заміщення яких приводить до утворення енантіомерів, називаються енантіотопними*. Так, у молекулі флуорохлорометану CH_2FCl атоми Гідрогену мають несиметричне оточення, а внаслідок цього — нееквівалентне просторове положення. Вони енантіотопні, оскільки при заміщенні одного з них, наприклад атомом Брому утворюється один енантіомер, тоді як при заміні іншого — інший енантіомер.



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

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

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

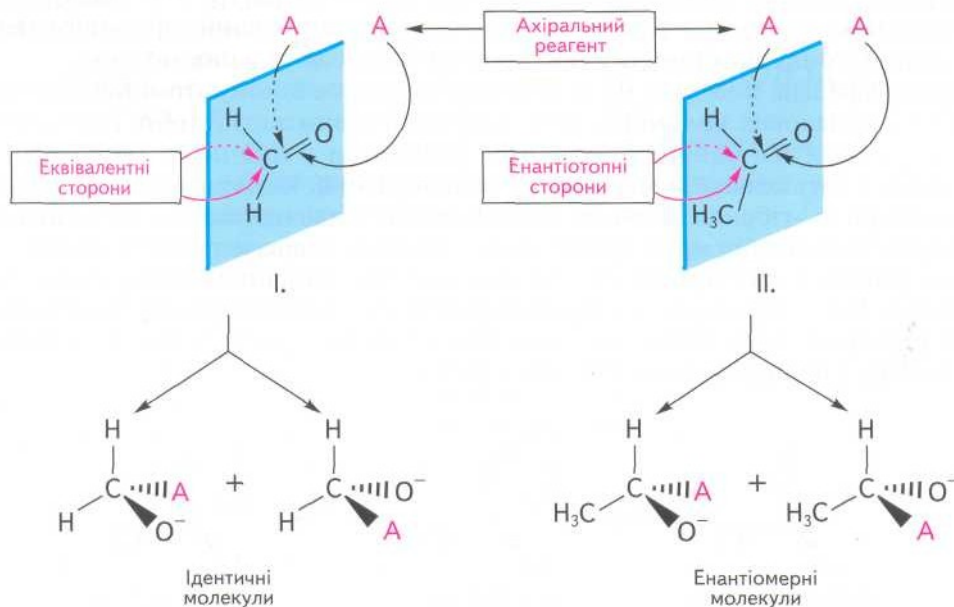


Рис. 5.8. Еквівалентні сторони подвійного зв'язку у формальдегіді (I) і енантіотопні сторони в ацетальдегіді (II)

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

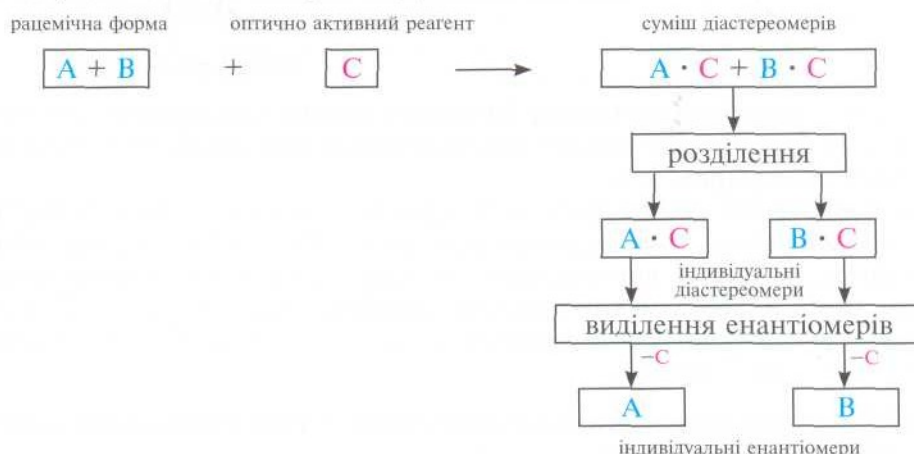
Молекули, що містять енантіотопні атоми, групи або сторони, називають прохіральними, тому що заміна одного з енантіотопних замісників групою, що відрізняється від трьох інших, а також приєднання нової групи за місцем розриву подвійного зв'язку приводить до утворення хіральної молекули.

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

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

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

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



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

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

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

5.2.3. ГЕОМЕТРИЧНА ІЗОМЕРІЯ

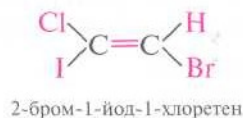
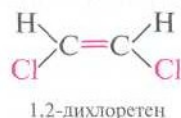
Геометричними ізомерами називають речовини, що мають однаковий склад і послідовність зв'язування атомів у молекулах, але різне розташування замісників у просторі відносно площини подвійного зв'язку або площини циклу.

Поява цього виду ізомерії обумовлена неможливістю вільного обертання навколо подвійного зв'язку в молекулі і σ -зв'язків, що утворюють цикли¹.

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

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

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



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

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

¹ Навколо σ -зв'язків циклу залежно від його розміру можливі конформаційні повороти, але в цілому цикли — жорсткі утворення.



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

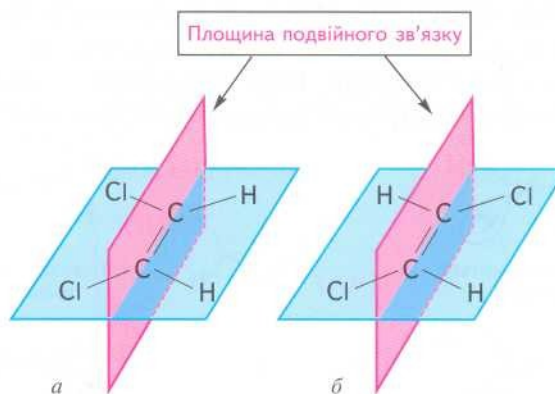


Рис. 5.9. Геометричні ізомери 1,2-дихлоретену:
a — цис-ізомер; *b* — транс-ізомер

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



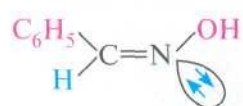
E,Z-система більш універсальна і придатна до геометричних ізомерів з будь-яким набором замісників. *E,Z*-система позначень конфігурації базується на визначенні за Каном—Інгольдом—Прелогом (див. с. 76, 77) старшинства замісників у кожного з атомів Карбону, сполучених подвійним зв'язком. Якщо при цьому старші замісники з кожної пари розташовані з одного боку від площини подвійного зв'язку, конфігурацію позначають буквою *Z* (від нім. *Zusammen* — разом), якщо по різні боки — буквою *E* (від нім. *Entgegen* — навпроти). Так, у наведених ізомерах 1-бром-1-хлоропропену старшим замісником в одного з атомів Карбону є атом Брому, у другого — група —CH₃. Отже, ізомеру, в якому ці замісники розташовані з одного боку від площини подвійного зв'язку, відповідає *Z*-конфігурація, а ізомеру, де вони розташовані з обох боків, — *E*-конфігурація.

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

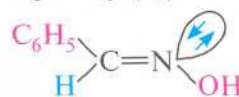


Геометричні ізомери з подвійним вуглець-вуглецевим зв'язком мають високу стійкість, причому *транс*-ізомери більш стійкі, ніж *цис*-ізомери. Перетворення одного ізомеру в інший відбувається в досить жорстких умовах (висока температура, опромінення ультрафіолетовим світлом) і вимагає розриву σ -зв'язку.

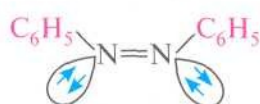
У вигляді геометричних ізомерів можуть існувати також сполуки, молекули яких містять подвійний зв'язок $>C=N-$ з різними замісниками при атомі Карбону і подвійний зв'язок $-N=N-$. У цих випадках атоми при подвійному зв'язку мають три або два замісники. Роль «відсутнього» замісника в таких ізомерах виконує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



(*Z*)-оксим бензальдегіду
син-ізомер



(*E*)-оксим бензальдегіду
анти-ізомер



(*Z*)-азобензен
син-ізомер



(*E*)-азобензен
анти-ізомер

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

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

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

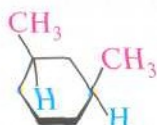
Геометрична ізомерія циклічних сполук. Подібно до подвійного зв'язку наявність циклу в молекулі перешкоджає вільному обертанню навколо σ -зв'язків, які утворюють його, і тим самим створює можливість для існування геометричної ізомерії. Така ізомерія можлива за наявності в циклі двох атомів Карбону, кожний з яких має два різних замісники. У цьому разі два замісники при різних атомах Карбону можуть бути розташовані з одного боку від площини циклу¹ — *цис*-ізомер або по різні боки — *транс*-ізомер:



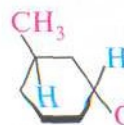
цис-1,2-циклопропандикарбонова кислота



транс-1,2-циклопропандикарбонова кислота



цис-1,3-диметилциклогексан



транс-1,3-диметилциклогексан

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

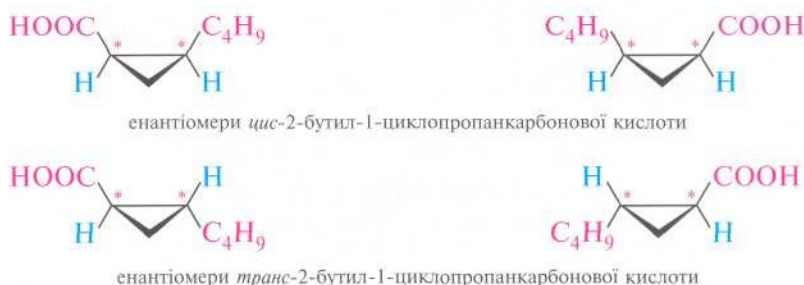
Для позначення конфігурації геометричних ізомерів циклічних сполук *E,Z*-систему не застосовують.

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

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



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

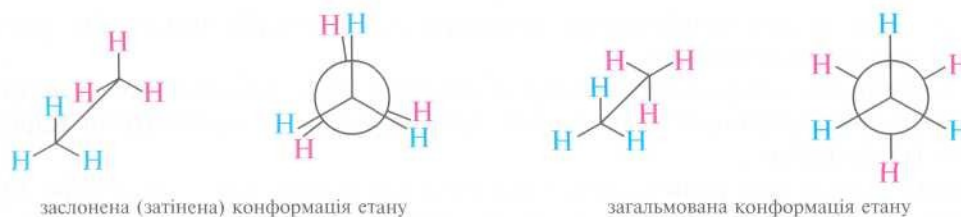


Геометричні ізомери мають різні фізичні властивості (температуру плавлення та кипіння, розчинність і т. д.), спектральні характеристики та хімічні властивості. Такі відмінності у властивостях дозволяють досить легко встановити їх конфігурацію за допомогою фізичних і хімічних методів.

5.2.4. КОНФОРМАЦІЙНА (ПОВОРОТНА) ІЗОМЕРІЯ

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

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



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

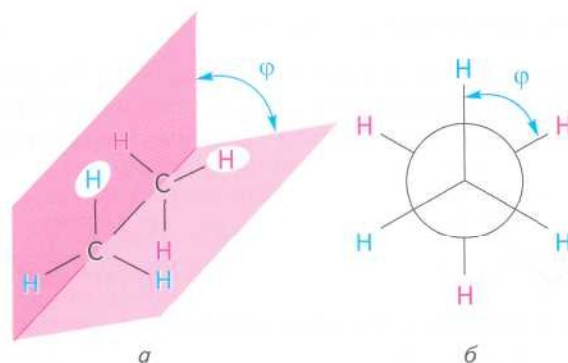


Рис. 5.10. Торсійний (двогранний) кут φ :
 а — перспективна проекція; б — ньюменівська проекція

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

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

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

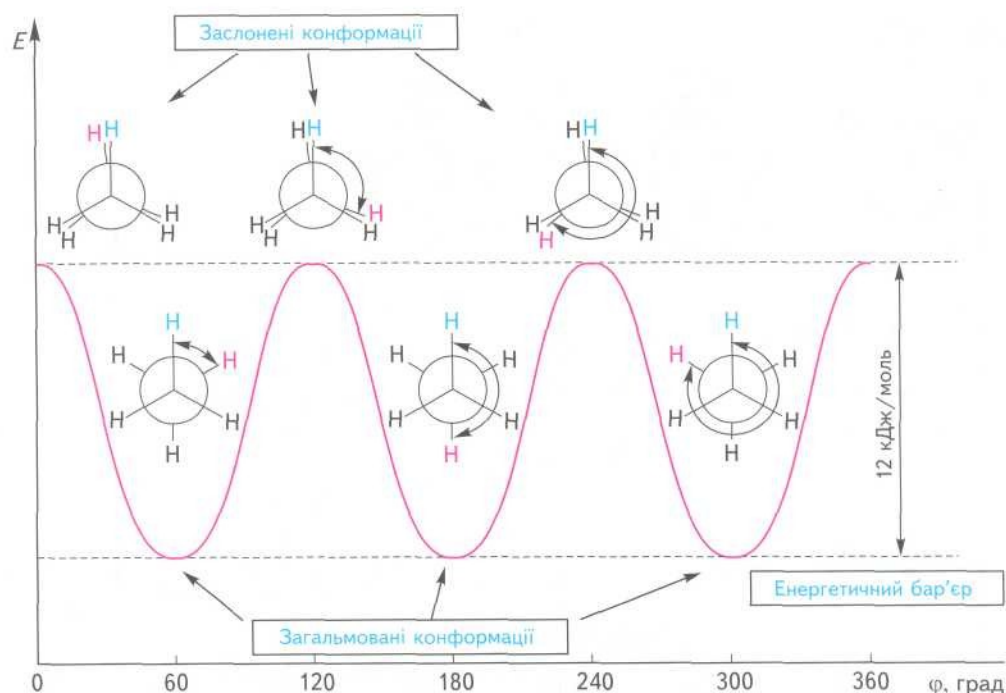
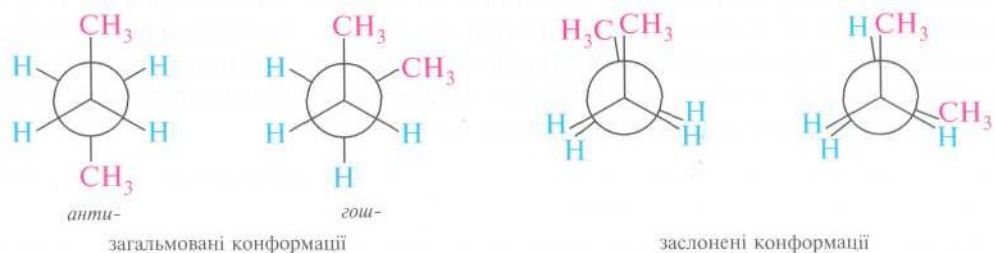


Рис. 5.11. Діаграма потенціальної енергії конформацій етану

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

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

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



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

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

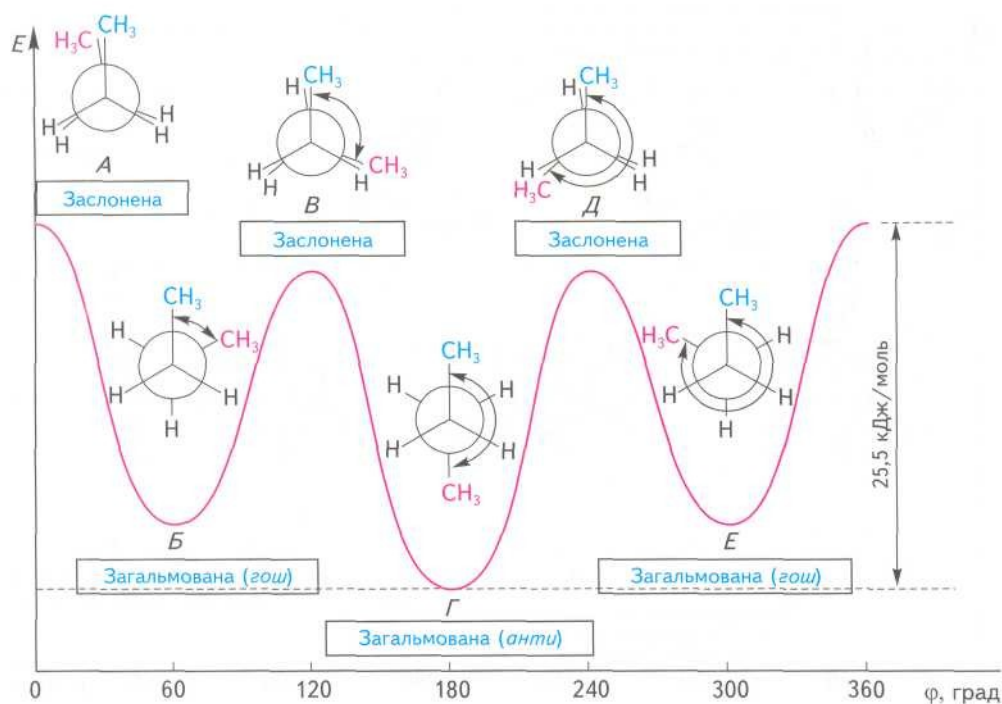


Рис. 5.12. Діаграма потенціальної енергії конформацій бутану

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

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

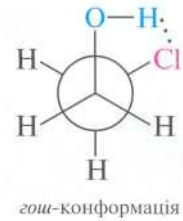
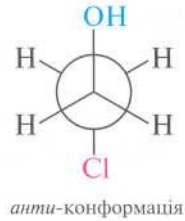
Хоча обертання навколо центрального вуглець-вуглецевого зв'язку в бутані пов'язане з подоланням енергетичного бар'єра в 25,5 кДж/моль, але він не такий великий, щоб перешкодити взаємоперетворенню конформації при кімнатній температурі. Однак у кожний момент часу більша частина молекул презентована найбільш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

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

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

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

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



Глава 6

КИСЛОТНІСТЬ І ОСНОВНІСТЬ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

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

6.1. КИСЛОТНІСТЬ І ОСНОВНІСТЬ ЗА ТЕОРІЄЮ БРЕНСТЕДА

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

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

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



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

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

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

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



У достатньо розведеному розчині K_a розраховують за формулою

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

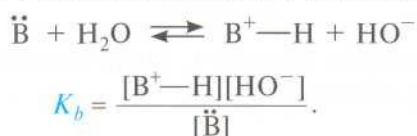
Чим більше значення K_a , тим сильніша кислота. Як правило, за значенням константи кислотності дуже малі. Наприклад, для оцтової кислоти K_a при 25°C до-

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

$$pK_a = -\lg K_a.$$

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

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



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

$$pK_b = -\lg K_b.$$

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



Йоханнес Ніколаус БРЕНСТЕД
(1879—1947)

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

6.1.1. ТИПИ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ

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

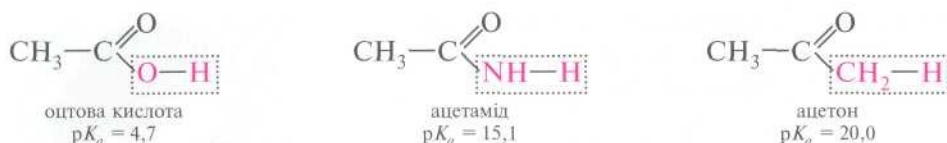
- **ОН-Кислоти:** карбонові кислоти, спирти, феноли, вода тощо.
- **SH-Кислоти:** тіоли, тіолові кислоти тощо.
- **NH-Кислоти:** аміни, амідні кислот, іміди тощо.
- **СН-Кислоти:** сполуки, що містять сильно полярні С—Н-зв'язки.

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

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

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

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



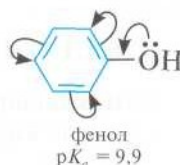
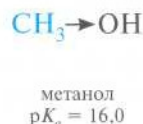
У межах групи періодичної системи електронегативність атомів зменшується зверху вниз, але збільшується їхній об'єм, а отже, зростає поляризованість, тобто можливість делокалізації зовнішньої електронної хмари. Це сприяє підвищенню стабільності аніона і приводить до зростання кислотності. Тому SH-кислоти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



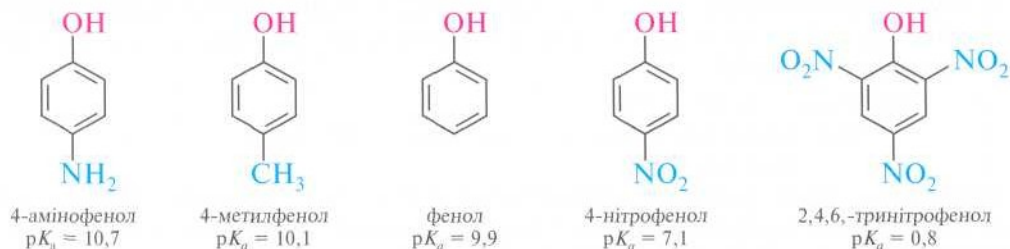
Органічні кислоти з однаковими радикалами залежно від природи кислотного центру можна розташувати за зростанням кислотності:



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



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



Кислотні властивості фенолів



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



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

6.1.2. ТИПИ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ

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

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

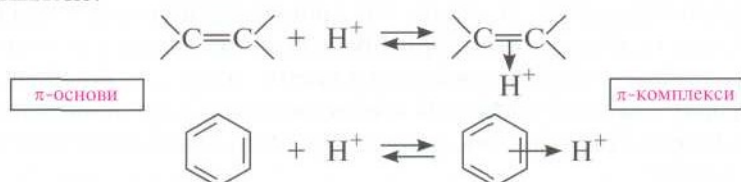
У n -основах центром основності є атом з неподіленою парою електронів. За природою центру основності n -основи класифікують на такі типи:

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

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



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



За аналогією з кислотами сила основ залежить від низки чинників:

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

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

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

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



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



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

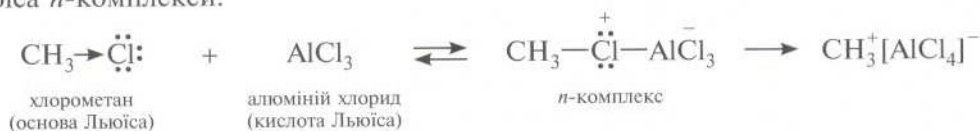
6.2. КИСЛОТИ ТА ОСНОВИ ЛЬЮІСА

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

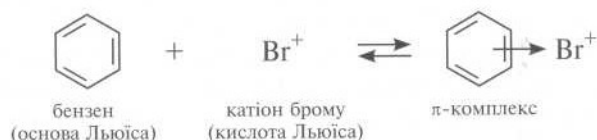
Основа, за теорією Льюїса, є донором, а кислота — акцептором пари електронів. З наведеного визначення випливає, що основи Льюїса тотожні з основами Бренстеда. Однак кислоти Льюїса охоплюють більш широке коло органічних сполук. Кислотою Льюїса вважається будь-яка частинка, яка має вакантну орбіталь.

Якщо в теорії Бренстеда кислота — це донор протона, то за теорією Льюїса сам протон є кислотою, оскільки має вакантну орбіталь. Тобто у світлі електронної теорії кислота Бренстеда є сполукою, яка утворює кислоту Льюїса. Тому за теорією Льюїса до кислот належать не тільки сполуки, які відщеплюють протон (протонні кислоти), але й інші речовини, що мають вакантну орбіталь і здатні приймати пару електронів (апротонні кислоти). Кислотами Льюїса є такі сполуки, як BF_3 , AlCl_3 , SbCl_3 , ZnCl_2 , HgCl_2 тощо.

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



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



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

До жорстких кислот належать кислоти Льюїса, в яких атоми-акцептори мають малий об'єм і несуть високий позитивний заряд, а отже, мають високу електро-негативність і низьку поляризованість (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , AlCl_3 , $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$). Нижня вільна молекулярна орбіталь (НВМО) у жорстких кислотах має низьку енергію.



Гільберт Ньютон ЛЬЮІС
(1875—1946)

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

До м'яких кислот належать кислоти Льюїса, в яких атоми-акцептори мають великий об'єм і несуть низький позитивний заряд, а тому мають низьку електро-негативність і високу поляризованість (Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} , I_2 , Br_2 тощо). НВМО в м'яких кислотах має високу енергію.

До жорстких основ належать основи Льюїса, в яких атоми-донори мають високу електро-негативність та низьку поляризованість (H_2O , OH^- , F^- , Cl^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , $\text{R}-\text{OH}$, $\text{R}-\text{O}^-$, $\text{R}-\text{O}-\text{R}$, NH_3 , $\text{R}-\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, NH_2^- і под.). Верхня зайнята молекулярна орбіталь (ВЗМО) у твердих основах має низьку енергію.

До м'яких основ належать основи Льюїса, в яких атоми-донори мають низьку електро-негативність та високу поляризованість (RSH , RS^- , $\text{R}-\text{S}-\text{R}$, HS^- , I^- , CN^- , $\text{R}-\text{CN}$, C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R^- тощо), ВЗМО в м'яких основах має високу енергію.

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

Слід зазначити, що поняття «жорсткі» і «м'які» кислоти та основи не зв'язані з поняттями «сильні» і «слабкі» кислоти та основи. Так, м'яка основа H^- і жорстка $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$ є сильними основами, а м'яка основа HS^- і жорстка CH_3COO^- — слабкими.

Глава 7

МЕТОДИ ВСТАНОВЛЕННЯ БУДОВИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

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

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

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

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

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

7.1. ХІМІЧНІ МЕТОДИ

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

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

7.2. ФІЗИЧНІ (ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ) МЕТОДИ

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

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

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

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

де c — швидкість світла;

h — стала Планка.

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

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

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

¹ 1 МГц = 10⁶ Гц.

Таблиця 7.1

Ділянки електромагнітного спектра

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

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

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

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

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

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

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



Рис. 7.1. Основні характеристики спектральної смуги:

λ_{\max} — положення максимуму; ϵ_{\max} — інтенсивність поглинання в максимумі; $\Delta 1/2$ — напівширина

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

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

7.2.1. ЕЛЕКТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ

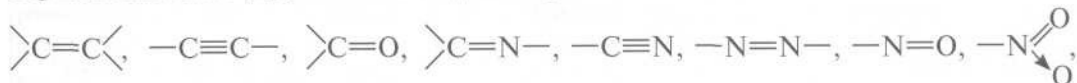
Електронна спектроскопія вивчає спектри поглинання в ультрафіолетовому (*ультрафіолетова спектроскопія*) і видимому (*спектроскопія у видимій ділянці*) діапазонах електромагнітного випромінювання. Спектри поглинання в ультрафіолетовій і видимій ділянках обумовлені електронними переходами в молекулах,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

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

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

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

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



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

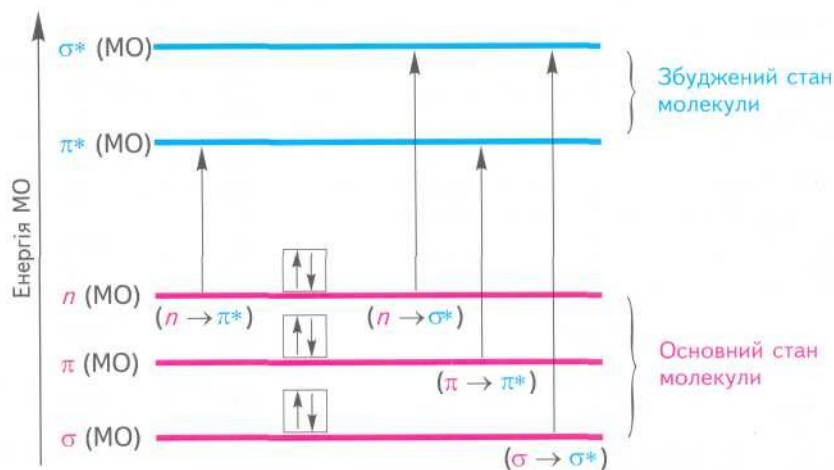
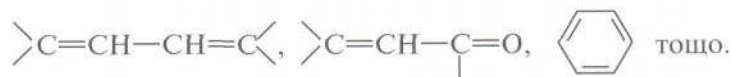


Рис. 7.2. Енергетична діаграма молекулярних орбіталей і типи електронних переходів у молекулах





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

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

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

Таблиця 7.2

Параметри електронних спектрів деяких органічних сполук

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

* Пунктирною лінією відмічено аукохроми.

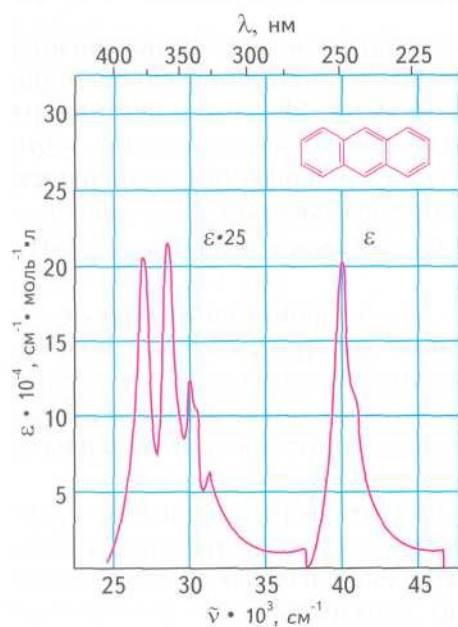


Рис. 7.3. Електронний спектр поглинання антрацену

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

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

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

I — інтенсивність потоку, що пройшов через речовину.

За законом Бугера—Ламберта—Бера

$$D = \epsilon cl,$$

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

l — товщина шару розчину, см;

ϵ — коефіцієнт пропорційності, так званий «молярний коефіцієнт поглинання».

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

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

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

7.2.2. ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОСКОПІЯ

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

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

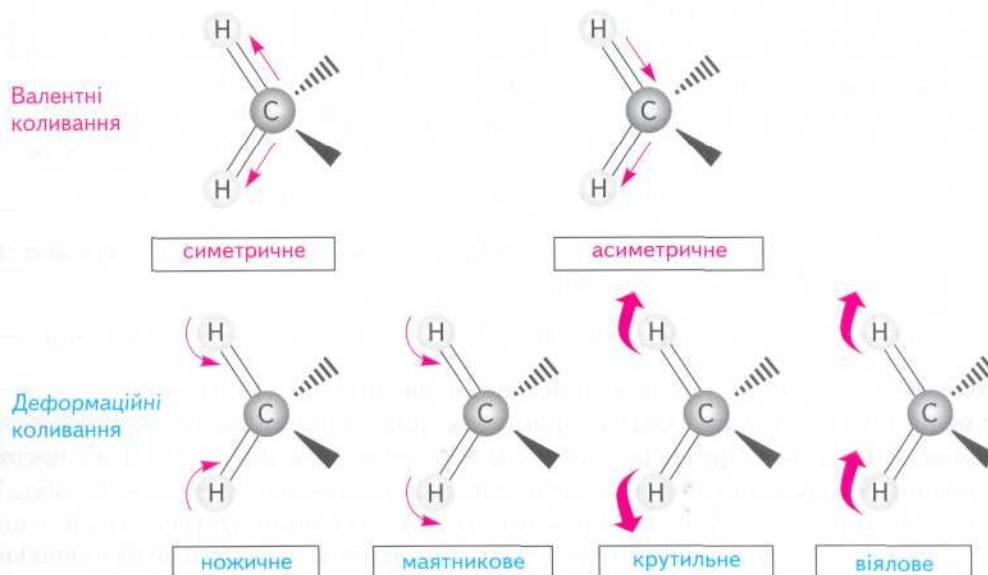



Рис. 7.4. Типи коливань групи

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

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

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

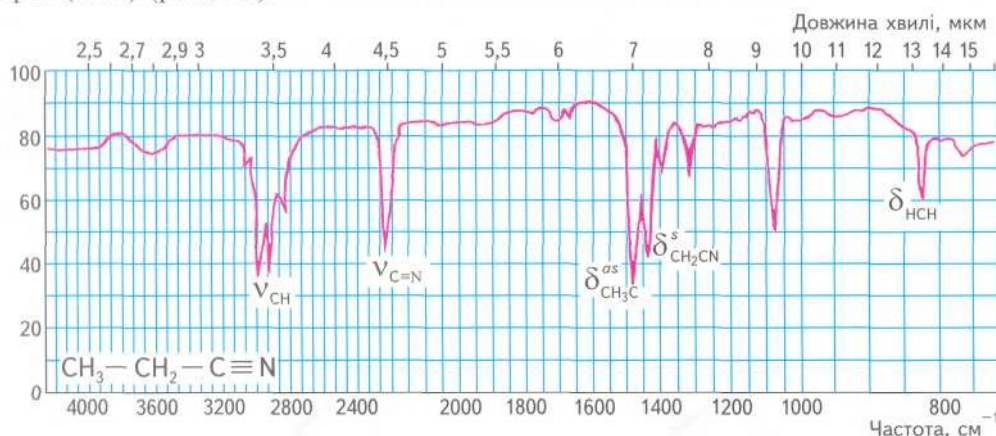
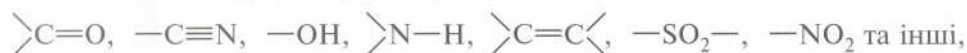


Рис. 7.5. Інфрачервоний спектр пропіонітрилу

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



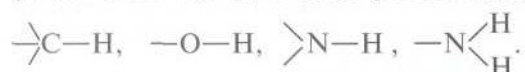
відбуваються практично незалежно від іншої частини молекули.

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

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

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

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



Характеристичні частоти поглинання груп атомів в інфрачервоній ділянці

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

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

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

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

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

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

7.2.3. СПЕКТРОСКОПІЯ ЯДЕРНОГО МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

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

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

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

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

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

Електронна оболонка, яка оточує протон, частково заслоняє (екранує) його від дії зовнішнього магнітного поля. Тому протони, що мають різне електронне оточення, здійснюють енергетичні переходи і поглинають випромінювання при різних частотах. Якщо, наприклад, у молекулі метану CH_4 всі атоми Гідрогену мають однакове електронне оточення і геометричне положення, то і поглинати (резонувати) вони будуть при одній частоті. У той же час у молекулі етилового спирту

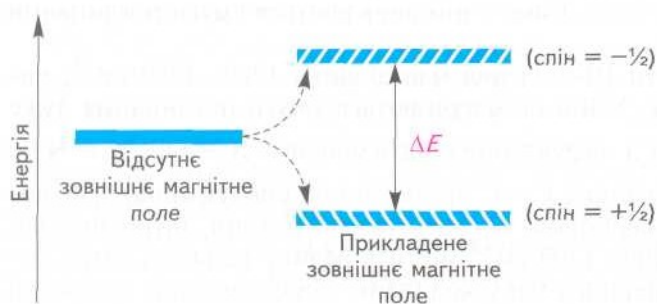


Рис. 7.6. Схема розщеплення енергетичних рівнів протона в зовнішньому магнітному полі

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ можна виділити три групи протонів: протони метильної групи —CH_3 , метиленової $\text{—CH}_2\text{—}$ і протон гідроксилу —OH , які мають різне електронне оточення. Отже, і резонувати вони будуть при різних частотах.

Кількісною характеристикою ступеня екранування ядер є *хімічний зсув δ* , який характеризує відстань між

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

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

де ν — резонансна частота протона;

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

ν_0 — робоча частота генератора.

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

Таблиця 7.4

Інтервали хімічних зсувів протонів різного типу

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

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

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

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

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

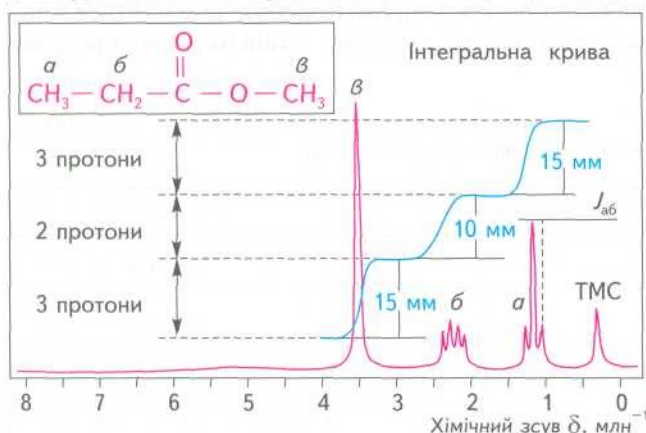


Рис. 7.7. ПМР-спектр метилпропіонату ($J_{\alpha\beta}$ — константа спин-спінової взаємодії)

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

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

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

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

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

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

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

синглету (в), три еквівалентних протони групи —CH_3 мають два сусідніх протони і внаслідок спин-спінової взаємодії ($n + 1 = 3$) дають сигнал у вигляді триплету (а). Протони метиленової групи $\text{—CH}_2\text{—}$, взаємодіючи з трьома протонами групи —CH_3 ($n + 1 = 4$), виявляються в спектрі у вигляді квартету (б).

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

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

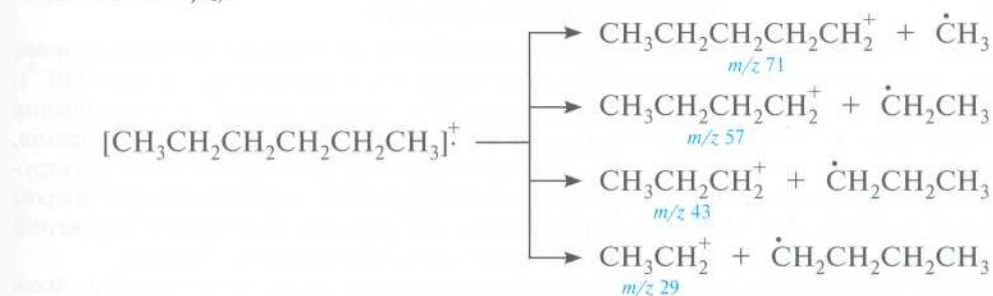
7.2.4. МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ

Мас-спектрометрія належить до деструктивних¹ методів аналізу. Вона ґрунтується на іонізації молекул досліджуваної речовини і реєстрації спектра мас утворених іонів. Існує кілька методів іонізації, але найбільш розповсюджений нині так званий *метод електронного удару*, коли речовина в газовій фазі піддається бомбардуванню пучком прискорених електронів. У цих умовах спочатку з нейтральної молекули (М) вибивається один електрон і утворюється позитивно заряджений іон — *молекулярний іон* (катіон-радикал M^+), який потім зазнає низки послідовних розпадів з утворенням більш дрібних позитивно заряджених іонів (фрагментарних іонів) і нейтральних частинок:



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

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



¹ Деструкція, тобто руйнування.

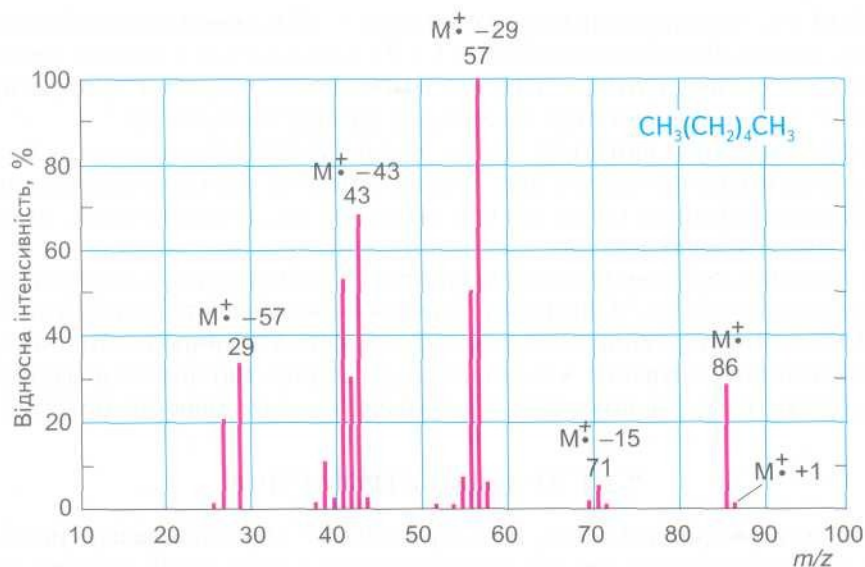


Рис. 7.8. Мас-спектр гексану

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

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



Фемтосекундна спектроскопія

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

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

7.2.5. ДИФРАКЦІЙНІ МЕТОДИ

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

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

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

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

Глава 8

ОСНОВИ ТЕОРІЇ РЕАКЦІЙ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

8.1. ЕНЕРГЕТИЧНІ УМОВИ ПЕРЕБІГУ РЕАКЦІЙ

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

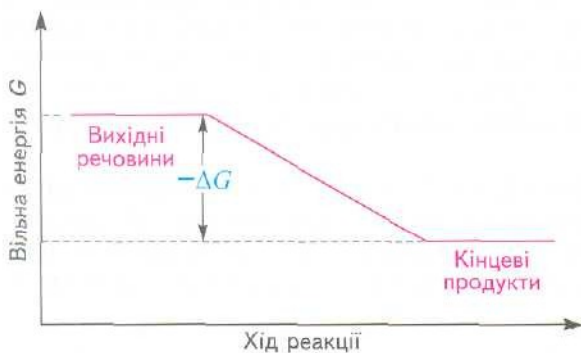


Рис. 8.1. Зміна вільної енергії системи в процесі реакції

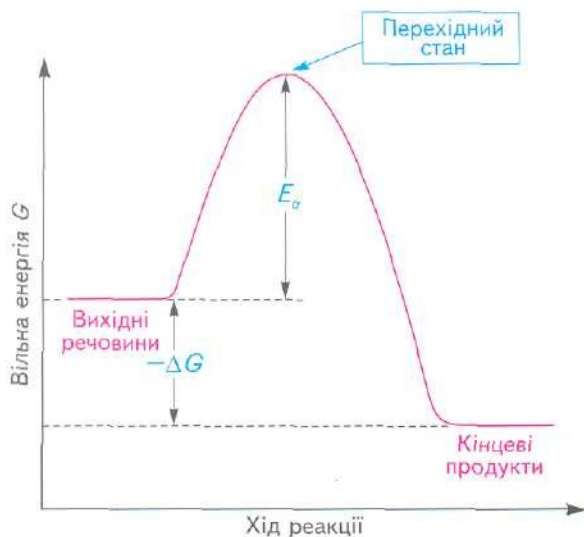


Рис. 8.2. Енергетична діаграма для одностадійної реакції

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

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

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



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

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

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

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

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

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

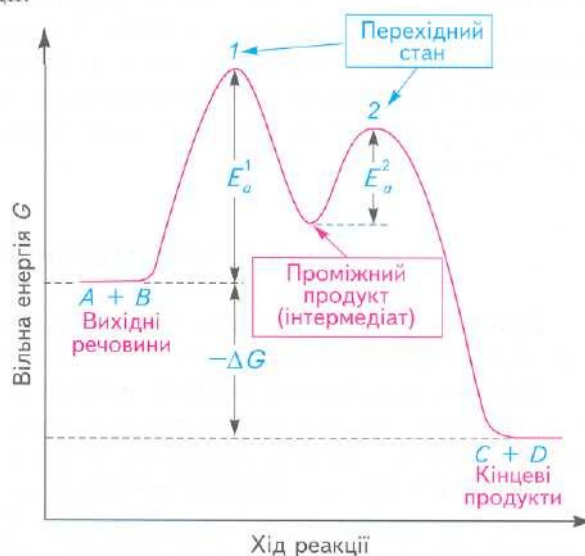


Рис. 8.3. Енергетична діаграма для двостадійної реакції

8.2. ПОНЯТТЯ ПРО МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЇ

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

¹ Від англ. *intermediate* — проміжний.

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

8.3. ТИПИ МЕХАНІЗМІВ РЕАКЦІЙ

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

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

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



Вільнорадикальний механізм позначають символом *R*.

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



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

Нуклеофільними¹ (такими, що шукають ядра) називають реагенти, які віддають електронну пару при утворенні хімічного зв'язку із субстратом.

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

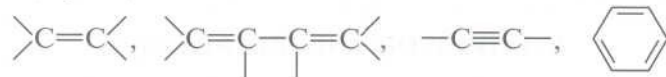
¹ Від лат. *nucleus* — ядро і грец. *філія* (філія) — дружба, любов.

Типові нуклеофільні реагенти:

1) іони, які несуть негативний заряд (аніони): OH^- , CN^- , RO^- , NH_2^- , $\text{R}-\text{COO}^-$, RS^- , SH^- , Cl^- , Br^- , I^- , HSO_3^- , CNS^- тощо;

2) нейтральні молекули, які містять одну або кілька неподілених пар електронів: NH_3 , $\text{R}-\text{NH}_2$, R_2NH , R_3N , H_2O , $\text{R}-\text{OH}$, $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ тощо;

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



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

Електрофільними¹ (такими, що шукають електрони) називають реагенти, що приймають електронну пару від субстрату при утворенні з ним хімічного зв'язку.

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

Типові електрофільні реагенти:

1) іони, які несуть позитивний заряд (катіони): протон (H^+), катіони металів (M^{n+}), арилдіазоній-катіон ($\text{Ar}-\text{N}_2^+$), протонований сульфур(VI) оксид (HSO_3^+), нітроній-катіон (NO_2^+), нітрозил-катіон (NO^+) тощо;

2) нейтральні молекули, які мають вакантну орбіталь: SO_3 , кислоти Льюїса (AlCl_3 , FeBr_3 , SnCl_4 , BF_3 тощо);

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



а також галогени² Cl_2 , Br_2 , I_2 .

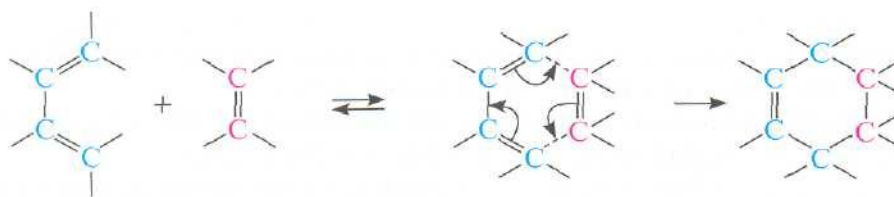
Електрофільні реагенти здатні утворювати ковалентний зв'язок із субстратом, атакуючи в його молекулі центри з підвищеною електронною густиною.

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

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

¹ Від грец. ηλεκτρον — електрон і φίλος — дружба, любов.

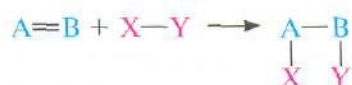
² Галогени виявляють електрофільні властивості під дією каталізатора або π-електронів атакованого реагента, які викликають поляризацію зв'язку в молекулі.



8.4. ТИПИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Величезну кількість органічних реакцій можна розділити на кілька основних типів.

1. **Реакції приєднання** (від англ. *addition* — приєднання, позначають символом **A** або **A_d**):



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

Реакції приєднання можуть відбуватися за такими можливими механізмами:

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

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



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

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

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



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

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



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

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

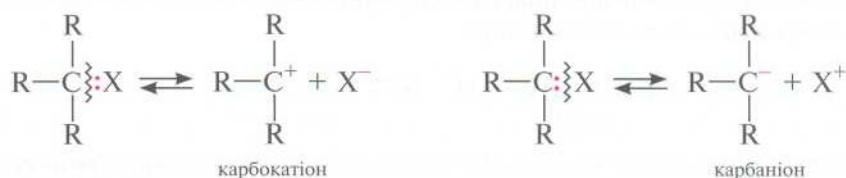
За кількістю молекул, які беруть участь у стадії, що визначає швидкість реакції, розрізняють *мономолекулярні і бімолекулярні реакції*. Їх позначають цифровими індексами «1» і «2» відповідно. У лімітуючій (найповільнішій) стадії мономолекулярної реакції беруть участь молекули одного реагенту, у бімолекулярній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

8.5. ПРОМІЖНІ АКТИВНІ ЧАСТИНКИ

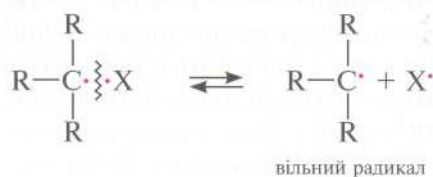
Перетворення вихідних речовин у продукти реакції здебільшого відбувається за складним механізмом, що включає утворення проміжних активних частинок (інтермедіатів). Зазвичай це короткоживучі частинки, які швидко перетворюються в більш стійкі молекули. Однак деякі інтермедіати мають досить високу стабільність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



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



Вільні радикали утворюються при гомолітичному розриві зв'язку:



8.5.1. КАРБОКАТІОНИ

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

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

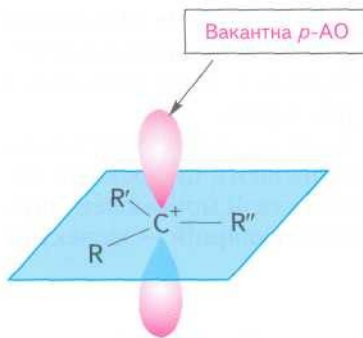


Рис. 8.4. Просторова будова карбокатиона

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

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

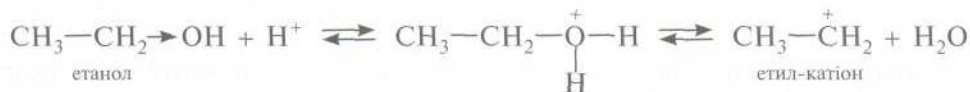
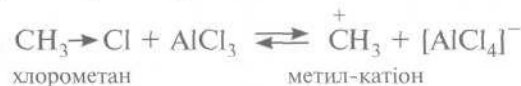


Існує кілька *основних способів утворення карбокатионів*:

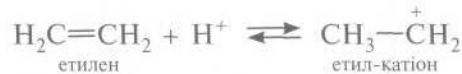
1. *Пряма іонізація сполук у сильнополярних середовищах* характерна для речовин, в яких атом Карбону зв'язаний із замісником сильнополярним ковалентним зв'язком:



Процес іонізації помітно активізується в присутності каталізатора, зокрема кислот Льюїса (AlCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 тощо), або протона:



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



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



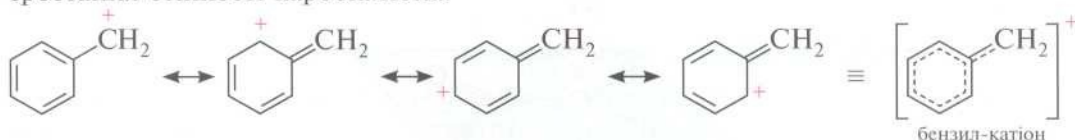
Стійкість карбокатионів



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



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



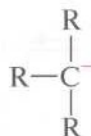
Електроноакцепторні замісники, навпаки, збільшують електронний дефіцит у катіонному центрі, тим самим дестабілізуючи карбокатион. Так, хлорометил-катион $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$ унаслідок $-I$ -ефекту з боку атома Хлору менш стійкий, ніж метил-катион $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_3$.

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

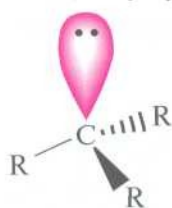
Оскільки карбокатиони найчастіше є короткоживучими проміжними частинками, які при невеликій енергії активації вступають у подальші хімічні перетворення, виявляють їх в основному за допомогою інструментальних методів ЯМР-і УФ-спектроскопії.

8.5.2. КАРБАНІОНИ

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

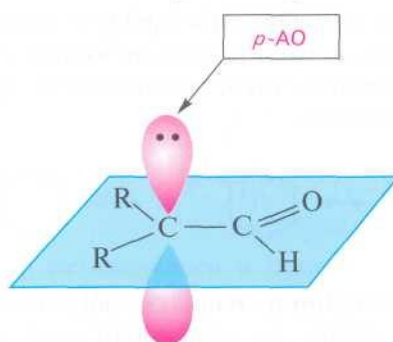


Аніонний центр залежно від структури аніона може мати тетраедричну або площинну будову.

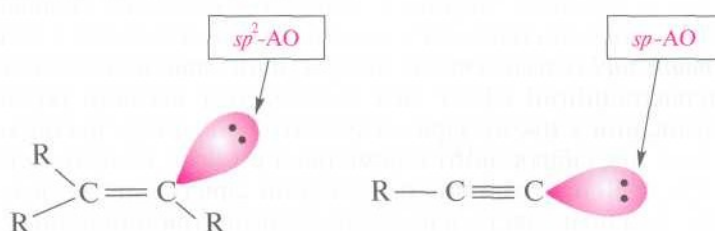


Тетраедрична будова характерна для насичених карбаніонів і карбаніонів, в яких аніонний центр не перебуває в кон'югації з π -електронами кратного зв'язку. У таких карбаніонах негативно заряджений атом Карбону перебуває в sp^3 -гібридизації, а вільна електронна пара займає sp^3 -гібридну орбіталь (див.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

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



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

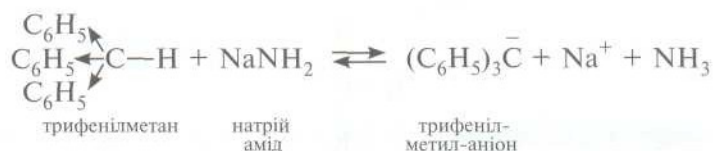


Назви карбаніонів складають шляхом додавання до найменування відповідного радикала слова «аніон»:

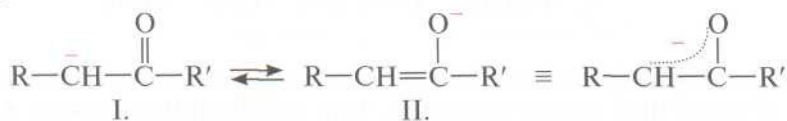


Існують кілька *основних способів утворення карбаніонів*:

1) взаємодія сполук з достатньо полярним зв'язком $\text{C}-\text{H}$ з активними реагентами (лугами, амідами лужних металів тощо):



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



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

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

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

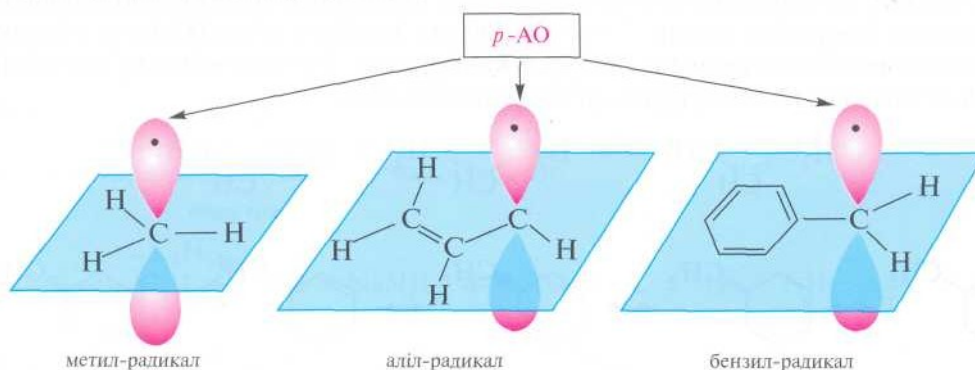
8.5.3. ВІЛЬНІ РАДИКАЛИ

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

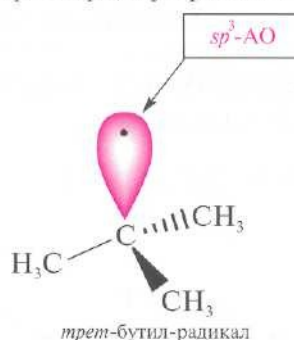
В органічних вільних радикалах неспарений електрон може перебувати при атомі Карбону, а також при атомах Нітрогену, Оксигену та інших елементів:



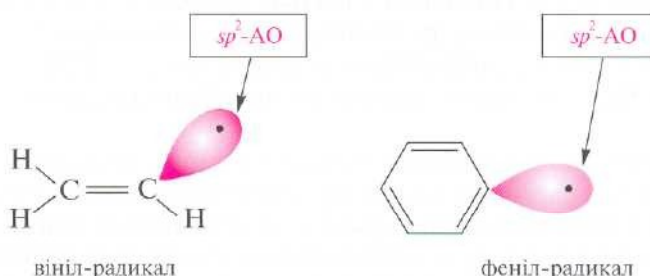
Найчастіше зустрічаються вільні радикали, які несуть неспарений електрон на атомі Карбону. У таких радикалах атом Карбону з неспареним електроном може мати площинну і тетраедричну конфігурацію. Прості алкільні радикали, а також радикали, в яких атом Карбону з неспареним електроном перебуває в кон'югації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



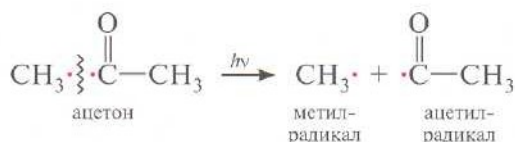
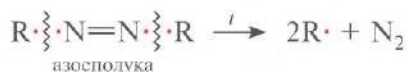
Третинні алкільні радикали мають тетраедричну будову радикального центру; неспарений електрон займає sp^3 -гібридну орбіталь:



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

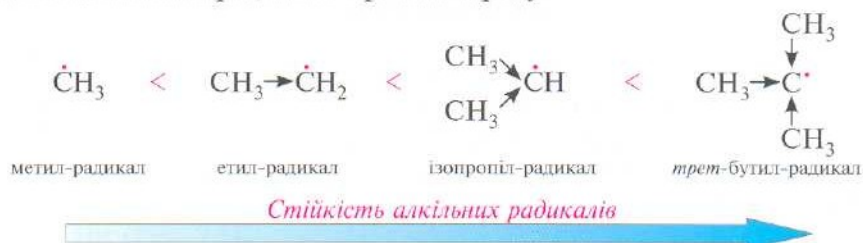


Вільні радикали утворюються внаслідок гомолітичного розриву ковалентного зв'язку в молекулі, який відбувається в основному при термічних і фотохімічних впливах:

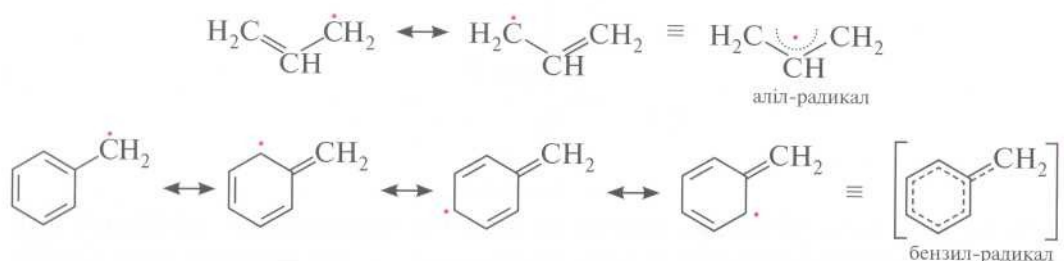


Стійкість вільних радикалів аналогічно карбокатионам і карбаніонам залежить від їх структури та визначається можливістю делокалізації неспареного електрона. Чим більша делокалізація, тим вища стійкість.

Стійкість алкільних радикалів зростає в ряду:



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



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

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

Глава 9

АЛІФАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ. АЛКАНИ

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

За мірою насиченості вуглець-вуглецевих зв'язків їх поділяють на *алкани* (насичені вуглеводні), *алкени* (вуглеводні з подвійним зв'язком), *алкадієни* (з двома подвійними зв'язками), *алкіни* (з потрійним зв'язком).



АЛКАНИ

Алканами називають аліфатичні вуглеводні, у молекулах яких атоми Карбону зв'язані простими ковалентними σ -зв'язками.

Алкани також називають *насиченими вуглеводнями*. Раніше ці сполуки іменувалися *парафінами* (від лат. *parum affinitas* — позбавлені спорідненості), що вказує на їхню порівняно низьку реакційну здатність.

Загальна формула алканів C_nH_{2n+2} .

Алкани утворюють *гомологічний ряд*, родоначальником якого є метан (табл. 9.1). Кожний гомолог цього ряду відрізняється від наступного на ланку CH_2 (*гомологічна різниця*).

Починаючи з вуглеводню C_4H_{10} , алкани можуть мати як нерозгалужений, так і розгалужений вуглецевий ланцюг. Алкани з нерозгалуженим ланцюгом атомів Карбону називають *нормальними*, або *n-алканами*.

9.1. БУДОВА АЛКАНІВ

Усі атоми Карбону в алканах знаходяться в стані sp^3 -гібридизації і мають тетраедричну конфігурацію (див. с. 40, 41). Валентні кути між зв'язками дорівнюють $109^\circ 28'$ (тетраедричний кут). Якщо атом Карбону зв'язаний з чотирма різними замісниками, то кути трохи відхиляються від тетраедричного. Відстань між атомами Карбону в алканах складає 0,154 нм, а між атомами Карбону і Гідрогену — 0,110 нм (рис. 9.1).

Представники гомологічного ряду алканів

Таблиця 9.1

Структурна формула	Брутто-формула	Кількість атомів Карбону	Назва
CH_4	CH_4	1	Метан
CH_3CH_3	C_2H_6	2	Етан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_3H_8	3	Пропан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	C_4H_{10}	4	Бутан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	C_5H_{12}	5	Пентан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	C_6H_{14}	6	Гексан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	C_7H_{16}	7	Гептан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	C_8H_{18}	8	Октан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	C_9H_{20}	9	Нонан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	10	Декан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	11	Ундекан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	12	Додекан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	13	Тридекан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	14	Тетрадекан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	15	Пентадекан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	20	Ейкозан

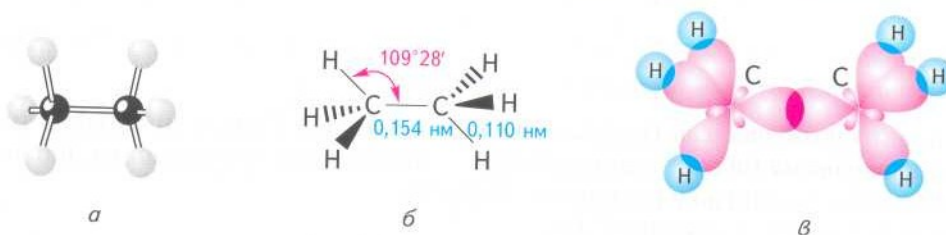


Рис. 9.1. Будова молекули етану:

a — кулестрижнева модель; *б* — геометрія молекули; *в* — σ -зв'язки

Навколо вуглець-вуглецевих зв'язків відбувається вільне обертання, у результаті якого молекула може приймати різні просторові форми — конформації (рис. 9.2).

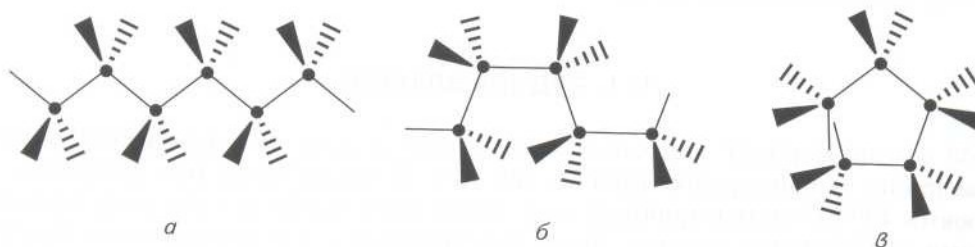


Рис. 9.2. Конформації алканів:

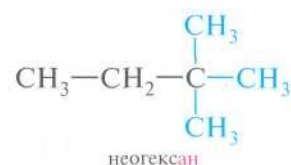
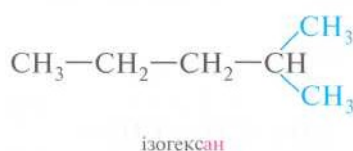
a — зигзагоподібна; *б* — нерегулярна; *в* — клішнєподібна

На підставі даних рентгеноструктурного аналізу встановлено, що алкани нормальної (нерозгалуженої) будови в кристалічному стані мають зигзагоподібну конформацію. Така будова для молекули найбільш вигідна, оскільки в цьому разі всі атоми Карбону відносно один одного перебувають у загальмованій антибутановій конформації. При розгалуженій будові вуглецевого ланцюга конформація може змінюватися.

9.2. НОМЕНКЛАТУРА

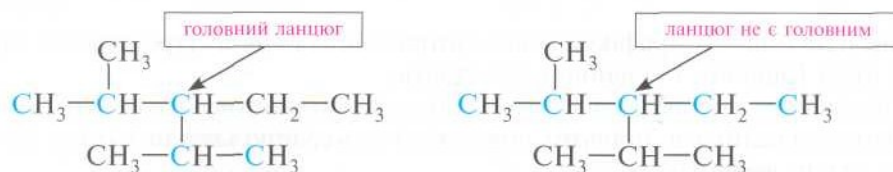
Перші чотири представники гомологічного ряду алканів мають тривіальні назви — метан, етан, пропан, бутан. Назва наступних вуглеводнів з нормальним вуглецевим ланцюгом утворюється від назви грецького числівника, яка вказує кількість атомів Карбону в молекулі, з додаванням суфікса **-ан**: пентан, гексан тощо (див. табл. 9.1).

У назвах алканів з розгалуженим ланцюгом, в яких дві метильні групи знаходяться на одному кінці вуглецевого ланцюга, що не має інших відгалужень, використовується префікс **ізо-**, якщо ж на кінці вуглецевого ланцюга є три метильні групи, у назву алкана вводиться префікс **нео-**:

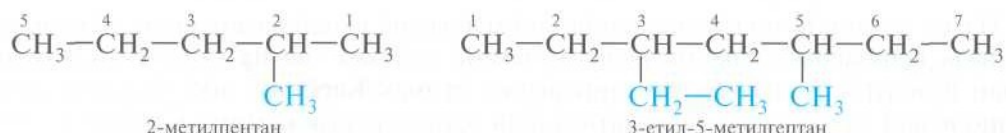


Назви алканів з розгалуженим вуглецевим ланцюгом складають за **замісничковою номенклатурою IUPAC**:

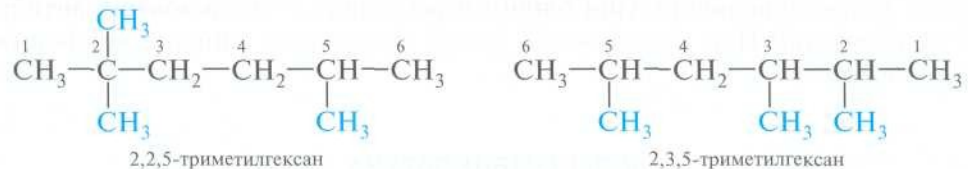
1. За основу приймають назву вуглеводню, якому відповідає найдовший нерозгалужений вуглецевий ланцюг (**головний вуглецевий ланцюг**). Якщо у вуглеводні є кілька ланцюгів однакової довжини, то головним з них вважається той, що має найбільшу кількість розгалужень:



2. Нумерують атоми Карбону головного ланцюга з того кінця, до якого ближче розташований замісник. Якщо в молекулі алкану замісники розміщені на рівній відстані від обох кінців, то нумерацію починають з того кінця, до якого ближче знаходиться замісник з назвою, що стоїть за алфавітним порядком раніше:



Якщо ж на однаковій відстані від обох кінців головного ланцюга розташовані ідентичні замісники, але з одного боку кількість розгалужень більша, ніж з іншого, нумерацію починають з того кінця, де більша кількість замісників:



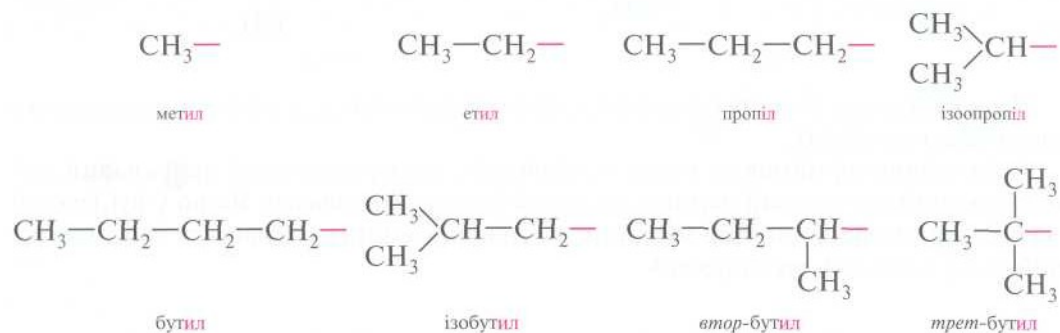
3. Складають назву сполуки в цілому, дотримуючись певних правил:

а) спочатку перелічують за алфавітним порядком назви замісників, указуючи цифровий локант, який відповідає положенню кожного замісника в головному вуглецевому ланцюзі. Якщо вуглеводень містить кілька однакових замісників, то їх кількість позначають множними префіксами *ди-* (*di-*), *три-*, *тетра-* і так далі, а положення кожного з них у головному ланцюзі — зазвичай цифрами;

б) потім називають вуглеводень, якому відповідає головний вуглецевий ланцюг у сполучі, що розглядається.

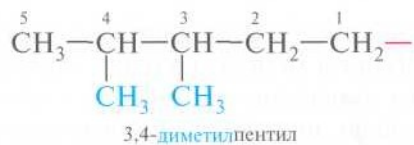
Замісниками при головному вуглецевому ланцюзі в алканах є одновалентні залишки алканів, так звані *алкільні групи*, або *алкільні радикали*; їх позначають *Alk* або *R*. Назви алкільних груп утворюють з назв відповідних алканів, замінюючи суфікс *-ан* на *-ил (-il)*.

Найчастіше зустрічаються *алкільні радикали*:

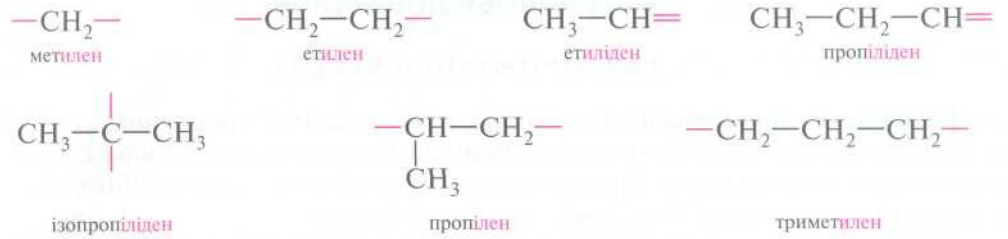


У наведених назвах префікси *втор-* (вторинний) і *трет-* (третинний) характеризують атом Карбону з вільною валентністю.

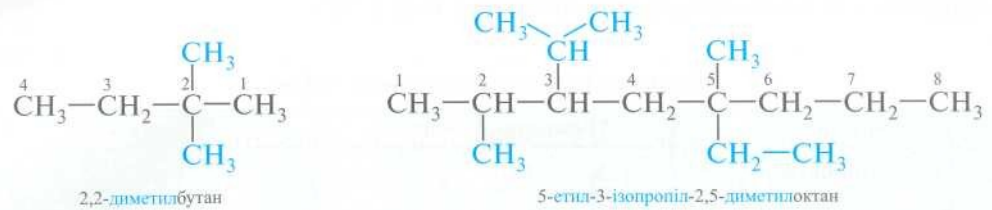
Для назви складних розгалужених радикалів використовують нумерацію вуглецевого ланцюга радикала, причому починають нумерацію завжди з атома Карбону, який має вільну валентність:



Назви залишків молекул алканів, які мають дві вільні валентності, утворюють від назв відповідних алканів шляхом заміни суфікса *-ан* на *-илен (-ilen)* (якщо вільні валентності знаходяться при різних атомах Карбону) або *-иліден (-iliden)* (якщо вільні валентності знаходяться біля одного і того ж атома Карбону):

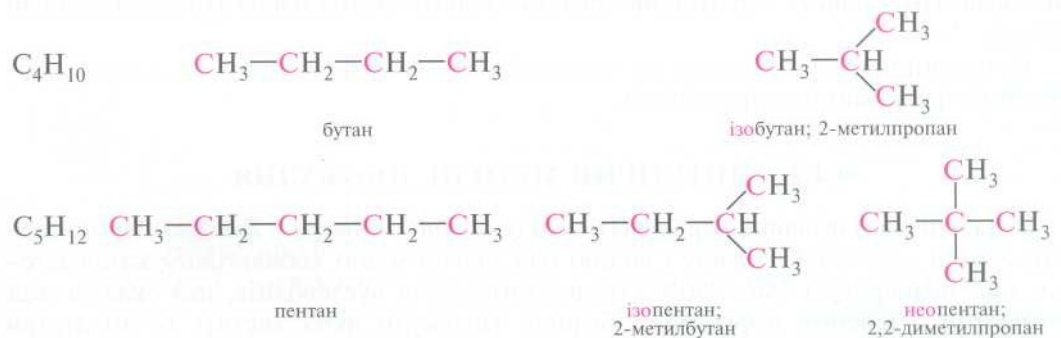


Зважаючи на розглянуті правила складання назв алканів за замісничовою номенклатурою IUPAC, нижченаведені вуглеводні слід називати таким чином:



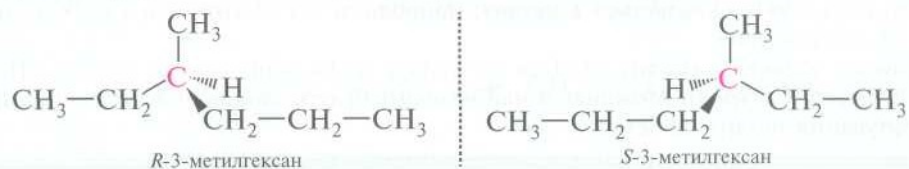
9.3. ІЗОМЕРІЯ

Для алканів характерна структурна та оптична ізомерії. *Структурна ізомерія* алканів зумовлена різною послідовністю зв'язування атомів Карбону в молекулі (*ізомерія ланцюга*). Вона характерна для бутану і наступних гомологів ряду алканів:



Зі збільшенням кількості атомів Карбону в молекулі алкана кількість структурних ізомерів значно зростає. Так, гексан C_6H_{14} має п'ять ізомерів, гептан C_7H_{16} — дев'ять, октан C_8H_{18} — 18, декан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ — 75, ейкозан $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ — 366 319.

Для алканів, починаючи з вуглеводню складу C_7H_{16} , можлива *оптична ізомерія*. Так, 3-метилгексан $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{*}{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ має асиметричний атом Карбону і існує у вигляді двох енантіомерів (дзеркальних ізомерів):



9.4. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

9.4.1. ПРИРОДНІ ДЖЕРЕЛА

Головними природними джерелами алканів є нафта і природний газ. Нафта — це складна суміш органічних сполук, основними компонентами якої є нерозгалужені і розгалужені алкани. Природний газ складається з газоподібних алканів — переважно метану (до 95%), етану, пропану і бутану.

Для одержання суміші алканів та інших вуглеводнів нафту піддають *фракційній перегонці*. У результаті перегонки виділяють кілька фракцій (петролейний ефір, бензин, гас, дизельне пальне, мазут), кожна з яких становить суміш вуглеводнів, що киплять у певному інтервалі температур (табл. 9.2).

Таблиця 9.2

Фракції, які одержують перегонкою нафти

Фракція	Температура кипіння, °С	Суміш алканів
Петролейний ефір	20÷60	C_5, C_6
Бензин	60÷180	C_6-C_{10}
Гас	180÷230	C_{11}, C_{12}
Дизельне пальне	230÷300	$C_{13}-C_{17}$
Мазут	вище 300	C_{18} і вище

З мазуту перегонкою під вакуумом або з водяною парою добувають *солярове масло* (вуглеводні складу $C_{18}-C_{25}$), *мастила* (вуглеводні складу $C_{28}-C_{38}$), *вазелін і парафін*. Подальшою перегонкою фракцій нафти можна одержати індивідуальні алкани.

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

9.4.2. СИНТЕТИЧНІ МЕТОДИ ДОБУВАННЯ

Каталітичне гідрування карбон(II) оксиду (синтез Фішера—Тропша). Пропускаючи суміші карбон(II) оксиду і водню над залізним або кобальтовим каталізатором при температурі 180—300°C, одержують суміш вуглеводнів, яка складається переважно з алканів нормальної будови, молекули яких містять 6—10 атомів Карбону:



Природні джерела метану

Завдяки бактеріям «метаногенам», що розкладають рослинні і тваринні залишки без доступу кисню, щорічно на нашій планеті виділяється приблизно 2 млрд тонн метану. Так, болотний газ на 99% складається з метану, природний газ містить близько 95%, попутні гази — 75—85% метану.

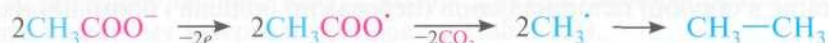
Величезні кількості метану входять до складу атмосфери важких планет (Нептуна, Урана, Юпітера, Сатурна). Можливо в майбутньому будуть здійснені фантастичні проекти транспортування метану на Землю.



Електроліз водних розчинів солей карбонових кислот. Частіше використовують натрієві і калієві солі карбонових кислот:



На аноді ацетат-іон CH_3COO^- віддає один електрон, перетворюючись у нестійкий вільний радикал, який розпадається на карбон(IV) оксид і вільний метильний радикал. Метильні радикали димеризуються з утворенням етану:



На катоді утворюються водень і гідроксид відповідного лужного металу.

9.5. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За звичайних умов чотири перших представники гомологічного ряду алканів — газоподібні речовини; нормальні алкани, які містять від 5 до 17 атомів Карбону, — рідини, наступні гомологи — тверді речовини (табл. 9.3).

Таблиця 9.3

Фізичні характеристики деяких алканів

Формула	Назва	Температура, °C	
		плавлення	кипіння
CH_4	Метан	-182,6	-161,6
CH_3CH_3	Етан	-183,3	-88,5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Пропан	-187,1	-42,2
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	Бутан	-138,4	-0,5
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	2-Метилпропан	-159,6	-11,7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Пентан	-129,7	36,1
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	2-Метилбутан	-159,9	27,8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$	2,2-Диметилпропан	-16,6	9,5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	Гексан	-94,0	68,7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	Гептан	-90,5	98,4
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	Декан	-29,7	174,1
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	Пентадекан	10	270,7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	Ейкозан	36,4	345,1

У гомологічному ряду алканів у міру збільшення молекулярної маси зростають температури плавлення і кипіння. Температури кипіння ізомерів з розгалуженим вуглецевим ланцюгом більш низькі порівняно з алканами нормальної будови. Газоподібні і тверді алкани не мають запаху, рідкі — мають характерний «бензиновий» запах. Усі алкани легші за воду і практично не розчиняються в ній. Але вони добре розчиняються в неполярних розчинниках — діетиловому етері, те-

трахлорометані, бензені та інших, причому зі збільшенням молекулярної маси розчинність зменшується.

9.6. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За звичайних умов алкани є малореакційноздатними сполуками. Вони стійкі до дії кислот, лугів і окисників. Інертність алканів використовують на практиці. Концентровану сульфатну кислоту і луги застосовують для очищення нафтопродуктів. Лужні метали, для запобігання контакту з киснем і вологою повітря, зберігають під шаром інертного розчинника (гас). Хімічна інертність алканів зумовлена високою міцністю σ -зв'язків C—C і C—H (див. розд. 3.2.3). Через незначну різницю в електронегативності sp^3 -гібризованого атома Карбону (2,5) і атома Гідрогену (2,1) σ -зв'язки C—C і C—H в алканах практично не полярні і тому не схильні до гетеролітичного розриву, але здатні розщеплюватися гомолітично з утворенням вільних радикалів. Незважаючи на те що зв'язок C—C слабший, ніж зв'язок C—H, останній розривається з більшою легкістю, тому що більш доступний для атаки реагентом. Хімічні перетворення алканів супроводжуються гомолітичним розщепленням зв'язків C—H з наступним заміщенням атома Гідрогену іншими атомами або групами, тобто для них характерні реакції заміщення, які відбуваються за радикальним механізмом (S_R). При високих температурах може спостерігатися гомолітичний розрив зв'язків C—C.



Шарль Адольф ВЮРЦ
(1817—1884)

Французький хімік. Закінчив медичний факультет Страсбурзького університету (1839). Вивчав хімію в лабораторії Ю. Лібіха в Гісенському університеті (1842). Професор Паризького університету з 1875 року.

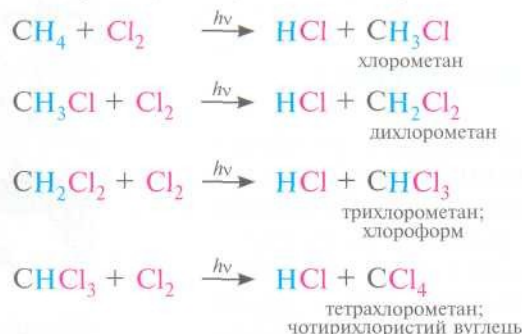
Наукові роботи проводив у галузі органічної і неорганічної хімії. Одержав ціанурову кислоту, ізоціанові естери. Відкрив (1849) алкіламіни, синтезував метиламін і етиламін. Розробив (1855) метод синтезу парафінових вуглеводнів при взаємодії алкілгалогенідів з металічним натрієм (реакція Вюрца). Синтезував етиленгліколь (1856), молочну кислоту (1865), етиленхлоргідрин, етиленоксид (1859), фенол, етаноламіни, холін (1867), нейрин (1869). Одночасно з О. П. Бородінім здійснив альдольну конденсацію (1872). Провів (1872) кротонову конденсацію оцтового альдегіду.

Був прекрасним лектором. На його честь названий мінерал вюрцит.

9.6.1. РЕАКЦІЇ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ (S_R)

Галогенування. Алкани легко реагують з галогенами (крім йоду), утворюючи суміші моно- і полігалогеналканів. За реакційною здатністю в реакціях з алканами галогени розташовуються в ряд: $F_2 > Cl_2 > Br_2$. Пряме флуорування алканів є важко контрольованою екзотермічною реакцією. Енергія, яка виділяється при заміщенні атома Гідрогену на атом Флуору, перевищує енергію дисоціації зв'язку C—C. При флуоруванні алканів поряд із заміщенням атомів Гідрогену Флуором відбувається розрив вуглець-вуглецевих зв'язків, унаслідок чого утворюється складна суміш флуоралканів. Саме тому пряме флуорування алканів має обмежене застосування.

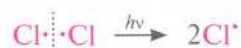
Менш екзотермічна реакція алканів із хлором. Вона перебігає в умовах фотохімічного (при УФ-опроміненні) або термічного (300°C) процесу. При взаємодії метану з хлором атоми Гідрогену поступово заміщуються на атоми Хлору:



Реакція проходить за ланцюговим вільнорадикальним механізмом, який було вивчено радянським ученим Миколою Миколайовичем Семеновим.

У ланцюговому процесі виділяють три стадії: *ініціювання*, *зростання ланцюга*, *обрив ланцюга*.

Ініціювання. Під дією енергії квантів світла ($h\nu$) або нагрівання молекула хлору активується і зазнає гомолітичного розриву зв'язку з утворенням двох вільних радикалів:



Зростання ланцюга. Вільні радикали хлору атакують зв'язок С—Н у молекулі метану, відриваючи при цьому атом Гідрогену з утворенням хлороводню HCl і вільного метильного радикала $\text{CH}_3\cdot$:

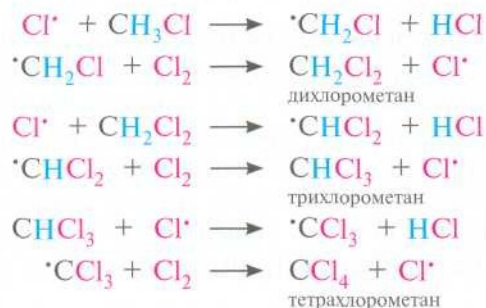


Метильний радикал, у свою чергу, атакує молекулу хлору, відриває атом галогену і утворює хлорометан CH_3Cl та вільний радикал хлору:



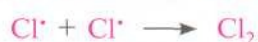
Утворений радикал хлору повторює цикл зазначених перетворень, тобто відбувається ланцюговий процес, в якому атом Хлору, витрачений на попередній стадії зростання ланцюга, сприяє вивільненню нового радикала хлору на наступній стадії.

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



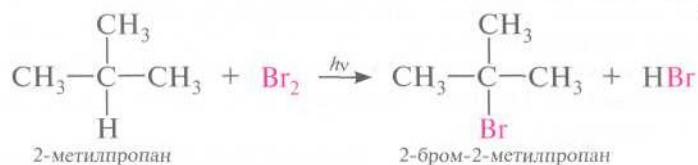
Ланцюговий процес припиняється лише після зникнення всіх вільних радикалів, що утворюються в ході реакції.

Обрив ланцюга. Унаслідок рекомбінації (димеризації) вільних радикалів відбувається обрив ланцюга:



Аналогічно проходить реакція бромовання метану, проте вона значно менш екзотермічна, ніж реакції флуорювання і хлорування.

Слід зазначити, що заміщення атома Гідрогену на атом галогену в алканах відбувається здебільшого *регіоселективно* (вибірково): у першу чергу заміщується атом Гідрогену при третинному атомі Карбону, потім — при вторинному і в останню чергу — при первинному. При бромованні 2-метилпропану утворюється продукт заміщення біля третинного атома Карбону:



Така послідовність заміщення зумовлена стійкістю вільних радикалів, що утворюються. Чим стійкіший вільний радикал, тим легше він утворюється. Оскільки третинні алкільні радикали стабільніші, ніж вторинні, а тим більше — за первинні (див. с. 123), реакційна здатність зв'язків С—Н при галогенуванні алканів збільшується в ряду: *первинний* < *вторинний* < *третинний атом Карбону*. Проте ця закономірність не завжди витримується. Регіоселективність галогенування залежить також від активності реагенту (атома галогену) і температури. Чим активніший реагент, тим нижча селективність реакції. Отже, в алканів реакція бромовання більш селективна, ніж хлорування. Регіоселективність галогенування алканів зростає при зниженні температури.

Радикальне йодування алканів ендотермічне і внаслідок низької реакційної активності I[•] проходить важко. Реакція оборотна, тому що йодоводень HI, який утворюється, відновлює алкілійодид.

Сульфохлорування. Під дією сульфур(IV) оксиду і хлору в умовах УФ-опромінювання алкани утворюють алкансульфонілхлориди (хлорангідриди алкансульфонових кислот).



Микола Миколайович СЕМЕНОВ
(1896—1986)

Радянський фізик і фізико-хімік. Закінчив Петроградський університет (1917). Відкрив (1927) новий тип хімічних процесів — розгалужені ланцюгові реакції, теорію яких уперше сформулював у 1930—1934 роках. Установив механізм ланцюгових реакцій. Виконав (1950—1960) цикл робіт у сфері гомогенного і гетерогенного каталізу.

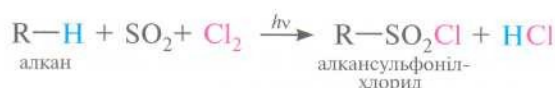
Лауреат Державної премії СРСР (1941, 1949), Нобелівської премії (1956, разом із С. Н. Хіншелвудом), Ленінської премії (1976).



Михайло Іванович КОНОВАЛОВ
(1858—1906)

Російський хімік-органік. Учень В. В. Марковникова. Закінчив Московський університет (1884). Професор Київського політехнічного університету з 1899 року, потім ректор (1902—1904).

Основні наукові праці присвячені вивченню дії нітратної кислоти на органічні сполуки. Вивчив нітруючу дію розведеної нітратної кислоти на аліфатичні (реакція Коновалова), аlicyclic і жирноароматичні вуглеводні. Своєю реакцією він, за словами М. Д. Зелінського, «оживив хімічних мерців», якими в той час вважали парафінові вуглеводні. Розробив методи одержання оксимів, альдегідів, кетонів та спиртів на основі нітросполук жирного ряду.



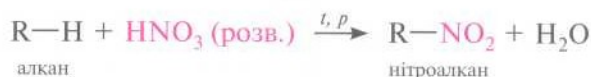
Як і у випадку галогенування, реакція сульфохлорування алканів проходить за ланцюговим радикальним механізмом (S_R):



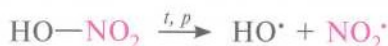
У результаті реакції утворюється суміш первинних і вторинних алкансульфонілхлоридів. Третинні сульфонілхлориди не утворюються, мабуть, унаслідок просторових перешкод.

Реакція сульфохлорування має важливе значення у виробництві синтетичних мийних засобів.

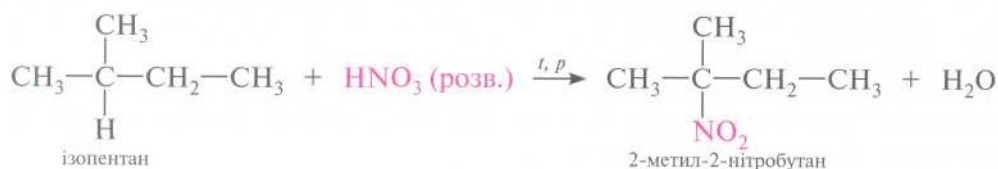
Нітрування. Рідкофазове нітрування алканів, назване *реакцією Коновалова* (1888), здійснюється з використанням розведеної нітратної кислоти (концентрація 10—20 %-ва) при температурі 110—140 °С, нормальному або підвищеному тиску:



Реакція перебігає за вільнорадикальним механізмом:



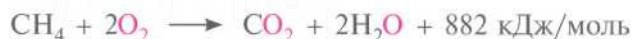
Нітрування алканів характеризується високою регіоселективністю:



Концентрована нітратна кислота в звичайних умовах не взаємодіє з алканами; при нагріванні вона діє головним чином як окисник.

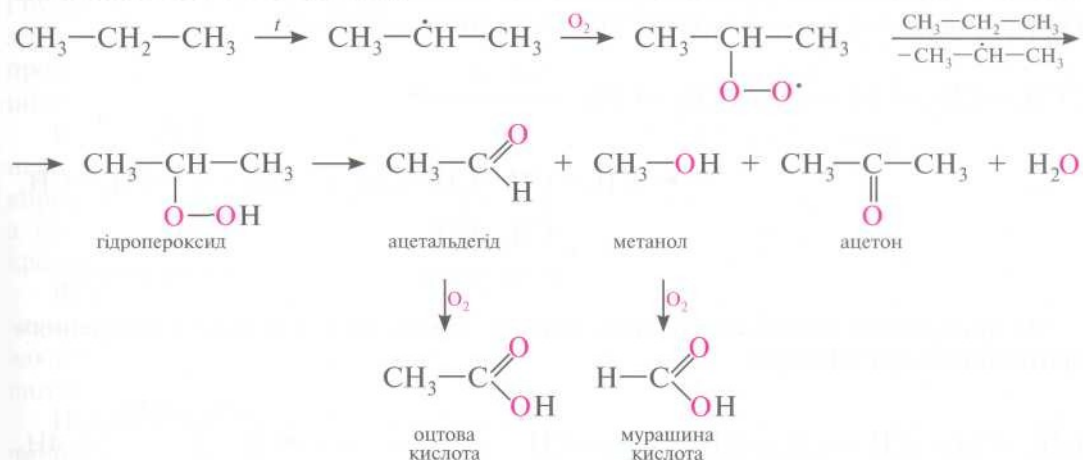
9.6.2. ОКИСНЕННЯ АЛКАНІВ

У надлишку кисню або на повітрі алкани згорають з утворенням карбон(IV) оксиду і води з виділенням великої кількості теплоти:



Окиснення алканів киснем повітря в присутності каталізатора (солей Мангану, Хрому, Плюмбуму тощо) при температурі 150–200°C приводить до утворення суміші продуктів, яка складається в основному з карбонових кислот з різною довжиною вуглецевого ланцюга, альдегідів, кетонів і спиртів. Реакція перебігає за радикальним механізмом і супроводжується розривом вуглець-вуглецевих зв'язків. Як проміжні продукти окиснення утворюються органічні гідроперокси.

Схема окиснення пропану:



Реакція окиснення використовується в промисловості для одержання метанолу, формальдегіду, ацетальдегіду та оцтової кислоти з пропану і бутану, а також вищих жирних кислот з алканів з довжиною ланцюга більше 25 атомів Карбону.

9.6.3. КРЕКІНГ АЛКАНІВ

Крекінг — процес термічного розщеплення алканів. Під дією високих температур алкани розкладаються з розривом зв'язків С—С і С—Н. Одночасно проходять процеси дегідрування, ізомеризації і циклізації. Початкова температура розпаду алканів залежить від їх будови і молекулярної маси: чим більша молекулярна маса вуглеводню, тим легше він розщеплюється при нагріванні. Розрізняють *термічний крекінг* і *каталітичний крекінг*. Термічний крекінг проводять при температурі 800°C і вище, каталітичний — при температурі 450–550°C в присутності алюмосилікатних каталізаторів (алюміній оксид Al_2O_3 на силікагелі SiO_2).

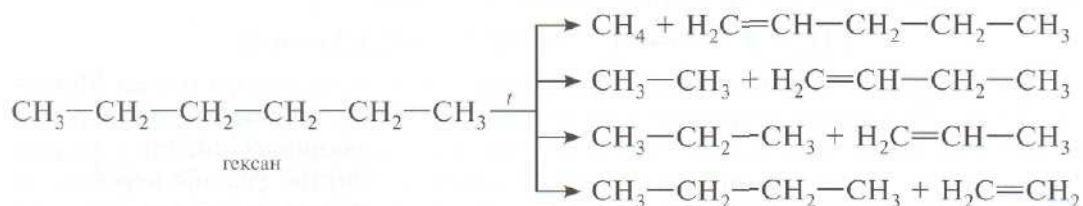
Найстійкіший до термічного розкладу метан. В інтервалі температур 1400–1500°C він піддається розпаду з утворенням ацетилену:



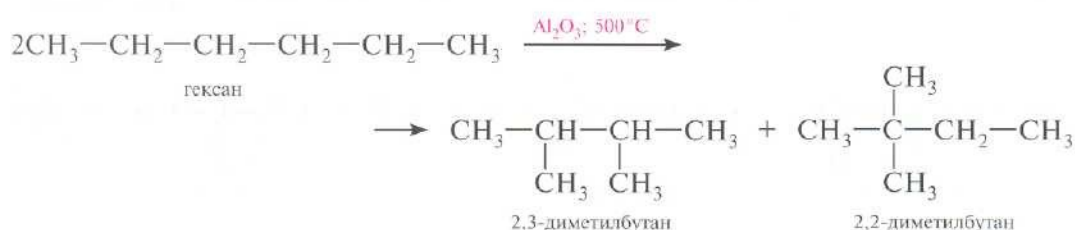
Етан розкладається при нижчих температурах:



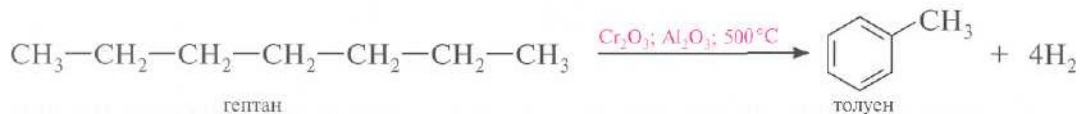
Вищі алкани в умовах термічного крекінгу розкладаються з утворенням складної суміші нижчих алканів і алкенів. Розрив вуглецевого ланцюга молекули може відбуватися в будь-якому положенні:



Термічний крекінг проходить за радикальним механізмом. При каталітичному крекінгу розщеплення вуглець-вуглецевого зв'язку супроводжується переважно ізомеризацією *n*-алканів в алкани з розгалуженим ланцюгом:



У присутності каталізатора вищі алкани здатні до циклізації з утворенням ароматичних вуглеводнів:



Каталітичний крекінг відбувається за іонним механізмом.

Крекінг-процес має важливе промислове значення і широко використовується для одержання високооктанових бензинів, ненасичених і ароматичних вуглеводнів.

9.7. ІДЕНТИФІКАЦІЯ АЛКАНІВ

Хімічні методи для ідентифікації алканів не застосовують. Алкани ідентифікують за фізичними константами (температурами кипіння і плавлення, показником заломлення, питомим обертянням для оптично активних речовин тощо) і спектральними характеристиками.

Алкани поглинають УФ-випромінювання в ділянці менше 200 нм, тому рідкі алкани використовують як розчинники для вимірювання електронних спектрів інших речовин. Для ІЧ-спектрів алканів характерні смуги поглинання в ділянці 3000—2850 см⁻¹, які відповідають валентним коливанням зв'язків С—Н, і в ділянці 1470—1370 см⁻¹, що характеризують деформаційні коливання зв'язків С—Н.

У ПМР-спектрах алканів різні за розташуванням протони мають близькі значення хімічних зсувів (0,5—2 млн⁻¹), що ускладнює інтерпретацію ПМР-спектрів.

За останній час досягнуто великі успіхи при ідентифікації алканів методом мас-спектрометрії.

9.8. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Метан CH_4 . Безбарвний газ (н. у.), який не має запаху, малорозчинний у воді. Метан є основною складовою частиною природного газу. Він широко використовується як промислове і побутове паливо, а також служить важливою сировиною для хімічної промисловості. З метану добувають ацетилен, метиловий спирт, формальдегід, хлороформ, тетрахлорометан, газів сажу та інші речовини.

Етан C_2H_6 , **пропан** C_3H_8 , **бутан** C_4H_{10} . Безбарвні гази (н. у.), без запаху. Пропан і бутан легко зріджуються, що дозволяє вживати їх у побуті як паливо (балонний зріджений газ). Ці алкани, подібно до метану, широко використовують у хімічній промисловості як сировину для виробництва етилену, пропілену, бутадієну та інших речовин, що мають важливе практичне значення.

Вазелінове масло. Безбарвна масляниста рідина, без запаху і смаку, практично нерозчинна у воді. За хімічною структурою — суміш алканів складу C_1 — C_{15} . Використовують у медицині як проносний засіб, у фармації — при виготовленні ліків, а також у парфюмерно-косметичній промисловості як компонент косметичних кремів і мазей.

Вазелін. Безбарвна або світло-жовтого кольору однорідна речовина, практично нерозчинна у воді. У хімічному відношенні становить суміш рідких і твердих алканів складу C_{12} — C_{25} . Вазелін широко застосовують у фармації як основу для виготовлення мазей.

Петролейний ефір. Суміш рідких насичених аліфатичних вуглеводнів, головним чином розгалуженої будови складу C_5 — C_6 . Одержують шляхом відгонки легких фракцій бензину. Використовують як розчинник смол, жирів, ефірних олій та інших неполярних речовин.

Парафін. Біла тверда дрібнокристалічна маса, без запаху і смаку, злегка жирна на дотик, нерозчинна у воді. Температура плавлення 45 — 65°C . Парафін складається із суміші твердих алканів складу C_{19} — C_{35} . Застосовують у фармації як основу для виготовлення мазей. У зв'язку з великою теплоємністю і низькою теплопровідністю парафін використовують у медицині для лікування теплом (парафінотерапія).

Озокерит (гірський віск). Тверда воскоподібна маса чорного кольору. Температура плавлення близько 80°C . Висока речовина нафтового походження. За хімічною структурою — це суміш вищих алканів і алкенів, смол і мінеральних масел. Як і парафін, озокерит застосовують у медицині для лікування теплом при невралгіях, невритах, плекситах та інших захворюваннях.

Глава 10

АЛКЕНИ

Аленами називають аліфатичні вуглеводні, які містять подвійний вуглець-вуглецевий зв'язок.

Загальна формула алкенів C_nH_{2n} .

Родоначальником гомологічного ряду алкенів є етилен (табл. 10.1), що обумовило ще одну їхню назву «*етиленові вуглеводні*». Збереглася також історично сформована назва «*олефіни*» (маслоутворюючі), оскільки нижчі гомологи цієї групи сполук при взаємодії з хлором або бромом утворюють маслянисті рідини.

Таблиця 10.1

Представники гомологічного ряду алкенів

Сполука	Назва за номенклатурою	
	систематичною	тривіальною
$H_2C=CH_2$	Етен	Етилен
$H_2C=CH-CH_3$	Пропен	Пропілен
$H_2C=CH-CH_2-CH_3$	1-Бутен	α -Бутілен
$CH_3-CH=CH-CH_3$	2-Бутен	β -Бутілен
$H_2C=C(CH_3)-CH_3$	2-Метилпропен	Ізобутілен
$H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_3$	1-Пентен	α -Амілен
$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$	2-Пентен	β -Амілен

10.1. НОМЕНКЛАТУРА

За правилами IUPAC назви алкенів утворюють від назв відповідних алканів, замінюючи суфікс *-ан* на *-ен* з указівкою положення подвійного зв'язку в ланцюзі атомів Карбону (див. табл. 10.1).



етен



пропен



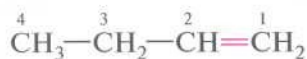
2-бутен

При складанні назв алкенів за замісничковою номенклатурою IUPAC користуються такими правилами:

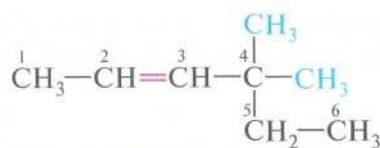
1. Вибирають найдовший вуглецевий ланцюг, що включає подвійний зв'язок (головний вуглецевий ланцюг).

2. Атоми Карбону головного ланцюга нумерують, починаючи з того кінця ланцюга, до якого ближче розташований подвійний зв'язок.

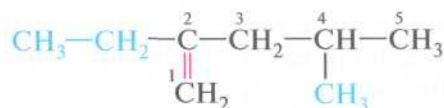
3. Складають назву алкену, перелічуючи спочатку за алфавітним порядком вуглеводневі замісники з указівкою їхнього положення в головному ланцюзі, потім називають вуглеводень, якому відповідає головний вуглецевий ланцюг. Перед назвою вуглеводню через дефіс ставлять цифру (*локант*), яка вказує положення подвійного зв'язку (номер першого з двох атомів Карбону, що утворюють подвійний зв'язок).



1-бутен



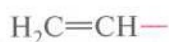
4,4-диметил-2-гексен



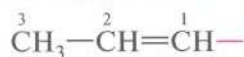
2-етил-4-метил-1-пентен

Для нижчих членів гомологічного ряду алкенів застосовують також тривіальні назви — *етилен*, *пропілен*, *бутилен* і так далі (див. табл. 10.1), причому назві першого представника — *етилен* — правилами IUPAC надається перевага над назвою *етен*.

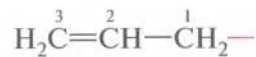
Назва одновалентних вуглеводневих радикалів, утворених з алкенів, складають шляхом додавання до назви алкена суфікса *-іл*:



етеніл

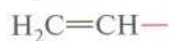


1-пропеніл

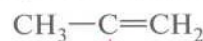


2-пропеніл

Деякі радикали мають також тривіальні назви:



вініл



ізопропеніл

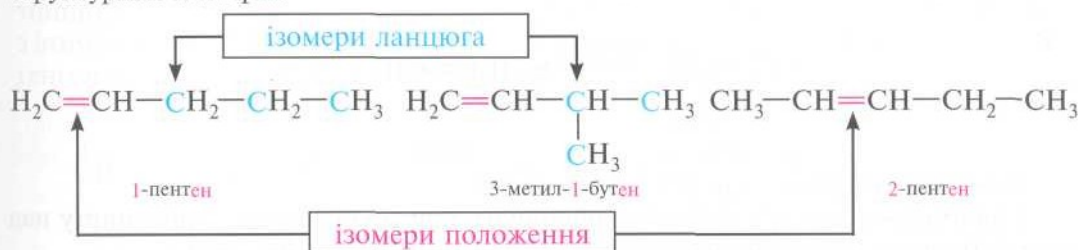


аліл

10.2. ІЗОМЕРІЯ

Для алкенів характерна структурна та геометрична ізомерія.

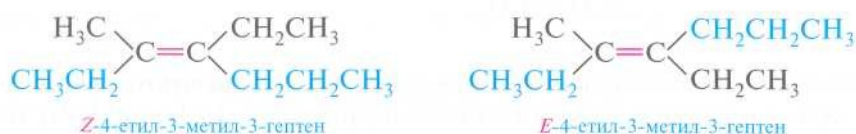
Структурна ізомерія алкенів зумовлена різною послідовністю зв'язування атомів Карбону в молекулі (*ізомерія ланцюга*) і різним положенням подвійного зв'язку при одному і тому ж вуглецевому скелеті (*ізомерія положення*). Такий вид ізомерії можливий, починаючи з бутену C_4H_8 , який може існувати у вигляді трьох структурних ізомерів:



Крім цього, у ряду алкенів має місце *геометрична*, або так звана *цис-транс-ізомерія*, що зумовлено різним розташуванням атомів або груп у просторі відносно площини подвійного зв'язку (див. с. 82). Так, 2-бутен може існувати у вигляді двох просторових ізомерів — *цис-* (два однакові замісники при атомах Карбону подвійного зв'язку розташовані з одного боку від площини π -зв'язку) і *транс-* (два однакові замісники розташовані з різних боків відносно площини π -зв'язку):



Якщо біля атомів Карбону, зв'язаних подвійним зв'язком, є три або чотири різні замісники, використовують *E,Z*-систему позначень конфігурації геометричних ізомерів (див. с. 83):



Як бачимо, 4-етил-3-метил-3-гептен може мати *Z-конфігурацію* (старші замісники при атомах Карбону з подвійним зв'язком розташовані по один бік відносно площини π -зв'язку) та *E-конфігурацію* (старші замісники розташовані по різні боки щодо площини π -зв'язку).

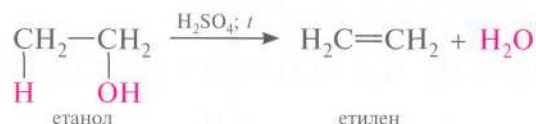
E,Z-Система більш універсальна і використовується для позначення геометричних ізомерів з різним набором замісників.

10.3. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

У невеликих кількостях алкени зустрічаються в деяких родовищах нафти і природного газу, звідки можуть виділятися в чистому вигляді. Як зазначалося раніше (див. розд. 9.6.3), алкени утворюються також при термічному крекінгу вищих алканів.

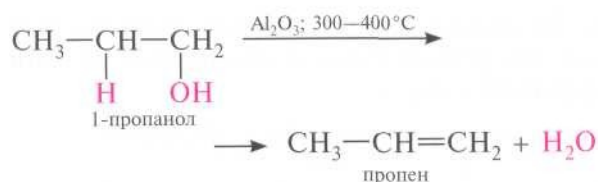
Більшість методів синтезу побудовані на елімінуванні (відщепленні) атомів або атомних груп від молекул алканів, галогеналканів і спиртів.

Дегідратація насичених спиртів. Насичені спирти при нагріванні із сильними мінеральними кислотами — сульфатною або фосфатною — відщеплюють молекулу води і утворюють відповідні алкени:



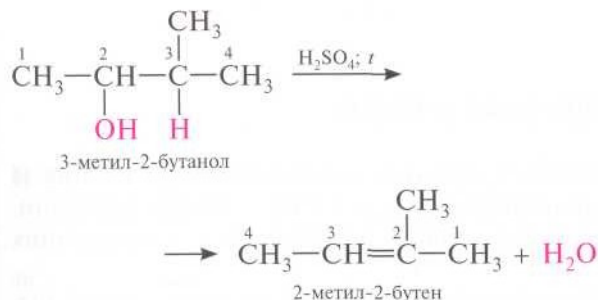
Механізм реакції наведений у розд. 22.1.5.

У промисловості дегідратацію здійснюють при пропусканні парів спирту над каталізатором — алюміній оксидом Al_2O_3 при температурі 300–400 °С:

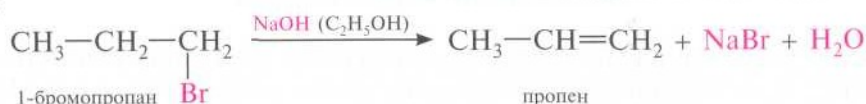


У цій реакції легше відщеплюють воду вторинні й особливо третинні спирти. При цьому, якщо атом Карбону зв'язаний з нерівноцінними між собою атомами Карбону, відщеплення води відбувається переважно таким чином, що разом з гідроксилом відщеплюється атом Гідрогену від менш гідрогенізованого сусіднього атома Карбону.

Ця закономірність, встановлена 1875 року російським хіміком-органіком Олександром Михайловичем Зайцевим, отримала назву «правило Зайцева» (див. с. 325):

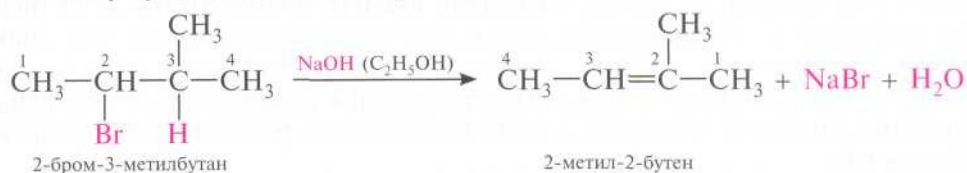


Дегідрогалогенування моногалогеналканів. При нагріванні моногалогеналканів зі спиртовим розчином натрій або калій гідроксиду відщепляється галогеноводень і утворюються алкени:



Механізм реакції наведений на с. 254.

Подібно до спиртів порядок відщеплення галогеноводню від вторинних і третинних галогеналканів визначається переважно правилом Зайцева, тобто разом з атомом галогену відщеплюється атом Гідрогену, який перебуває при менш гідрогенізованому сусідньому атомі Карбону:

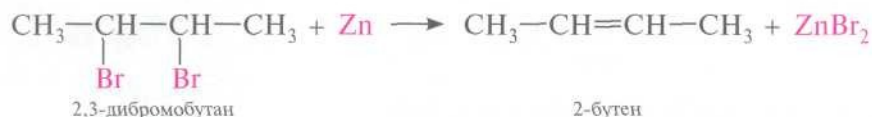


Олександр Михайлович ЗАЙЦЕВ
(1841—1910)

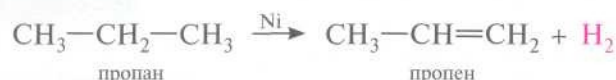
Російський хімік-органік. Член-кореспондент Петербурзької академії наук з 1885 року. Учень О. М. Бутлерова. Закінчив Казанський університет (1862). Удосконалював свою освіту в лабораторіях А. В. Г. Кольбе і Ш. А. Вюрца (1862—1865). З 1865 року працював у Казанському університеті. Наукові дослідження були спрямовані на розвиток органічного синтезу і теорії хімічної будови Бутлерова. Розробив (1870—1875) цинкорганічні методи синтезу різних класів спиртів («зайцевські спирти»). Сформулював (1875) правило (правило Зайцева). Разом з учнями виконав велику кількість робіт із синтезу та вивчення властивостей багатоатомних спиртів, органічних оксидів, ненасичених кислот, гідроксикислот тощо.

Створив школу хіміків.

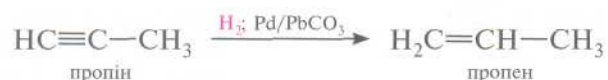
Дегалогенування дигалогеналканів. Дигалогеналкани з атомами галогену біля сусідніх атомів Карбону при дії цинку або магнію у водно-спиртовому розчині відщеплюють два атоми галогену, утворюючи алкени:



Дегідрування алканів (промисловий метод). При температурі 300—500°C в присутності каталізаторів (тонкоздрібнений нікель, хром(III) оксид Cr_2O_3 тощо) алкани відщеплюють водень, утворюючи алкени:



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



10.4. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Перші чотири представники гомологічного ряду алкенів подібно до алканів за нормальних умов — гази, далі йдуть рідини (C_5 — C_{17}), потім — тверді речовини.

Усі алкени практично нерозчинні у воді, добре розчиняються в органічних розчинниках.

Температури кипіння алкенів нерозгалуженої будови, як правило, вищі, ніж їх ізомерів з розгалуженим ланцюгом атомів Карбону. *цис*-Ізомери порівняно з *транс*-ізомерами мають звичайно більш високі температури кипіння і більш низькі температури плавлення.

10.5. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Головною структурною особливістю, що визначає реакційну здатність алкенів, є наявність у їх молекулі подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку. Атоми Карбону, сполучені подвійним зв'язком, знаходяться в стані sp^2 -гібридизації. Подвійний зв'язок (див. с. 44, 45) являє собою поєднання ковалентних σ - і π -зв'язків, з яких π -зв'язок слабший. Електронна густина π -зв'язку розміщена симетрично вище і нижче площини, в якій лежать σ -зв'язки sp^2 -гібридизованих атомів Карбону (рис. 10.1).

Завдяки такому розміщенню електрони π -зв'язку легше поляризуються порівняно з електронами σ -зв'язку. Унаслідок високої поляризованості та низької енергії утворення π -зв'язку алкени досить легко вступають у реакції приєднання, що проходять з розривом π -зв'язку. Здебільшого такі реакції перебігають за іонним механізмом і починаються з атаки електрофільним реагентом (електрофільною частинкою) електронів π -зв'язку, а тому їх називають *реакціями електрофільного приєднання* (A_E).

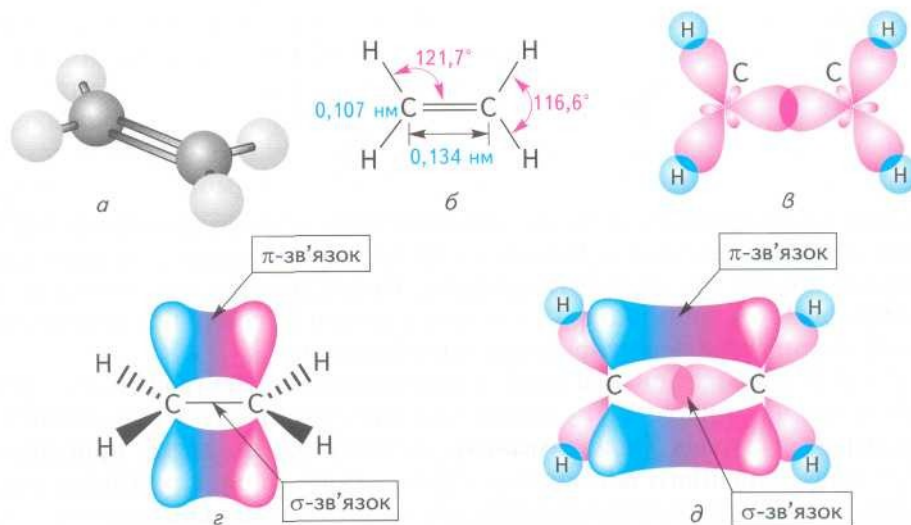
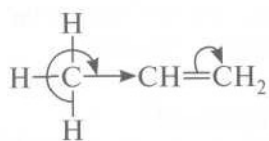


Рис. 10.1. Будова молекули етилену:

a — кулестрижнева модель; *b* — геометрія молекули; *c* — σ -зв'язок; *e* — π -зв'язок; *d* — атомно-орбітальна модель



Крім того, подвійний зв'язок впливає на реакційну здатність зв'язків C—H біля сусіднього з ним sp^3 -гібридизованого атома Карбону.

Завдяки гіперкон'югації (σ, π -кон'югації) атоми Гідрогену, розміщені біля α -атома Карбону відносно подвійного зв'язку, набувають рухливості і здатності вступати в реакції заміщення (S_R), які перебігають значно легше, ніж в алканів.

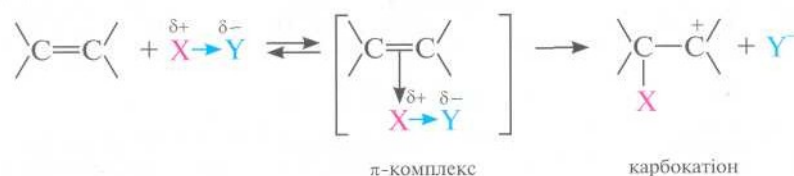
Для алкенів характерні також реакції окиснення, відновлення і полімеризації.

10.5.1. РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ПРИЄДНАННЯ (A_E)

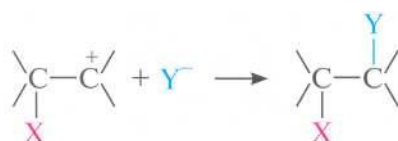
За рахунок наявності у своїй структурі π -зв'язку алкени виявляють нуклеофільні (електронодонорні) властивості і вступають у реакції з електрофільними реагентами, такими як галогени, галогеноводні, сульфатна кислота, вода в присутності мінеральних кислот тощо. Ці реакції проходять *за механізмом електрофільного приєднання* (A_E).

Механізм включає дві послідовні стадії:

Стадія I



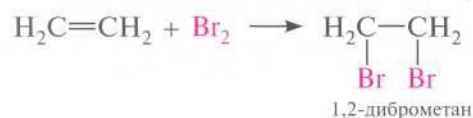
Стадія II



На стадії I електрофільна частинка або молекула електрофільного реагенту $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ унаслідок електростатичної взаємодії з електронною хмарою π -зв'язку утворює з молекулою алкену так званий π -комплекс. Потім виникає ковалентний зв'язок між електрофільною частинкою X^+ і одним з атомів Карбону подвійного зв'язку, при цьому π -комплекс перетворюється в карбокатион.

На стадії II карбокатион взаємодіє з вивільненою з електрофільного реагенту нуклеофільною частинкою Y^- і утворюється кінцевий продукт приєднання.

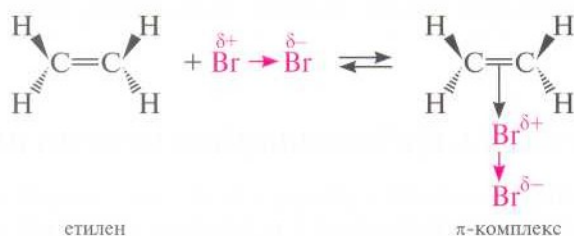
Приєднання галогенів (галогенування). Алкени досить легко приєднують за місцем розриву подвійного зв'язку хлор і бром, важче — йод. У результаті взаємодії утворюються дигалогенопохідні алканів, які містять атоми галогену біля суміжних атомів Карбону (*віцинальні дигалогенопохідні вуглеводнів*):



Численними дослідженнями встановлено, що механізм цієї реакції включає електрофільну атаку молекули галогену на π -електрони подвійного зв'язку.

Під дією π -електронної хмари подвійного зв'язку молекула галогену поляризується ($\text{Br}^{\delta+} \rightarrow \text{Br}^{\delta-}$) і стає здатною виступати як електрофільний реагент.

На стадії I реакції атом галогену, який несе частковий позитивний заряд, вступає у взаємодію з π -електронами подвійного зв'язку, унаслідок чого утворюється π -комплекс:

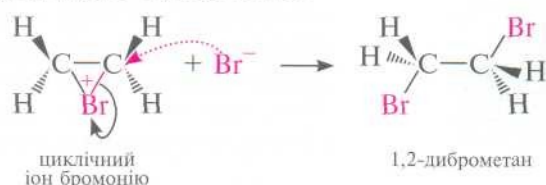


Потім у π -комплексі поступово відбувається гетероциклічний розрив зв'язку між атомами галогену з утворенням продукту приєднання, будова якого може бути показана рівновагою між іоном карбонію і циклічним іоном галогенонію:



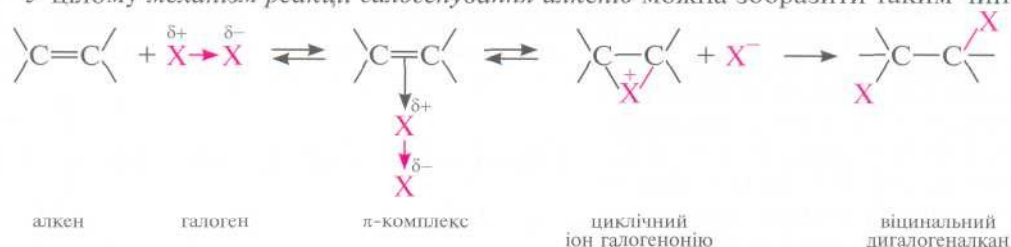
Стан рівноваги здебільшого зміщений убік циклічного іона галогенонію. Але якщо подвійний зв'язок алкену кон'югований з бензеновим ядром, здатним делокалізувати позитивний заряд, продукт приєднання існує переважно у вигляді іона карбонію.

На стадії II реакції циклічний іон галогенонію піддається атаці негативним іоном галогену по атому Карбону з боку, протилежного до вже наявного галогену, з утворенням продукту *транс*-приєднання:



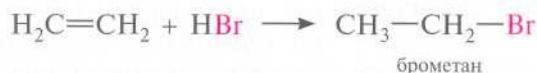
Отже, приєднання галогенів до алкенів відбувається, як правило, *стереоселективно*, тобто просторово вибірково.

У цілому *механізм реакції галогенування алкенів* можна зобразити таким чином:



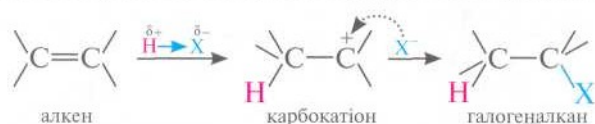
Ця реакція широко використовується у фармацевтичному аналізі для якісного і кількісного визначення сполук, що містять подвійний вуглець-вуглецевий зв'язок.

Приєднання галогеноводнів (гідрогалогенування). Алкени приєднують галогеноводні за місцем розриву подвійного зв'язку, утворюючи галогеналкани:



Реакція з HI, HBr, HF перебігає при кімнатній температурі, взаємодії з HCl потрібне нагрівання.

Приєднання галогеноводнів до алкенів, як і приєднання галогенів, відбувається за гетеролітичним електрофільним механізмом. Спочатку електронодефіцитний атом Гідрогену молекули галогеноводню ($\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{X}^{\delta-}$) атакує π -електрони подвійного зв'язку алкену з утворенням карбокатиона, який потім реагує з негативно зарядженим іоном галогену, утворюючи кінцевий продукт приєднання:



Реакційна здатність галогеноводнів з алкенами зростає в ряду:



Приєднання галогеноводнів до несиметричних алкенів проходить *регіоселективно*, тобто утворюється переважно один із двох можливих продуктів реакції.



Володимир Васильович
МАРКОВНИКОВ
(1837—1904)

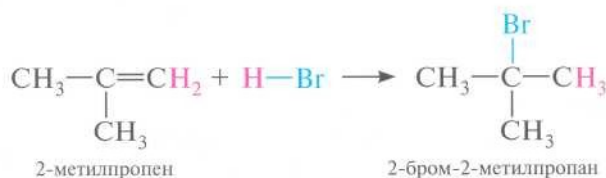
Російський хімік-органік. Закінчив Казанський університет (1860) і за поданням О. М. Бутлерова був залишений при університеті лаборантом. Працював (1865—1867) у лабораторіях А. І. Ф. В. Байера, Р. А. К. В. Ерленмейера й А. В. Г. Кольбе. Наукові дослідження присвячені теоретичній органічній хімії, синтезу і нафтохімії. Сформулював (1869) правило напрямку реакції заміщення, відщеплення, приєднання за подвійним зв'язком та ізомеризації залежно від хімічної будови (правило Марковникова). Відкрив (1883) новий клас органічних сполук — нафтени. Довів існування циклів, які містять від трьох до восьми атомів Карбону. Уперше вивчив перехід нафтенів до ароматичних вуглеводнів. Досліджував склад нафти, заклавши основи нафтохімії як науки.

Один із засновників Російського фізико-хімічного товариства (1868).

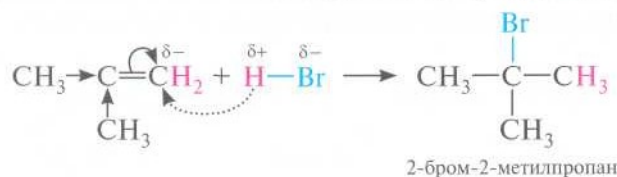
Так, у результаті приєднання HBr до пропену утворюється переважно 2-бромпропан, але не 1-бромпропан.

У 1869 році російський хімік Володимир Васильович Марковников установив *закономірність, що визначає напрям приєднання галогеноводнів і споріднених з ними сполук (сульфатної кислоти, води в присутності мінеральних кислот) за місцем розриву подвійного зв'язку алкенів, яка отримала назву «правило Марковникова»*. Суть цього правила можна сформулювати таким чином:

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

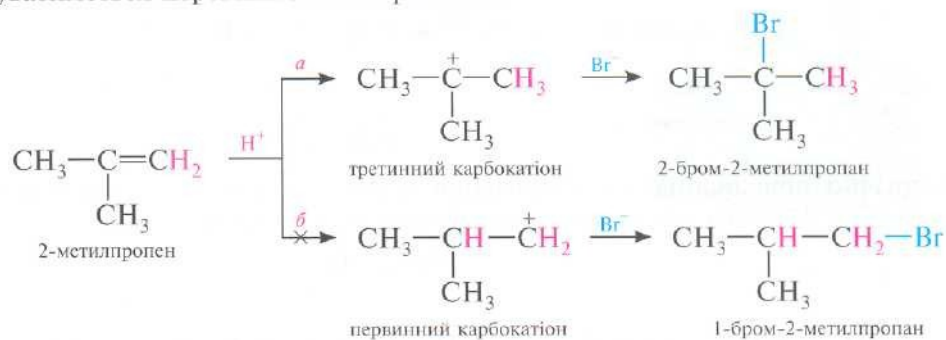


Такий напрям приєднання визначається поляризацією молекули несиметричного алкену в nereагуючому стані (*статичний фактор*) і відносною стійкістю карбокатионів, які утворюються на першій стадії реакції (*динамічний фактор*). Вплив статичного фактора полягає в тому, що в nereагуючій молекулі несиметричного алкену внаслідок +I-ефекту і σ, π -кон'югації з боку алкільних груп π -електронна густина подвійного зв'язку зміщена до більш гідрогенізованого ненасиченого атома Карбону. Це визначає найбільш імовірне місце приєднання протона:

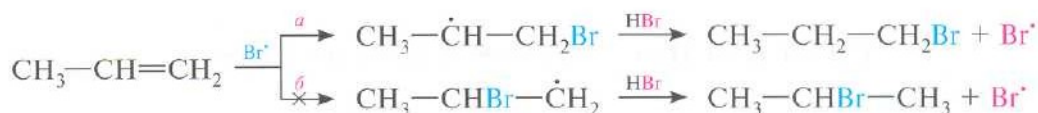


Вплив динамічного фактора зумовлений тим, що з двох можливих варіантів приєднання протона до несиметричного алкену переважно реалізується той, при якому як проміжний продукт приєднання утворюється стійкіший карбокатион. Більш стійкому карбокатиону відповідає перехідний стан з меншою енергією, а це

забезпечує вищу швидкість реакції. Делокалізація позитивного заряду, а отже, і стійкість карбокатиона зростають зі збільшенням кількості алкільних груп, тому третинні карбокатиони стійкіші за вторинні, а ті, у свою чергу, стійкіші за первинні (див. с. 118). Тому не важко помітити, що приєднання HBr до 2-метилпропену відбуватиметься переважно за напрямом a :



Слід зазначити, що правило Марковникова виконується не завжди. Так, у присутності пероксидів приєднання бромоводнів до несиметричних алкенів відбувається за вільнорадикальним механізмом з орієнтацією всупереч правилу Марковникова:

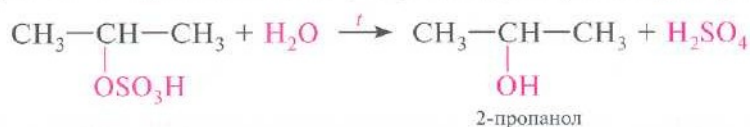


Радикал бромоводню, який виник на першій стадії реакції, приєднується за місцем розриву подвійного зв'язку алкену до більш гідрогенізованого атома Карбону (напряма a), тому що при цьому утворюється стійкіший радикал. Останній атакує нову молекулу HBr з утворенням кінцевого продукту приєднання.

Приєднання концентрованої сульфатної кислоти. Приєднання сульфатної кислоти до алкенів здійснюється за іонним електрофільним механізмом аналогічно приєднанню галогеноводнів. Реакція підпорядковується правилу Марковникова і приводить до утворення моноалкілсульфатів — кислих естерів сульфатної кислоти:

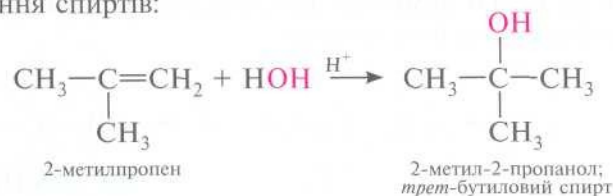


При нагріванні з водою моноалкілсульфати гідролізуються, утворюючи спирти:

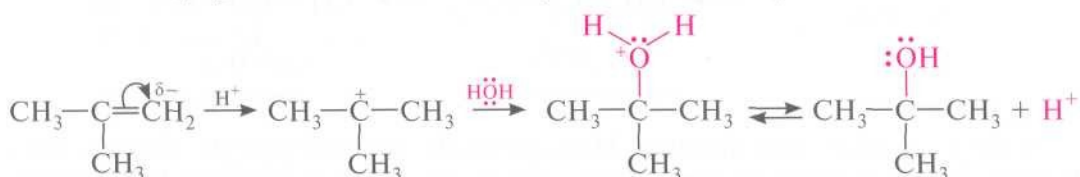


У промисловості реакція застосовується для виробництва етилового та ізопропілового спиртів.

Приєднання води (гідратація). У присутності мінеральних кислот — сульфатної, нітратної, перхлоратної та інших — алкени приєднують воду за місцем розриву подвійного зв'язку. Реакція проходить відповідно до правила Марковникова і приводить до утворення спиртів:

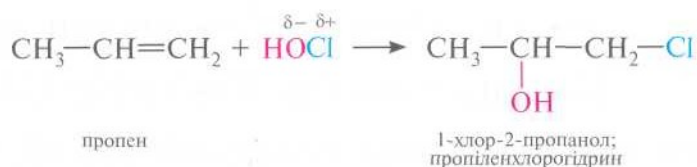


Аналогічно приєднанню галогеноводнів гідратація алкенів здійснюється за іонним електрофільним механізмом з первісною атакою протона:



Реакція використовується в промисловому синтезі спиртів.

Приєднання гіпогалогенових кислот (гіпогалогенування). Алкени приєднують за місцем розриву подвійного зв'язку гіпогалогенові кислоти (HOCl, HOBr, HOI) з утворенням галогеногідринів:



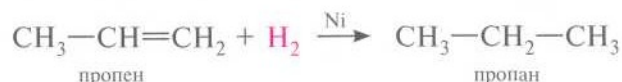
Приєднання відбувається за електрофільним механізмом і за правилом Марковникова, тобто позитивно заряджений іон галогену направляється до більш гідрогенізованого атома Карбону при подвійному зв'язку.

Гіпогалогенування проводять дією на алкен водного розчину галогену. Гіпогалогенова кислота в цих умовах утворюється за реакцією:



10.5.2. РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ ТА ОКИСНЕННЯ

Відновлення алкенів (гідрування). Алкени в присутності каталізаторів (тонкоздрібнені Pt, Pd або Ni) приєднують за місцем розриву подвійного зв'язку водень, утворюючи алкани:



Каталітичне гідрування в присутності паладію і платини здійснюється здебільшого вже при кімнатній температурі, використання нікелю потребує нагрівання. Ураховуючи велику вартість платини і паладію, відновлення алкенів у промис-

ловості зазвичай проводять у присутності тонкоздрібненого нікелю при температурі 150–300 °С.

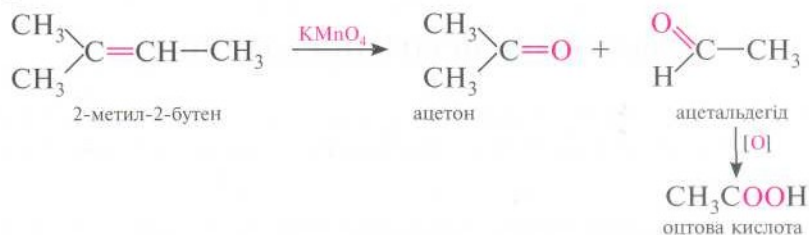
Окиснення алкенів. Алкени окиснюються досить легко. Напрямок окиснювання залежить від природи окисника та умов проведення реакції.

Окиснення калій перманганатом (реакція Вагнера). Розведений розчин калій перманганату в нейтральному або слабколужному середовищі окиснює алкени до двохатомних спиртів (гліколей). При цьому знебарвлюється рожево-фіолетовий колір розчину калій перманганату і випадає коричневий осад манган(IV) оксиду:

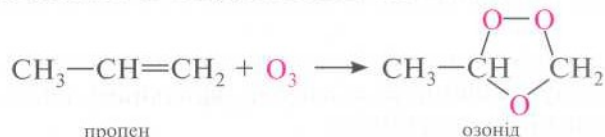


Ця реакція була відкрита 1888 року російським хіміком Єгором Єгоровичем Вагнером. *Реакція Вагнера використовується у фармацевтичному аналізі для виявлення подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку.*

Концентровані розчини калій перманганату окиснюють алкени з розривом подвійного зв'язку. Залежно від структури алкену як продукти окиснення утворюються кетони та альдегіди, причому останні окиснюються далі до карбонових кислот:



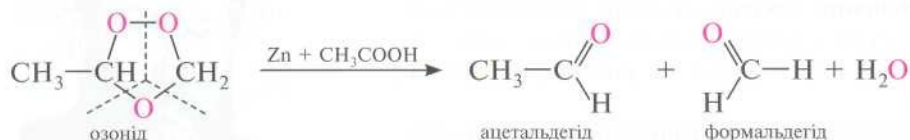
Озонування алкенів. Алкени легко окиснюються озonom. Реакція озонування перебігає за складним механізмом з утворенням продуктів приєднання озону за місцем розриву подвійного зв'язку, названих *озонідами*:



Єгор Єгорович ВАГНЕР
(1849–1903)

Російський хімік-органік. Закінчив Казанський університет (1874). Основні наукові дослідження присвячені органічному синтезу. Разом з О. М. Зайцевим відкрив (1875) реакцію одержання вторинних і третинних спиртів дією на карбонільні сполуки цинку та алкілгалогенідів. Уточнив (1885) правило О. Н. Попова (окиснення кетонів). Відкрив (1888) реакцію окиснення органічних сполук, які містять етиленовий зв'язок, дією 1%-вого розчину калій перманганату в лужному середовищі (реакція Вагнера). Установив будову і довів ненасичений характер ряду терпенів. Відкрив (1897) камфенове перегрупування першого роду (перегрупування Вагнера–Меєрвейна).

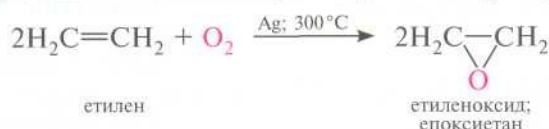
Багато озонідів вибухонебезпечні. При обробці цинком в оцтовій кислоті озоніди розкладаються, утворюючи карбонільні сполуки (2 моль альдегіду або 2 моль кетону, або ж 1 моль альдегіду та 1 моль кетону залежно від структури алкену):



Отримані карбонільні сполуки можуть бути ідентифіковані, що дозволяє *використовувати реакцію озонування для визначення положення подвійного зв'язку*.

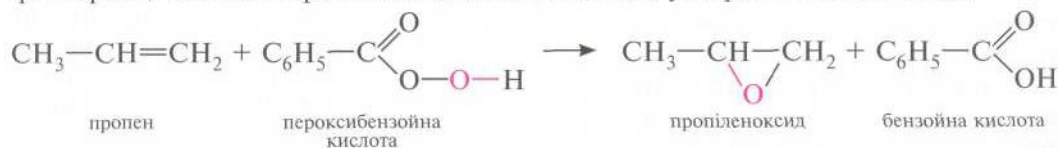
Оскільки озон реагує з алкенами кількісно (1 моль озону витрачається на 1 моль алкену), ця *реакція може також застосовуватися для встановлення числа подвійних вуглець-вуглецевих зв'язків у молекулі*.

Окиснення алкенів киснем і пероксикислотами. Кисень повітря в присутності срібного каталізатора окиснює алкени при нагріванні з утворенням епоксидів:



Реакція застосовується в промисловості для виробництва етиленоксиду (оксирану).

Аналогічно алкени окиснюються пероксикислотами (*реакція Прилежаєва*). Так, при обробці алкенів пероксисензойною кислотою утворюються епоксиди:



Реакція вивчена 1909 року російським хіміком-органіком М. О. Прилежаєвим.

10.5.3. ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ АЛКЕНІВ

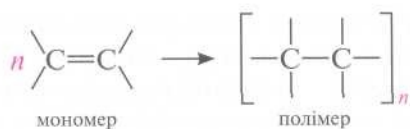
Полімеризацією називають процес сполучення одна з одною молекул низькомолекулярних речовин (мономерів) з утворенням високомолекулярних сполук (полімерів).

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

Полімер, що складається з однакових мономерів, називається *гомopolімером*, а полімер, до складу якого входять два і більше різних мономерів, — *кополімером*.

Реакцію, що веде до утворення кополімерів, називають *реакцією кополімеризації*.

Полімеризація алкенів — це послідовне сполучення молекул алкену одна з одною внаслідок розриву подвійного зв'язку. У загальному вигляді полімеризацію алкенів можна виразити такою схемою:



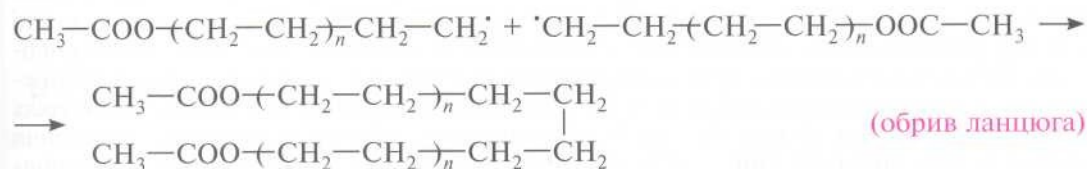
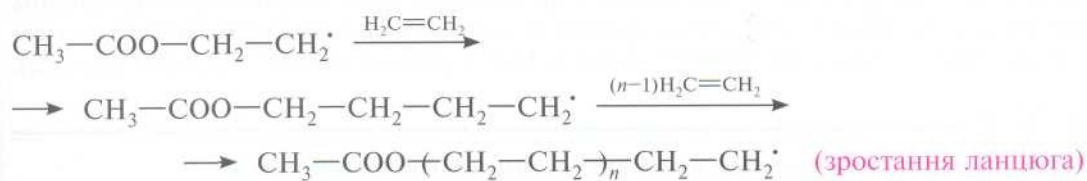
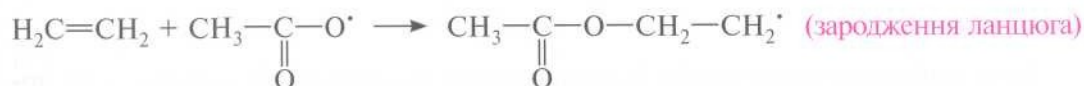
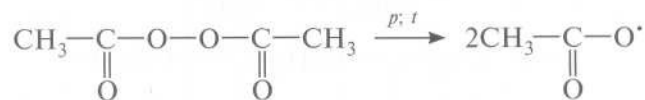
Число повторюваних мономерних ланок n називають *ступенем полімеризації*.

Залежно від ступеня полімеризації з одного і того ж мономера можна одержати речовини з різними властивостями. Процес полімеризації здійснюється в присутності каталізаторів (ініціаторів) і включає три основні стадії: зародження ланцюга (ініціювання), зростання ланцюга, обрив ланцюга.

Залежно від структури вихідного мономера, природи ініціатора й умов реакції (температури, тиску) полімеризація алкенів може відбуватися за радикальним та йонним (катіонним) механізмами. Особливим типом полімеризації є полімеризація в присутності металорганічних сполук, яка отримала назву «*координаційна полімеризація*».

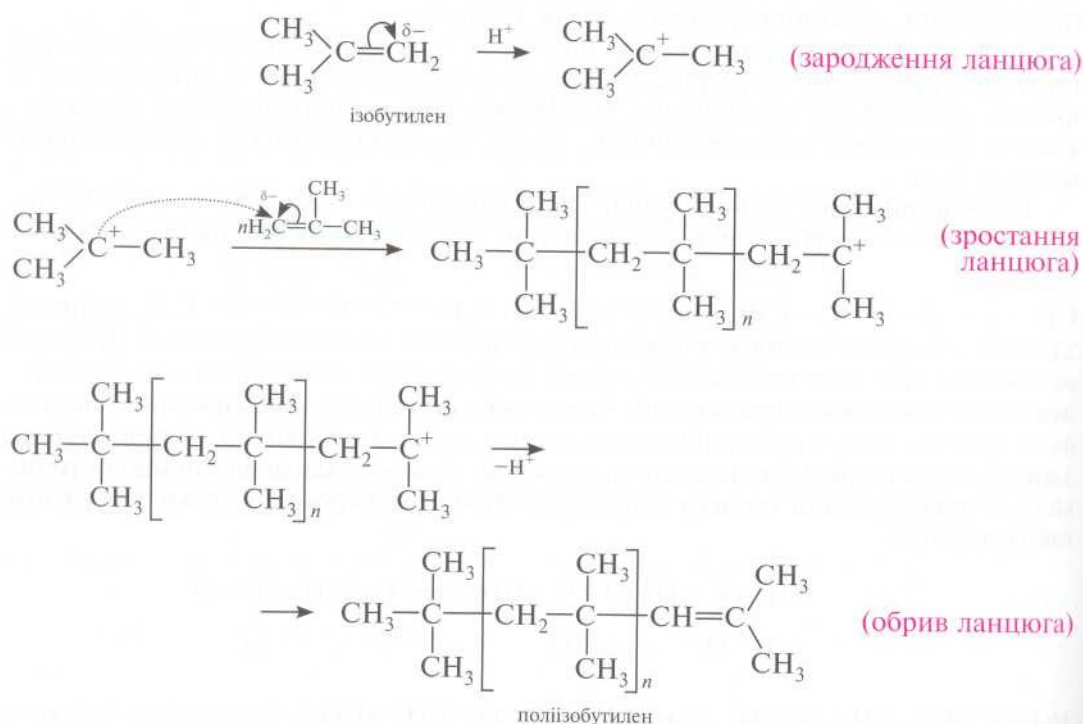
Вільнорадикальна полімеризація. За радикальним механізмом алкени полімеризуються в присутності пероксидних сполук, таких як ацетил пероксид

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-\text{CH}_3$, бензоїл пероксид $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ та інших, здатних при високому тиску і температурі розпадатися на вільні радикали. Ці вільні радикали потім приєднуються до алкену з утворенням нових радикалів. Далі відбувається послідовне приєднання інших молекул алкену. Активований ланцюг, який зростає, при радикальній полімеризації є вільним радикалом. Обрив ланцюга здійснюється найчастіше шляхом димеризації вільних радикалів. Механізм радикальної полімеризації етилену в присутності ацетил пероксиду можна зобразити такою схемою:



Таким способом у промисловості одержують поліетилен і поліпропілен високого тиску.

Катіонна полімеризація. Катіонна полімеризація алкенів ініціюється протонними кислотами або кислотами Льюїса (AlCl_3 , BF_3 тощо). Реакційним центром полімерного ланцюга, який зростає, є карбокатион. За іонним катіонним механізмом найлегше полімеризуються несиметрично побудовані алкени загальної формули $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$, з яких утворюються відносно стабільні проміжні карбокатиони. У промисловості цей метод застосовують для полімеризації ізобутилену:



Координаційна полімеризація. Координаційна полімеризація алкенів — це досить складний процес, що проходить у присутності комплексних металорганічних каталізаторів. Ці каталізатори відкриті німецьким хіміком Карлом Циглером і модифіковані італійським хіміком Джуліо Натта (*каталізатори Циглера—Натта*).



Синтетичні полімери і захист навколишнього середовища

Полімерні матеріали широко використовуються в сучасному житті. Загальний щорічний обсяг їхнього виробництва досягає десятків мільйонів тонн! Учені, створивши надміцні і стійкі полімери, тепер зіштовхнулися з глобальною екологічною проблемою їхньої утилізації. Тонни відпрацьованої тари, пакувального матеріалу, виготовлених на основі полімерів, не піддаються руйнуванню в природі. Цей факт пояснюється відсутністю в бактеріях і грибах відповідних ферментів, які б розщеплювали синтетичні полімери. Створення біорозкладних полімерів (див с. 471) на основі безвідходних і безпечних для навколишнього середовища технологій — одне з найважливіших завдань, поставлених сьогодні перед хімічною наукою.

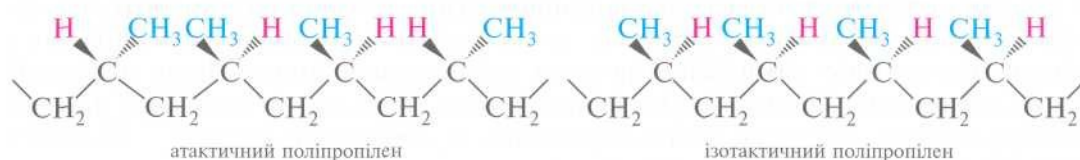
Найбільш розповсюджений з них комплекс триетилалюмінію з титан хлоридом $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_4$.

Механізм координаційної полімеризації досі точно не відомий, однак установлено, що утворення полімеру відбувається шляхом проникнення молекул алкену у зв'язок метал—Карбон полімерного ланцюга, який зростає.

Полімеризація алкенів у присутності каталізаторів Циглера—Натта дозволяє одержувати високомолекулярні полімери при відносно низьких тиску і температурі. Цей метод широко застосовують у промисловості для виробництва поліетилену і поліпропілену низького тиску.

Важлива особливість координаційної полімеризації — її стереохімічна спрямованість. При вільнорадикальній і катіонній полімеризації утворюється полімер нерегулярної будови, тобто з довільною стереохімічною конфігурацією. Такий полімер називають *атактичним*. Полімеризація алкенів з використанням каталізатора Циглера—Натта приводить до утворення стереорегулярного полімеру, що отримав назву «*ізотактичний*».

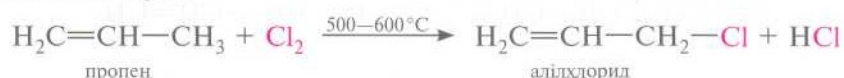
Просторова будова атактичного та ізотактичного поліпропіленів:



Ізотактичним полімерам порівняно з атактичними властива велика міцність і вищі температури плавлення.

10.5.4. АЛІЛЬНЕ ГАЛОГЕНУВАННЯ АЛКЕНІВ

При дії на алкени галогенуючих реагентів (Cl_2 , N-бромосукцинімід тощо) у присутності ініціаторів процесу утворення вільних радикалів (пероксиди, температура, УФ-опроміювання) відбувається не приєднання галогену за місцем розриву подвійного зв'язку, а вільнорадикальне заміщення на галоген атома Гідрогену, що знаходиться при атомі Карбону в α -положенні до подвійного зв'язку (*алільне положення*). Так, при температурі $500\text{--}600^\circ\text{C}$ пропен реагує з хлором, утворюючи алілхлорид:



Реакція використовується в промисловому синтезі гліцерину (див. с. 334).

Бромовання алкенів за алільним положенням найчастіше здійснюється дією N-бромосукциніміду в присутності пероксидів:



Алільне галогенування здійснюється за вільнорадикальним механізмом (див. с. 133) і включає стадію утворення алільного радикала. У результаті кон'югації

неспареного електрона з π -електронами подвійного зв'язку алільні радикали більш стійкі, ніж звичайні алкільні радикали:



Тому заміщення атома Гідрогену на атом галогену в алільному положенні алкенів відбувається легше, ніж в алканах.

10.6. ІДЕНТИФІКАЦІЯ АЛКЕНІВ

На відміну від алканів, алкени ідентифікують з використанням інструментальних та хімічних методів. Хімічні методи ґрунтуються на наявності в структурі алкенів реакційноздатного подвійного зв'язку. Зазвичай для доведення наявності подвійного зв'язку використовують реакцію взаємодії алкенів з розчином броду в хлороформі або тетрахлорометану (спостерігається знебарвлення розчинів броду) і реакцію окиснення розведеним розчином калій перманганату в нейтральному або лужному середовищі, так звана *проба Байєра* (спостерігається зникнення рожево-фіолетового забарвлення розчину калій перманганату). Проте ці реакції не є строго специфічними на подвійний зв'язок, тому для ідентифікації алкенів використовують комплекс даних, отриманих за допомогою хімічних і фізичних методів дослідження.

З фізичних методів широко застосовують ІЧ-, ПМР-спектроскопію і мас-спектрометрію. У ІЧ-спектрах алкенів присутня смуга поглинання в ділянці $1670\text{--}1640\text{ см}^{-1}$, зумовлена валентними коливаннями зв'язку $\text{C}=\text{C}$, і смуга в ділянці $3090\text{--}3010\text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням зв'язку $\text{C}_{sp^2}\text{--H}$. Крім того, у спектрі також присутні смуги деформаційних коливань зв'язків $\text{C}_{sp^2}\text{--H}$, що для *цис*-ізомеру виявляються на ділянці $720\text{--}650\text{ см}^{-1}$, *транс*-ізомеру — $980\text{--}960\text{ см}^{-1}$.

ПМР-спектри алкенів характеризуються наявністю сигналів алкенових протонів при $\delta = 4,5\text{--}6,0\text{ млн}^{-1}$.

Розпад алкенів при вимірюванні мас-спектрів — досить складний процес. Разом з тим найлегше відбувається алільне розщеплення молекулярного іона внаслідок утворення стабілізованого за рахунок полярного резонансу аліл-катиона:



10.7. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Етилен $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$. Безбарвний газ з дуже слабким запахом, малорозчинний у воді, горить яскравим коптячим полум'ям, з повітрям утворює вибухові суміші. У промисловості слугує сировиною для виробництва етанолу, етиленгліколю, ацетальдегіду, поліетилену тощо. Використовується як речовина, що сприяє дозріванню овочів і фруктів.

Пропілен $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$. Безбарвний газ зі слабким запахом. Широко вживається в промисловому органічному синтезі для одержання ізопропілового спирту, гліцерину, ацетону, поліпропілену та інших цінних органічних сполук.

Глава 11

АЛКАДІЄНИ

Алкадієнами називають алифатичні вуглеводні, що містять два подвійні вуглець-вуглець зв'язки.

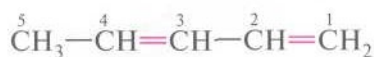
Загальна формула алкадієнів C_nH_{2n-2} .

Залежно від розташування подвійних зв'язків у молекулі розрізняють три основних типи алкадієнів:

- алкадієни з кумльованими подвійними зв'язками (подвійні зв'язки розташовані біля одного атома Карбону) >C=C=C< . Такі сполуки називають *аленами* (за тривіальною назвою найпростішого представника цього ряду — алена $H_2C=C=CH_2$);
- алкадієни з кон'югованими подвійними зв'язками (подвійні зв'язки розділені одним простим C—C-зв'язком) >C=C-C=C< ;
- алкадієни з ізольованими подвійними зв'язками (подвійні зв'язки розділені одним і більше sp^3 -гібридизованими атомами Карбону) $\text{>C=C-(C)}_n\text{-C=C<}$.

11.1. НОМЕНКЛАТУРА

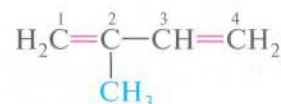
Назви алкадієнів за номенклатурою IUPAC утворюють аналогічно алкенам. Наявність двох подвійних зв'язків позначають суфіксом *-дієн* з указівкою положення кожного з них у головному вуглецевому ланцюзі:



1,3-пентадієн

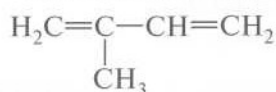


1,2-бутадієн

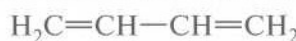


2-метил-1,3-бутадієн

Для деяких алкадієнів використовують тривіальні і раціональні назви:



ізопрен



дивініл



дивінілметан

11.2. БУДОВА АЛКАДІЄНІВ

У молекулі алкадієнів з кумльованою системою подвійних зв'язків атом Карбону, що утворює два подвійні зв'язки, знаходиться в стані sp -гібридизації, а сусідні з ним атоми Карбону — у sp^2 -гібридизації (рис. 11.1, а). Ці три атоми Карбону

розташовані в просторі лінійно, а π -зв'язки знаходяться у двох взаємно перпендикулярних площинах. Чотири замісники при вуглецевих атомах у sp^2 -гібридації теж розташовані у двох взаємно перпендикулярних площинах (рис. 11.1, б).

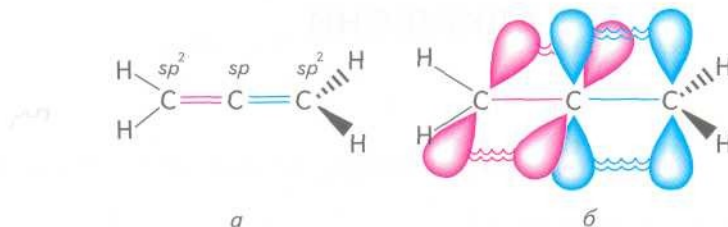
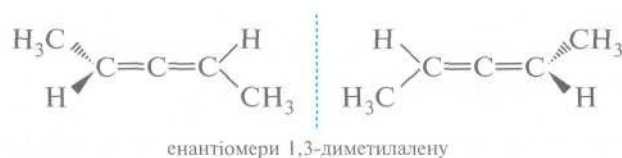


Рис. 11.1. Схема просторової будови аленів

Унаслідок такої просторової будови молекули аленів, в яких при кожному з атомів Карбону в sp^2 -гібридації знаходяться різні замісники, є хіральними, а отже, для них можлива оптична ізомерія:



Якщо подвійні зв'язки в молекулі розділені одним вуглець-вуглецевим σ -зв'язком (алкадієни з кон'югованими зв'язками), відбувається додаткове перекривання p -електронних хмар сусідніх π -зв'язків (π, π -кон'югація) і утворюється єдина π -електронна система, в якій π -електрони вже не належать окремим зв'язкам, а делокалізовані по всій системі (див. рис. 11.2).

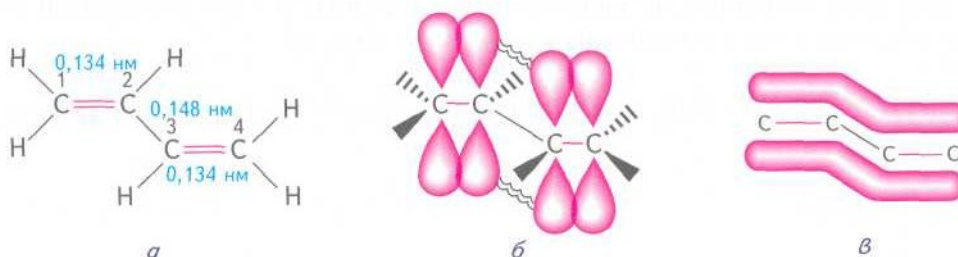
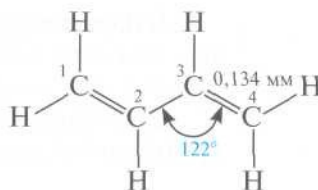


Рис. 11.2. Схематичне зображення кон'югованої системи 1,3-бутадієну:
а — геометрія молекули; б — перекривання p -АО; в — делокалізована π -МО

Перерозподіл електронної густини в молекулі приводить до укорочення σ -зв'язку, розташованого між етиленовими групами, і супроводжується виділенням енергії, що сприяє підвищенню стабільності системи. Цю енергію називають енергією резонансу. Так, у молекулі 1,3-бутадієну довжина зв'язку C-2—C-3 становить 0,148 нм, тоді як довжина зв'язку C—C в етані дорівнює 0,154 нм. Енергія резонансу 1,3-бутадієну складає приблизно 15 кДж/моль.

За допомогою методу електронографії встановлено, що алкадієни з кон'югованими зв'язками мають переважно *транс*-розташування подвійних зв'язків відносно одинарного):



Алкадієни з ізольованими подвійними зв'язками побудовані аналогічно алкенам.

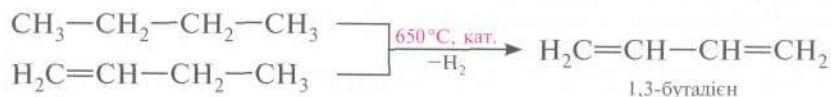
Особливості будови алкадієнів різних типів позначаються на їх реакційній здатності. Зокрема, алкадієни з кумльованими та ізольованими зв'язками за хімічними властивостями в багатьох випадках нагадують алкени. Вони легко вступають у численні реакції приєднання, тільки в них бере участь не один, а два подвійні зв'язки. Алкадієни з кон'югованими подвійними зв'язками виявляють специфічні хімічні властивості.

11.3. АЛКАДІЄНИ З КОН'ЮГОВАНИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ

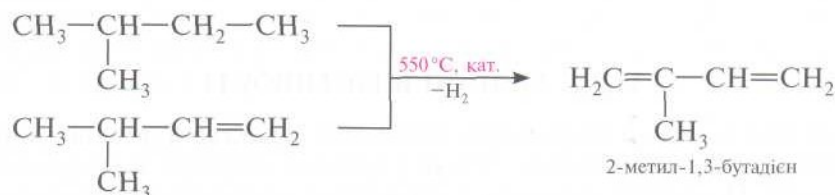
11.3.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Для добування алкадієнів з кон'югованими зв'язками найчастіше застосовують дегідування алканів і алкенів, дегідратацію діолів і ненасичених спиртів.

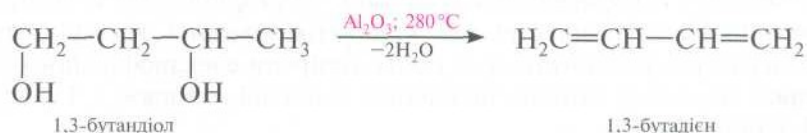
Каталітичне дегідування алканів і алкенів. Метод широко використовують у промисловості для одержання 1,3-бутадієну (дивінілу) і 2-метил-1,3-бутадієну (ізопрену). Реакція проходить у присутності змішаного алюмохромового каталізатора $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Для отримання 1,3-бутадієну дегідуванню піддають бутан-бутенову фракцію нафти:



Для одержання ізопрену проводять дегідування ізопентан-ізопентенової фракції нафти:



Дегідратація діолів (гліколів). У присутності мінеральних кислот або алюміній оксиду 1,3- і 1,4-діоли відщеплюють воду з утворенням кон'югованих алкадієнів:





Сергій Васильович ЛЕБЕДЄВ
(1874—1934)

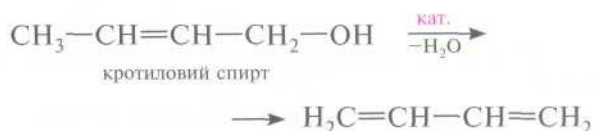
Радянський хімік. Закінчив Петербурзький університет (1900).

Основні наукові дослідження присвячені полімеризації, ізомеризації і гідрогенізації ненасичених сполук. Уперше (1910) одержав зразок синтетичного бутадієнового каучуку. Розробив (1926—1928) одностадійний промисловий спосіб одержання бутадієну з етилового спирту. Одержав (1928) синтетичний каучук полімеризацією бутадієну під дією металічного натрію. Розробив (1930) методи одержання гуми і гумотехнічних виробів.

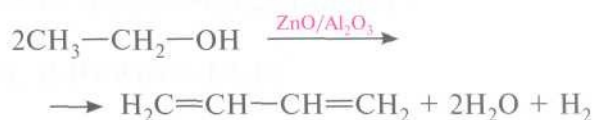
З 1932 року за способом Лебедева в СРСР почала створюватися вперше у світі промисловість синтетичного каучуку.

Дегідратація ненасичених спиртів. Спосіб має важливе промислове значення для добування 1,3-бутадієну та ізопрену.

1,3-Бутадієн одержують дегідратацією кротилового спирту:

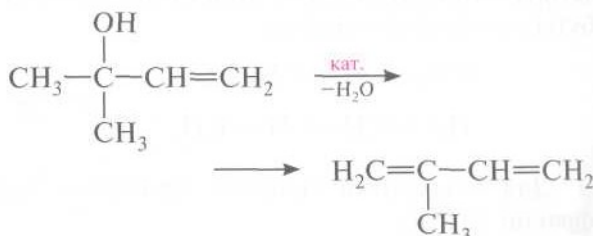


У 1928 році радянський хімік Сергій Васильович Лебедев розробив одностадійний спосіб одержання 1,3-бутадієну з етилового спирту шляхом каталітичного дегідратування і дегідратації на змішаному цинк-алюмінієвому каталізаторі:



Реакція проходить через стадію утворення кротилового спирту.

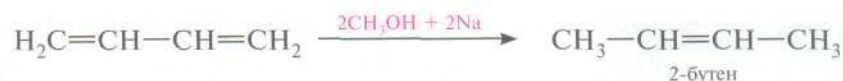
Ізопрен одержують дегідратацією ненасиченого спирту 2-метил-3-бутен-2-олу:



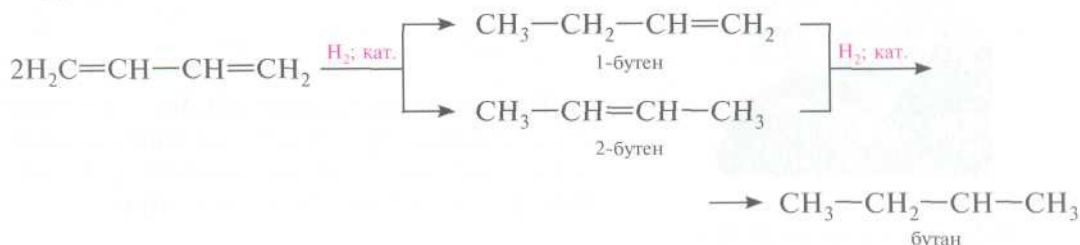
11.3.2. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Для алкадієнів з кон'югованими зв'язками характерні реакції приєднання і полімеризації, властиві алкенам. Однак *у хімічній поведінці 1,3-алкадієнів є і деякі особливості*. По-перше, порівняно з алкенами кон'юговані дієни виявляють вищу реакційну здатність. По-друге, у реакціях електрофільного приєднання найчастіше утворюються два продукти, з яких один є наслідком приєднання за місцем розриву подвійного зв'язку (*1,2-приєднання*), а другий — до кінців кон'югованої системи (*1,4-приєднання*). Співвідношення цих продуктів залежить від умов проведення реакції (температури, розчинника), а також природи електрофільного реагенту.

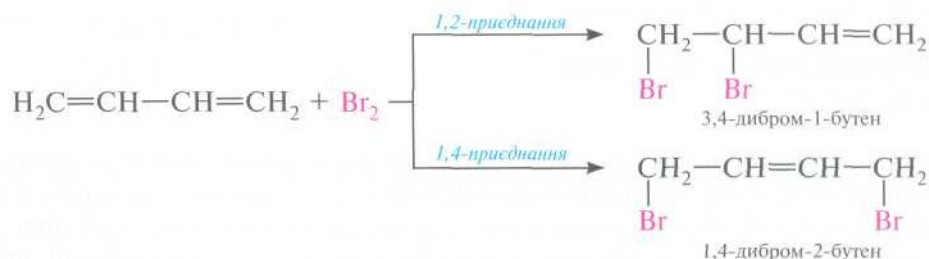
Гідратування. Водень у момент виділення зазвичай утворює з 1,3-алкадієнами продукти 1,4-приєднання:



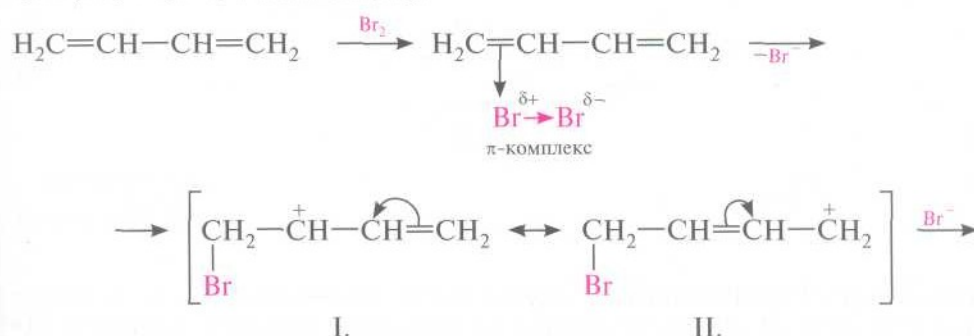
У присутності каталізаторів (Ni, Pt) 1,3-алкадієни приєднують водень у 1,2- і 1,4-положення з утворенням відповідних алкенів, які піддаються подальшому гідруванню до алканів:



Приєднання галогенів. Приєднання галогенів до кон'югованих дієнів приводить до утворення суміші продуктів 1,2- і 1,4-приєднання, склад якої залежить від природи галогену, структури дієнового вуглеводню та умов проведення реакції. Як правило, при підвищенні температури і переході від хлору до йоду зростає вихід продукту 1,4-приєднання. У процесі бромовання 1,3-бутадієну при температурі -80°C утворюється переважно продукт 1,2-приєднання, а при 40°C — продукт 1,4-приєднання:



Аналогічно алкенам приєднання галогенів до кон'югованих алкадієнів відбувається за іонним електрофільним механізмом. Особливість механізму полягає в тому, що *електрофільна частинка завжди атакує кінцевий атом Карбону кон'югованої системи, оскільки при цьому утворюється мезомерно стабілізований карбокатион алільного типу*, будову якого можна подати граничними структурами I і II. Подальша атака карбокатиона бромід-іоном приводить до утворення продуктів 1,2- (III) і 1,4-приєднання (IV).

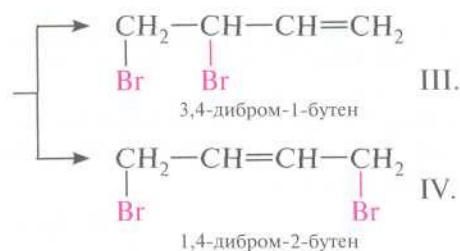




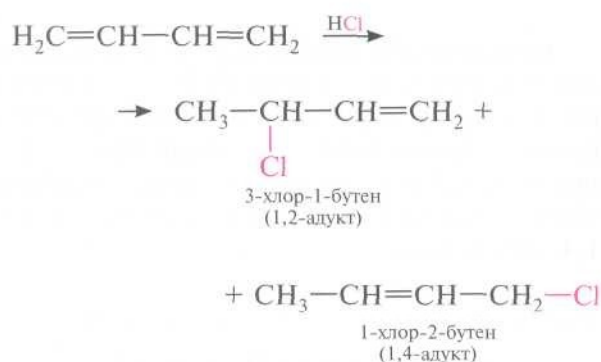
Отто Пауль Герман ДІЛЬС
(1876–1954)

Німецький хімік-органік. Закінчив Берлінський університет (1899). Основний науковий напрям — структурна органічна хімія. Разом з К. Альдером вивчав (1911) азодикарбоновий естер, а потім відкрили (1928) дієновий синтез. Проводив роботи зі встановлення будови холестеролу і холевої кислоти.

Лауреат Нобелівської премії (1950, разом з К. Альдером).

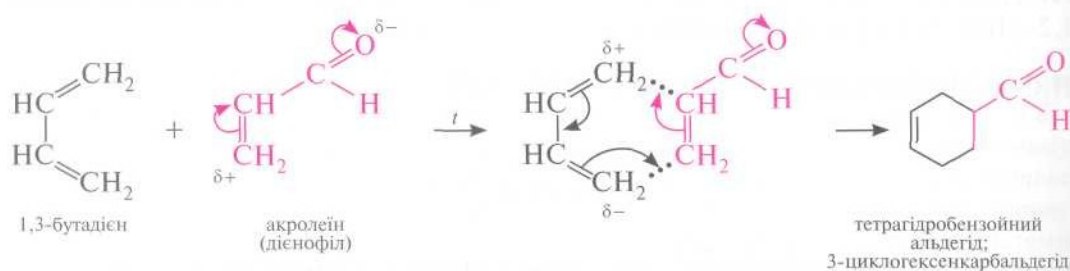


Приєднання галогеноводнів. Як і у випадку галогенування, приєднання до кон'югованих дієнів галогеноводнів відбувається з утворенням продуктів 1,2- і 1,4-приєднання:



Реакція Дільса—Альдера (дієновий синтез). Реакція Дільса—Альдера ґрунтується на взаємодії кон'югованих дієнів з *дієнофілами* — речовинами, які мають у своєму складі подвійний або потрійний вуглець-вуглецевий зв'язок. Особливо легко ця реакція перебігає з дієнофілами, що містять активований подвійний зв'язок, тобто коли подвійний зв'язок знаходиться в кон'югації з електроноакцепторною або електронодонорною групою ($-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{Hal}$, $-\text{OR}$ тощо).

У процесі реакції кон'юговані дієни приєднують дієнофіли в положення 1,4 з утворенням циклічних структур:



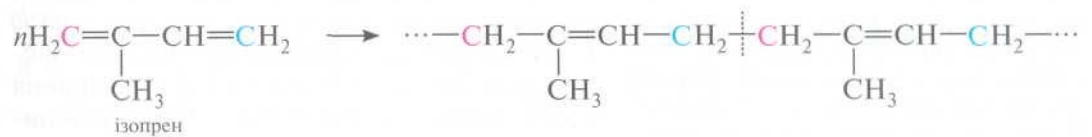
Реакція Дільса—Альдера перебігає за молекулярним механізмом, який характеризується синхронним процесом розриву та утворення зв'язків у реагентах. Ця

реакція належить до реакцій [4+2]-циклоприсєднання, оскільки в нїй беруть участь чотирьох- π -електронна система дієну і двох- π -електронна система дієнофілу. Реакція вперше була відкрита 1928 року німецькими хїміками Оттом Дільсом і Куртом Альдером. Дієновий синтез широко використовується для синтезу поліциклїчних сполук, у тому числі при синтезі біологічно активних сполук складної будови.

Полїмеризація. Важливою властивістю алкадієнів з кон'югованими зв'язками є їх схильність до полімеризації. Як ініціатори частіше застосовують органічні і неорганїчні пероксиди, металорганїчні сполуки, лужні метали. Утворення полімеру відбувається переважно за типом 1,4-присєднання:



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



Реакції полімеризації кон'югованих дієнів широко використовують у виробництві синтетичного каучуку.

11.3.3. НАТУРАЛЬНИЙ І СИНТЕТИЧНИЙ КАУЧУК

Натуральний (природний) каучук. Одержують з латексу (молочний сік) тропїчної рослини гевеї, яка росте переважно в Бразилїї. Молочний сік, що виділяється при підсочуванні дерев, містить 20–60% каучуку, який осаджують додаванням мурашиної або оцтової кислоти.

За хїмічною будовою натуральний каучук — це лінійний стереорегулярний полімер ізопрену (*полїізопрен*), який має *цис*-конфігурацію ізопренових ланок:



Молекулярна маса натурального каучуку становить у середньому 100 000–150 000.

У природі зустрічається також полїізопрен з *транс*-конфігурацією ізопренових ланок, який отримав назву «гутаперча»:



Курт АЛЬДЕР
(1902—1958)

Німецький хімік-органік. Основна сфера наукових досліджень — органічний синтез. Вивчав (1926) азодикарбонний естер під керівництвом Дільса. Ця робота привела до відкриття ними (1928) однієї з найважливіших реакцій органічної хімії — дієнового синтезу. Установив можливість здійснення реакції, зворотної дієновому синтезу (ретродієновий розпад). Відкрив ен-синтез.

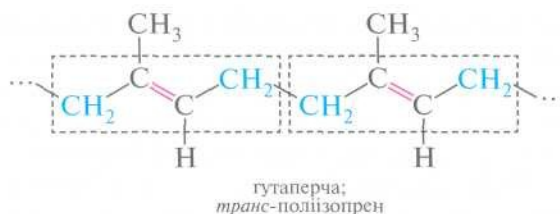
Лауреат Нобелівської премії (1950, разом з Дільсом).

Лауреат Нобелівської премії (1950, разом з Дільсом).
регулярний бутадієновий каучук з *цис*-конфігурацією мономерних ланок, який за властивостями не поступається натуральному:



Нині промисловість виробляє багато видів синтетичних каучуків з різними властивостями. Так, полімеризацією ізопрену в присутності комплексних каталізаторів Циглера—Натта одержують *ізопреновий каучук* стереорегулярної будови, полімеризацією 2-хлор-1,3-бутадієну (хлоропрену) $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ відповідно *хлоропреновий каучук*. Отримані також кополімери 1,3-бутадієну зі стиреном $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ (бутадієн-стиреновий каучук), з акрилонітрилом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ (бутадієн-нітрильний каучук) тощо.

Вулканізація каучуку. Для надання каучуку підвищеної міцності, еластичності, стійкості до змін температури і дії хімічних реагентів його піддають вулканізації. Процес вулканізації полягає в обробці каучуку сіркою при нагріванні. У результаті вулканізації відбувається поперечне зшивання лінійних молекул полімеру за рахунок утворення сульфідних містків. При цьому каучук перетворюється в еластичну масу, так звану *гуму*.



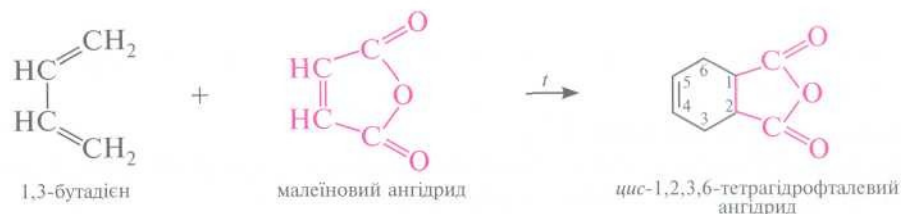
Гутаперча, на відміну від натурального каучуку, не еластична.

Синтетичний каучук. Велика потреба промисловості в каучуку і відсутність у багатьох країнах природної сировини зумовили розробку синтетичних способів його добування.

Уперше в промисловому масштабі синтетичний каучук одержано 1932 року в колишньому СРСР полімеризацією 1,3-бутадієну в присутності металічного натрію (*спосіб С. В. Лебедева*). Отриманий полімер містить приблизно 70% ланок 1,2-приєднання і 30% ланок 1,4-приєднання. Через невеликий вміст фрагментів 1,4-приєднання такий каучук поступається натуральному за своєю еластичністю. У наступні роки полімеризацією 1,3-бутадієну над металорганічними каталізаторами отриманий лінійний стерео-

11.3.4. ІДЕНТИФІКАЦІЯ КОН'ЮГОВАНИХ ДІЄНІВ

Аналогічно алкенам наявність подвійних зв'язків у кон'югованих дієнів може бути доведена звичайними реакціями на кратний зв'язок (реакцією з бромом і реакцією з калій перманганатом). Якщо проба на кратний зв'язок позитивна, то ідентифікацію 1,3-дієнів проводять за утворенням кристалічних продуктів приєднання в реакції дієнового синтезу з ангідридом малеїнової кислоти при нагріванні:



У ІЧ-спектрах кон'югованих дієнів, порівняно з алкенами, характерне зміщення смуги валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку в довгохвильову ділянку ($1600\text{--}1620\text{ см}^{-1}$) і збільшення її інтенсивності.

В УФ-спектрах кон'югованих дієнів спостерігається інтенсивне поглинання в ділянці $200\text{--}220\text{ см}^{-1}$.

ПМР-спектри дієнів не мають суттєвих відмінностей від спектрів алкенів.

11.3.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

1,3-Бутадієн (дивініл) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Безбарвний газ з характерним запахом, при 20°C існує переважно у вигляді *транс*-ізомеру. Добре розчиняється в етері і бензені, нерозчинний у воді. При температурі 420°C самозаймається. Використовується для виробництва синтетичних каучуків, пластиків, у синтезі аліциклічних сполук.

2-Метил-1,3-бутадієн (ізопрен) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$. Безбарвна рідина (т. кип. $34,1^\circ\text{C}$). Не розчиняється у воді, добре розчинний у більшості вуглеводневих розчинників. У високих концентраціях виявляє наркотичну дію, у малих — подразнює слизові оболонки дихальних шляхів і очей. Ізопрен — основа багатьох природних сполук, таких як натуральний каучук, терпени, стероїди. Широко використовується в промисловості для одержання ізопренового каучуку, пахучих речовин, ліків.

Глава 12

АЛКІНИ

Алкінами називають аліфатичні вуглеводні, які містять потрійний вуглець-вуглецевий зв'язок.

Загальна формула алкінів C_nH_{2n-2} .

Найпростішим представником цього ряду сполук є ацетилен C_2H_2 , тому часто алкіни називають *ацетиленовими вуглеводнями*.

Ацетилен відкрив Е. Деві (1836). Уперше його синтезував М. Бергто з вугілля і водню (1862).

Таблиця 12.1

Представники гомологічного ряду алкінів

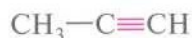
Сполука	Назва за номенклатурою	
	систематичною	раціональною
$HC\equiv CH$	Етин	Ацетилен
$HC\equiv C-CH_3$	Пропін	Метилацетилен
$HC\equiv C-CH_2-CH_3$	1-Бутин	Етилацетилен
$CH_3-C\equiv C-CH_3$	2-Бутин	Диметилацетилен
$HC\equiv C-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_3$	3-Метил-1-бутин	Ізопропілацетилен

12.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

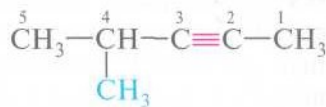
За номенклатурою IUPAC назви алкінів утворюють від назв відповідних алканів, замінюючи суфікс *-ан* на *-ин* (*-ін*) з указівкою положення потрійного зв'язку в ланцюзі атомів Карбону (див. табл. 12.1). Нумерацію головного вуглецевого ланцюга починають з того кінця, до якого ближче розміщений потрійний зв'язок:



етин



пропін



4-метил-2-пентин

Поряд з номенклатурою IUPAC для найпростіших вуглеводнів часто застосовують раціональні назви. Відповідно до раціональної номенклатури, ацетиленові вуглеводні розглядають як похідні ацетилену, у молекулі якого атоми Гідрогену заміщені на вуглеводневі радикали:



метилацетилен



етилацетилен



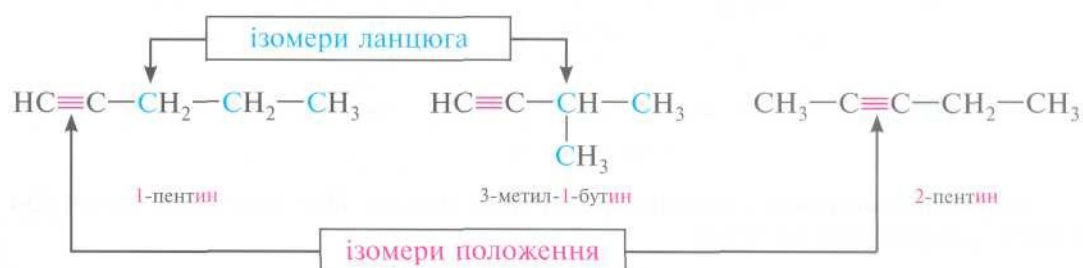
диметилацетилен

Для першого представника гомологічного ряду алкінів збереглася тривіальна назва «ацетилен».

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



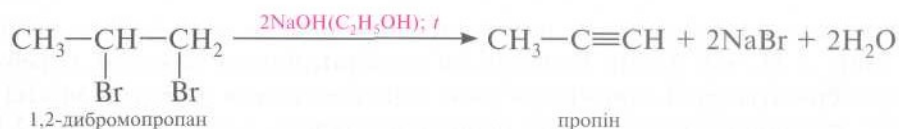
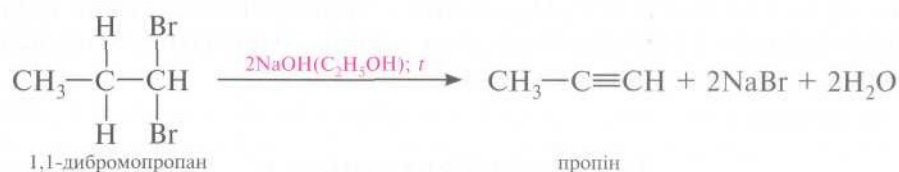
Для алкінів характерна *структурна ізомерія*, зумовлена різною структурою вуглецевого ланцюга (*ізомерія ланцюга*) і різним положенням потрійного зв'язку (*ізомерія положення*):



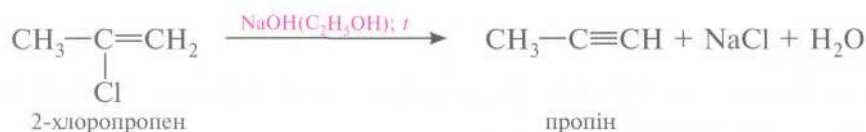
12.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Алкіни найчастіше одержують дегідрогалогенуванням дигалогенозаміщених алканів і алкілюванням ацетилену. Для добування ацетилену існує низка специфічних способів.

Дегідрогалогенування дигалогеналканів і галогеналкенів. Гемінальні дигалогенозаміщені алканів (атоми галогену розташовані біля одного атома Карбону) і віцинальні дигалогеналкани (атоми галогену розташовані біля двох сусідніх атомів Карбону) у присутності спиртового розчину натрій або калій гідроксиду при нагріванні відщеплюють галогеноводень з утворенням алкінів:



За аналогічних умов алкіни утворюють також і галогеналкени, які містять атом галогену при атомі Карбону з подвійним зв'язком:



Алкілювання ацетилену. Алкілюванням називають процес уведення алкільної групи в молекулу органічної сполуки. Цей спосіб дозволяє одержати з ацетилену його гомологи. Для цього спочатку дією на ацетилен натрій амідом NaNH_2 у рідкому амоніаку або алкілмагнійгалогенідами (реактивами Гриньяра) в етері отримують натрій ацетиленід або алкінілмагнійгалогенід відповідно, які потім обробляють галогеналканом:



Добування ацетилену з метану (промисловий метод). При нагріванні метану до 1500°C утворюється ацетилен:



Добування ацетилену з кальцій карбїду (промисловий метод). При взаємодії кальцій карбїду з водою утворюється ацетилен:



Цим способом одержують основну кількість ацетилену, використовуваного для зварювальних робіт.

12.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За фізичними властивостями три перших представники гомологічного ряду алкінів за нормальних умов являють собою гази, далі ідуть рідини (C_5-C_{15}), а починаючи з вуглеводню складу $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$, алкіни — тверді речовини. Зміни температур плавлення і кипіння в гомологічному ряду алкінів підпорядковуються основним закономірностям, характерним для алканів і алкенів.

12.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Хімічні властивості алкінів зумовлені наявністю в їх структурі потрійного зв'язку (див. с. 44, 45). Атоми Карбону, зв'язані потрійним зв'язком, перебувають у стані *sp*-гібридизації. Потрійний зв'язок — це поєднання одного σ -зв'язку і двох π -зв'язків, розташованих у взаємно перпендикулярних площинах (рис. 12.1).

Отже, для алкінів, як і для сполук з подвійними зв'язками, характерні реакції електрофільного приєднання за рахунок розриву π -зв'язків. Ці реакції перебігають зазвичай у дві стадії. Після приєднання однієї молекули реагенту алкін

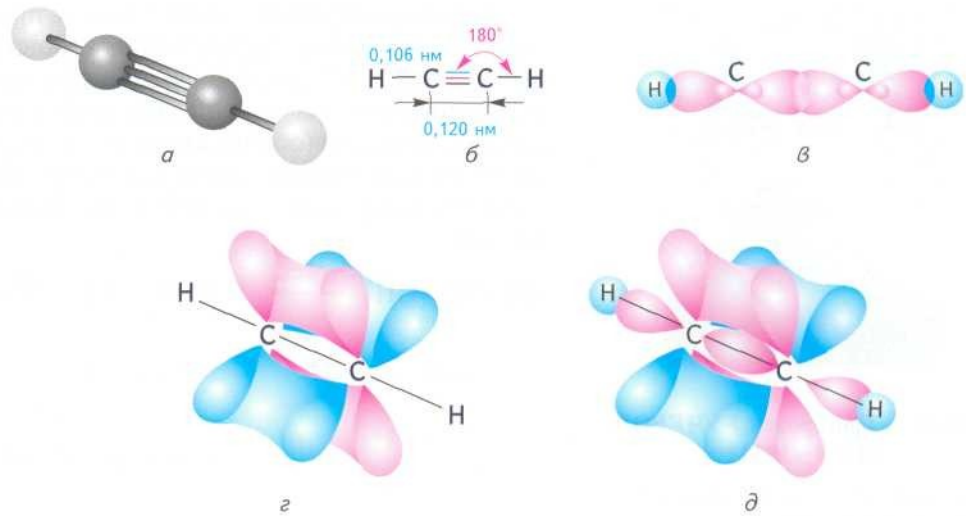


Рис. 12.1. Будова молекули ацетилену:

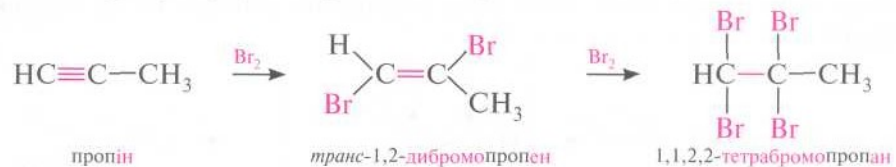
a — кулестрижнева модель; *b* — геометрія молекули; *в* — σ -зв'язки; *г* — π -зв'язки; *д* — атомно-орбітальна модель

перетворюється в заміщений алкен, який може приєднувати за місцем розриву π -зв'язку другу молекулу реагенту. Проте внаслідок більшої електронегативності sp -гібридизованого атома Карбону порівняно з атомом Карбону в sp^2 -гібридизації π -зв'язки алкінів важче вступають у хімічну взаємодію з електрофільними реагентами, ніж π -зв'язок алкенів. Тому алкіни порівняно з алкенами дещо менш активні в реакціях електрофільного приєднання. Крім того, завдяки високій електронегативності атома Карбону в sp -гібридизації алкіни з кінцевим потрійним зв'язком $R-C\equiv C-H$ виявляють слабку CH -кислотність і здатні замінювати атом Гідрогену на метали та інші групи. Нарешті, аналогічно алкенам алкіни вступають також у реакції окиснення, відновлення і полімеризації.

12.4.1. РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ПРИЄДНАННЯ (A_E)

Найважливішими реакціями електрофільного приєднання в ряду алкінів є галогенування і гідрогалогенування.

Галогенування. Алкіни досить легко приєднують за місцем розриву потрійного зв'язку Хлор і Бром. У реакцію може вступати одна або дві молекули галогену. Унаслідок приєднання однієї молекули галогену утворюється переважно *транс*-дигалогеналкен. Приєднання другої молекули галогену відбувається важче. При цьому утворюється тетразаміщений алкан і спостерігається знебарвлення характерного кольору броду (*якісна реакція на кратний зв'язок*).



Механізм реакції аналогічний галогенуванню алкенів (див. с. 146).



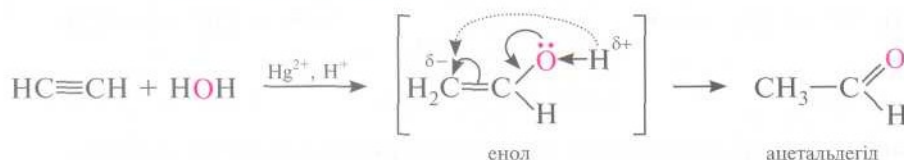
Михайло Григорович КУЧЕРОВ
(1850—1911)

Російський хімік-органік. Основні наукові праці присвячені розвитку органічного синтезу. Здійснив синтез (1873) дифенілу і його похідних. Досліджував (1875) умови перетворення бромистого вінілу в ацетилен. Відкрив (1881) реакцію каталітичної гідратації ацетиленових вуглеводнів з утворенням карбоніловмісних сполук. Реакція перетворення ацетилену в оцтовий альдегід у присутності солей Меркурію (реакція Кучерова) покладена в основу промислового добування оцтового альдегіду та оцтової кислоти.

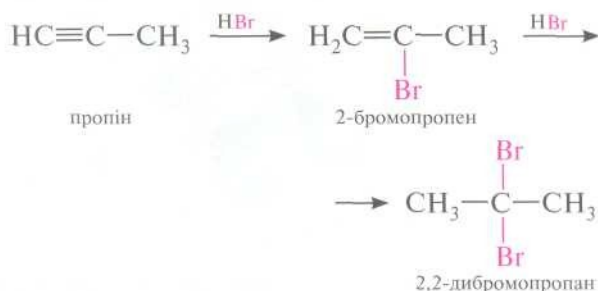
Російським фізико-хімічним товариством була заснована (1915) премія імені М. Г. Кучерова для молодих хіміків-дослідників.

Гідратація (реакція Кучерова). Алкіни в присутності каталізатора — солей Меркурію(II) — взаємодіють з водою. Приєднання відбувається за правилом Марковникова. У результаті гідратації ацетилену утворюється ацетальдегід, а його гомологи утворюють кетони. Реакція гідратації алкінів відкрита 1881 року російським хіміком М. Г. Кучеровим.

Гідратація алкінів проходить через стадію утворення енолів — гідроксипохідних вуглеводнів, які містять гідроксильну групу при атомі Карбону з подвійним зв'язком (див. с. 340). Такі сполуки нестійкі. У процесі утворення вони ізомеризуються в більш стабільні карбонільні сполуки — альдегіди або кетони. Ця закономірність була встановлена 1877 року російським хіміком О. П. Ельтековим і отримала назву «*правило Ельтекова*»:



Гідрогалогенування. Алкіни можуть приєднувати одну або дві молекули галогеноводню (HCl, HBr) з утворенням відповідно моногалогенозаміщених алкенів або гемінальних дигалогеналканів (обидва атоми галогену знаходяться при одному атомі Карбону). Приєднання відбувається за правилом Марковникова:

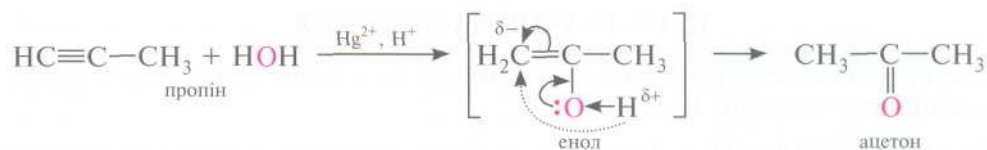


За механізмом реакція аналогічна гідрогалогенуванню алкенів.

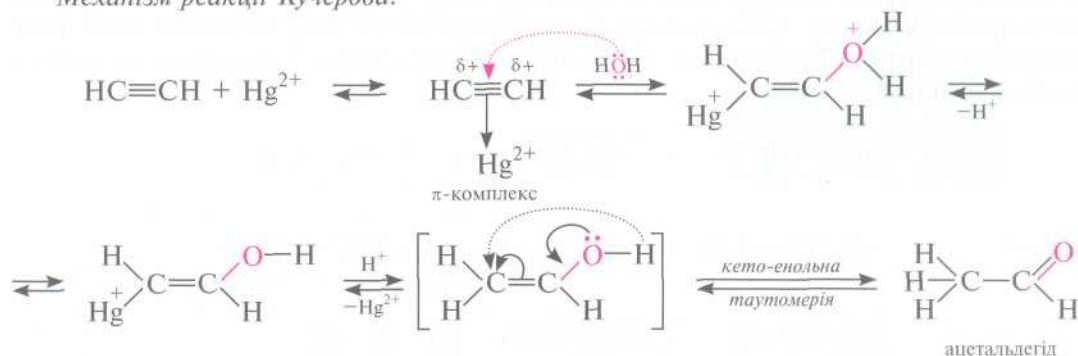
12.4.2. РЕАКЦІЇ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ПРИЄДНАННЯ (A_N)

Алкіни на відміну від алкенів вступають у реакції нуклеофільного приєднання (A_N). Здатність алкінів взаємодіяти з нуклеофільними реагентами пояснюється підвищеною електронегативністю *sp*-гібридизованого атома Карбону.

Нуклеофільним приєднанням (A_N) називають реакції приєднання, в яких атакуючою частинкою є нуклеофіл (див. с. 114, 246).



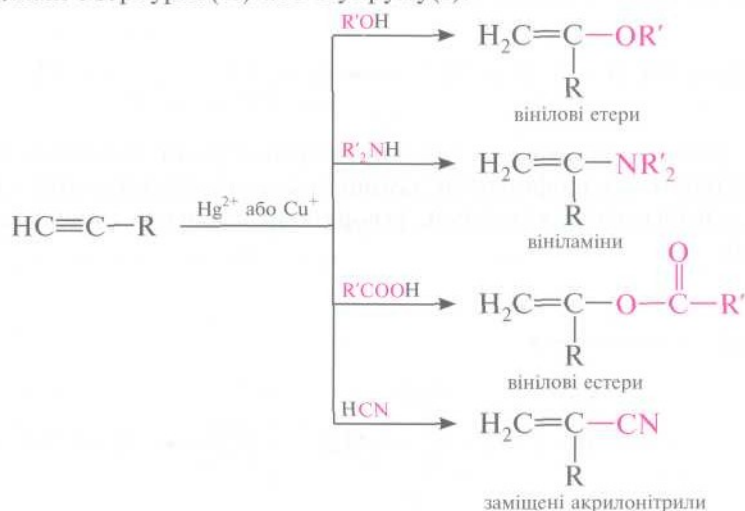
Механізм реакції Кучерова:



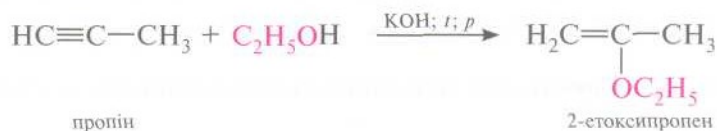
Спочатку потрібний зв'язок активується внаслідок утворення π-комплексу з іонами Hg^{2+} , а потім відбувається нуклеофільне приєднання молекули води.

Реакцію Кучерова широко використовують у промисловості для добування ацетальдегіду з ацетилену.

Вінілювання. Реакції приєднання за місцем розриву потрібного зв'язку алкінів, що приводять до утворення сполук загальної формули $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{X}$, називають реакціями вінілювання. Вінілювання алкінів відбувається за механізмом A_N і каталізується солями Меркурію(II) або Купруму(I).



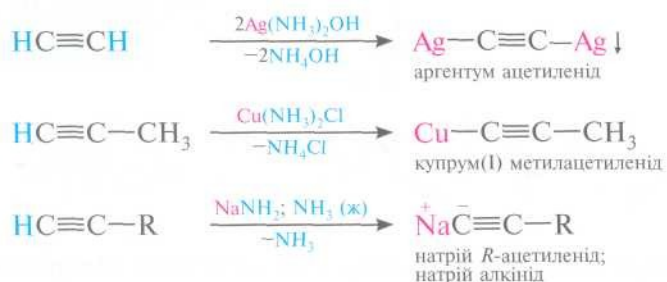
Вінілювання алкінів спиртами в присутності твердого калій гідроксиду вивчено 1887 року російським хіміком О. Є. Фаворським (реакція Фаворського).



12.4.3. РЕАКЦІЇ ЗАМІЩЕННЯ

Реакції заміщення характерні для ацетилену та алкінів з кінцевим (термінальним) потрійним зв'язком $R-C\equiv CH$.

Утворення ацетиленідів. Ацетилен та його гомологи з кінцевим потрійним зв'язком реагують з натрій амідом $NaNH_2$ у рідкому амоніаку, амоніачному розчині аргентум оксиду Ag_2O і купрум (I) хлориду $CuCl$. У результаті взаємодії атом Гідрогену метинової групи $\equiv C-H$ заміщується на метал і утворюються солі — ацетиленіди (алкініди).



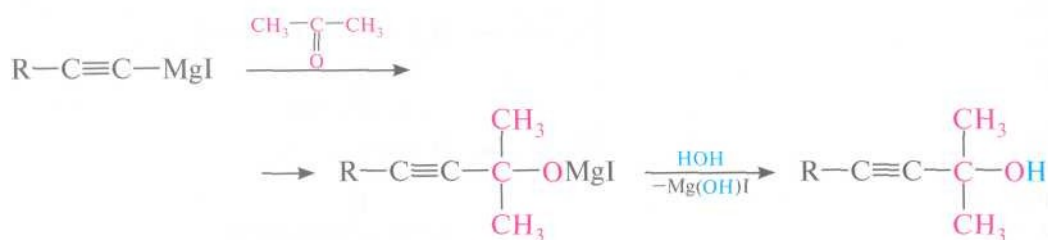
Алкініди аргентуму являють собою осади білого кольору, а купруму(I) — червоно-бурого.

Реакції термінальних алкінів з розчинами амоніакатів аргентуму і купруму(I) є якісними на кінцевий потрійний зв'язок.

Аналогічно перебігає реакція з магнійорганічними сполуками (реактиви Гріньяра):



Металічні похідні алкінів — високореакційноздатні сполуки. Вони легко вступають у реакцію нуклеофільного заміщення з галогеналканами (див. с. 168), взаємодіють з альдегідами і кетонами, утворюючи продукти приєднання по карбонільній групі:

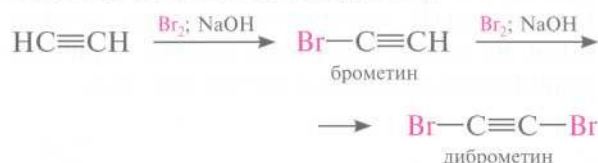


При дії хлоридної кислоти ацетиленіди розкладаються з виділенням вихідного алкіну:



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

Заміщення атомів Гідрогену біля *sp*-гібризованого атома Карбону в ряду алкінів галогенами. Галогенування ацетилену та його термінальних гомологів здійснюють при дії галогенів у лужному середовищі:



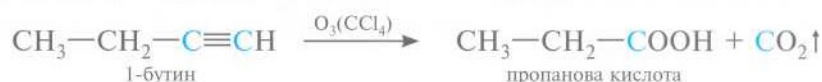
Олександр Павлович ЕЛЬТЕКОВ
(1846—1894)

12.4.4. РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ І ВІДНОВЛЕННЯ

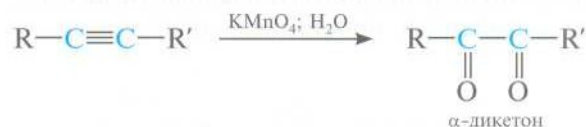
Окиснення алкінів. Алкіни, подібно до алкенів, легко окиснюються. Як окисники використовують калій перманганат у нейтральному і лужному середовищах, озон, рутеній(VIII) оксид RuO_4 , селен(IV) оксид SeO_2 і под. При окиснюванні калій перманганатом у лужному середовищі або озоном відбувається розщеплення молекули алкінів за місцем розриву потрійного зв'язку й утворюються карбонові кислоти:



Алкіни з кінцевим потрійним зв'язком при окиснюванні в цих умовах утворюють карбонову кислоту і карбон(IV) оксид:



Під дією калій перманганату в нейтральному середовищі, рутеній(VIII) або селен(IV) оксиду алкіни окиснюються до α -дикетонів:



Відновлення алкінів. Алкіни в присутності каталізаторів Pd, Pt або Ni відновлюються з утворенням алканів. Процес гідратування здійснюється ступінчасто:



Російський хімік-органік. Закінчив Харківський університет (1868). Основні наукові праці присвячені дослідженню перетворень вуглеводнів і оксигеновмісних похідних — спиртів, етерів. Відкрив (1877) правило, відповідно до якого гідроксилохідні вуглеводнів, що містять гідроксильну групу при подвійному вуглець-вуглецевому зв'язку, необоротно перетворюються в ізомерні насичені альдегіди і кетони (правило Ельтекова). Розробив метод визначення будови ненасичених вуглеводнів. Відкрив (1878) реакцію одержання альдегідів і кетонів у результаті нагрівання відповідних α - та β -дибромалканів з водою в присутності плюмбум оксиду (останню стадію називають перегрупуванням Ельтекова).



Олексій Євграфович ФАВОРСЬКИЙ
(1860—1945)

Російський хімік-органік. Закінчив Петербурзький університет (1882).

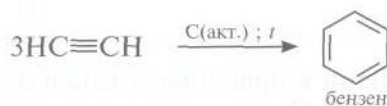
Один із засновників хімії ацетиленових вуглеводнів. Сформулював закономірності перебігу процесів ізомеризації залежно від будови реагентів і умов реакції (правило Фаворського). Відкрив (1905) реакцію одержання третинних ацетиленових спиртів конденсацією ацетиленових вуглеводнів з карбонільними сполуками (реакція Фаворського). Розробив спосіб синтезу діоксану, уперше ним отриманого та описаного (1906). Першим запропонував синтез α -карбінолів ацетиленового ряду на основі кетонів, а також етерів і естерів на основі ацетилену і спиртів.

Творець наукової школи хіміків-органіків, лауреат Державної премії СРСР (1941).

Реакція має важливе промислове значення, тому що вінілацетилен використовують як проміжний продукт при виробництві синтетичних каучуків.

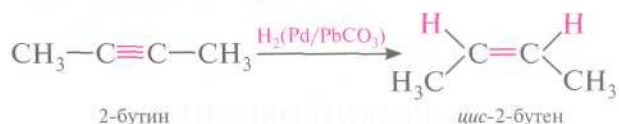
Ацетилен та його гомологи піддаються *циклотримеризації*.

При нагріванні ацетилену в присутності активованого вугілля утворюється бензен.

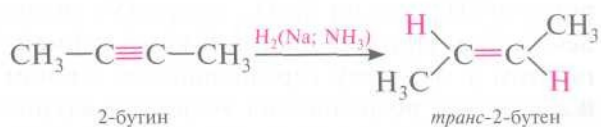


Алкіни при нагріванні в присутності комплексних нікельорганічних каталізаторів $\text{Ni}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ піддаються циклотримеризації з утворенням бензену і його заміщених:

Алкен, що утворюється як проміжний продукт, не вдається виділити у вільному стані внаслідок швидкого перетворення в алкан. Проте при використанні паладію як каталізатора, частково дезактивованого солями Плюмбуму(II), процес відновлення зупиняється на стадії утворення алкену, причому водень приєднується в *цис*-положення:



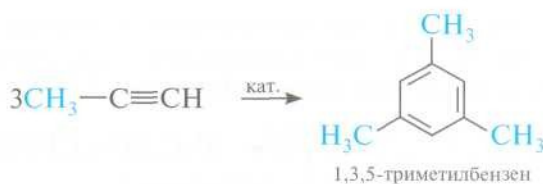
При відновленні алкінів за допомогою натрію в рідкому амоніаку водень також приєднується селективно, але з утворенням *транс*-ізомеру:



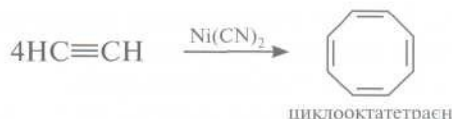
12.4.5. ДИМЕРИЗАЦІЯ, ТРИМЕРИЗАЦІЯ І ТЕТРАМЕРИЗАЦІЯ АЛКІНІВ

Ацетилен у присутності купрум(I) хлориду та амоній хлориду *димеризується* з утворенням вінілацетилену:





Ацетилен при нагріванні в присутності каталізатора нікол ціаніду піддається *циклотетрамеризації* з утворенням циклооктатетраєну:



12.5. ІДЕНТИФІКАЦІЯ АЛКІНІВ

Наявність кратного зв'язку в структурі алкінів, як і в алкенах, виявляють реакціями з розчином бром або калій перманганату (спостерігається зникнення характерного забарвлення). Щоб відрізнити алкіни з кінцевим потрійним зв'язком від алкенів, використовують реакцію утворення ацетиленідів. Доведенням наявності в сполучі групи $\equiv\text{C—H}$ слугує утворення осадку з амоніачним розчином аргентум оксиду або купрум(I) хлориду (див. с. 172).

У ІЧ-спектрах алкінів з кінцевим потрійним зв'язком спостерігається смуга поглинання в ділянці 3300 см^{-1} , яка характеризує валентні коливання угруповання $\equiv\text{C—H}$. Для несиметричних алкінів характерна слабоінтенсивна смуга поглинання в ділянці $2300\text{—}2100\text{ см}^{-1}$, що відповідає валентним коливанням потрійного вуглець-вуглецевого зв'язку. У симетричних алкінів $\text{R—C}\equiv\text{C—R}$ аналогічна смуга в ІЧ-спектрі визначається дуже важко.

Алкіни подібно до алканів і алкенів поглинають УФ-випромінювання в ділянці нижче 200 нм .

У ПМР-спектрах алкінів сигнали протона при атомі Карбону з потрійним зв'язком ($\equiv\text{C—H}$) виявляються в ділянці $2,3\text{—}2,9\text{ млн}^{-1}$.

Розщеплення алкінів при одержанні мас-спектрів відбувається аналогічно алкенам.

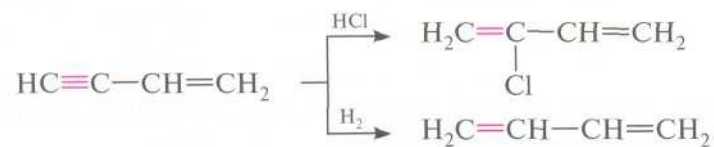
12.6. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$. Безбарвний газ, без запаху, погано розчиняється у воді, горить яскравим, сильно кіптявим полум'ям, з повітрям утворює вибухові суміші. При згоранні ацетилену в кисні виділяється велика кількість тепла (температура полум'я досягає 3000°C). Це дозволяє використовувати ацетилен для автогенного зварювання та різання металів.



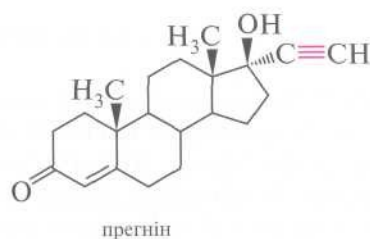
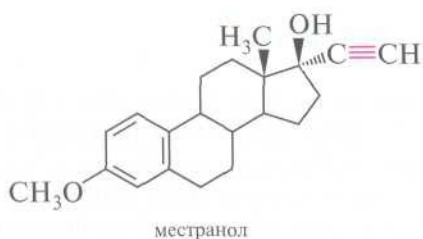
Ацетилен — сировина для багатьох хімічних виробництв. У промисловості його використовують для добування ацетальдегіду і хлорвінілу $\text{H}_2\text{C}=\text{CH—Cl}$, з яких у подальшому добувають оцтову кислоту і поліхлорвініл відповідно.

Велику кількість ацетилену використовують у техніці для одержання вінілацетилену, який потім під дією хлороводню перетворюють на хлоропрен (2-хлор-1,3-бутадієн), а частковим гідруванням — на 1,3-бутадієн:



Хлоропрен і 1,3-бутадієн — це цінна вихідна сировина для виробництва синтетичного каучуку. Полімеризацією хлоропрену одержують хлоропреновий каучук, полімеризацією 1,3-бутадієну — бутадієновий каучук.

Ряд лікарських речовин стероїдної природи містить у своїй структурі потрійний зв'язок (местранол, прегнін тощо).



АЛІЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ. ЦИКЛОАЛКАНИ

Аліциклічними (від аліфатичні циклічні) називають вуглеводні, молекули яких містять один або кілька циклів неароматичного характеру.

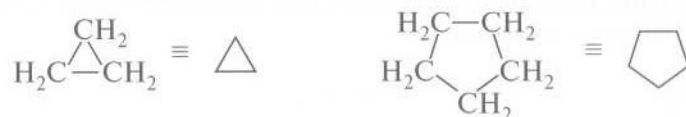
13.1. КЛАСИФІКАЦІЯ І НОМЕНКЛАТУРА АЛІЦИКЛІЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

Аліциклічні вуглеводні класифікують залежно від кількості циклів, їх величини і способу сполучення.

За числом циклів, які входять до складу молекули, аліциклічні вуглеводні поділяють на моно- і поліциклічні (бі-, трициклічні тощо).

У ряду моноциклічних аліциклічних сполук виділяють малі цикли (C_3 і C_4), звичайні (C_5 — C_7), середні (C_8 — C_{11}) і макроцикли (12 і більше атомів Карбону).

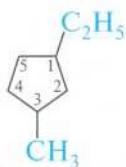
Найбільш численна група в ряду аліциклічних вуглеводнів — моноциклічні сполуки. З метою спрощення написання структурних формул аліциклічні сполуки умовно зображують у вигляді геометричних структур (багатокутників).



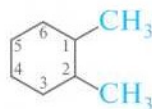
Відповідно до *правил IUPAC* назви моноциклічних аліциклічних вуглеводнів утворюють від назв алканів з відповідною кількістю атомів Карбону, додаючи префікс *цикло-*:



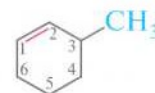
Положення замісників у кільці позначають за допомогою цифрових локантів. Нумерацію атомів Карбону циклу починають з атома, який має замісник і проводять таким чином, щоб інші атоми Карбону циклу, зв'язані з замісниками, одержали якомога менші номери. При наявності в циклі кратного зв'язку нумерацію починають з атомів Карбону, що утворюють кратний зв'язок.



1-етил-3-метилциклопентан

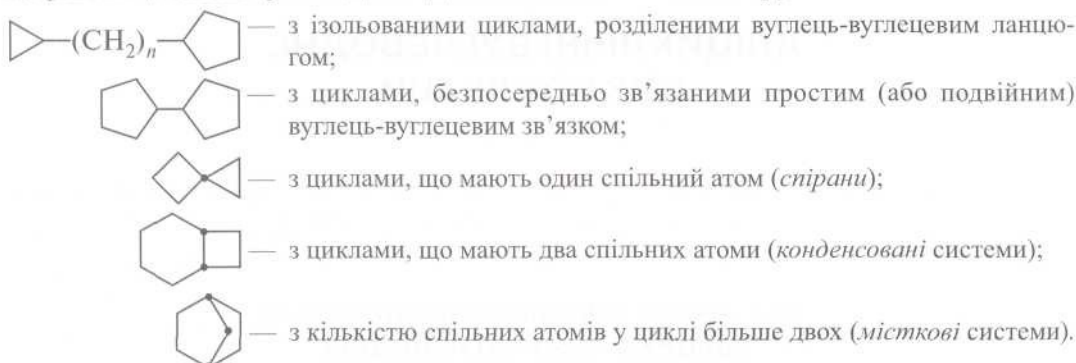


1,2-диметилциклогексан

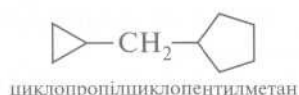


3-метилциклогексен

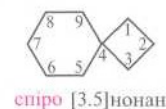
Структури, що складаються з двох і більше циклів, належать до *поліциклічних (багатоядерних) вуглеводнів*. Залежно від взаємного розташування циклів багатоядерні аліциклічні вуглеводні поділяють на такі основні групи:



Для перших двох груп вуглеводнів у назвах використовують переважно раціональну номенклатуру:



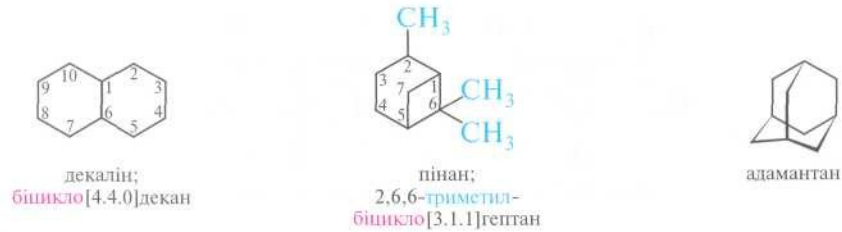
Назву спіранової системи складають, додаючи префікс *спіро-* до назви вуглеводню з відповідною кількістю атомів Карбону. Між префіксом і назвою в квадратних дужках вказують (*у порядку зростання*) кількість атомів Карбону, крім спільного, у кожному з циклів. Нумерацію починають з меншого циклу з найближчого до спільного (вузлового) атома Карбону.



Назви конденсованих і місткових аліциклічних сполук утворюють, додаючи префікс *біцикло-* до назви вуглеводню з відповідним числом атомів Карбону. Між префіксом і назвою вуглеводню в квадратних дужках вказують (*у порядку убавання*) кількість атомів Карбону в кожному із трьох ланцюгів, що з'єднують два третинних (вузлових) атоми Карбону (останні при цьому не враховують). Нумерацію атомів Карбону починають з одного з вузлових атомів і здійснюють таким чином, щоб спочатку був пронумерований самий довгий ланцюг, що сполучає вузлові атоми, потім коротший, а у випадку місткових систем на завершення нумерують найкоротший вуглецевий ланцюг — місток:



Систематичні назви поліциклічних сполук складні, тому частіше використовують тривіальні назви:



Більш докладно в цій главі розглянуті циклоалкани.

13.2. ЦИКЛОАЛКАНИ. ІЗОМЕРІЯ

Циклоалкани (циклопарафіни, поліметини, циклани) — одноядерні насичені аліциклічні вуглеводні.

Загальна формула циклоалканів C_nH_{2n} ($n \geq 3$).

Для циклоалканів характерна структурна, геометрична і оптична ізомерія.

Структурна ізомерія зумовлена:

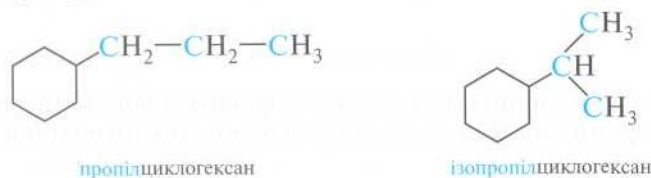
➤ розміром циклу



➤ положенням замісників у циклі



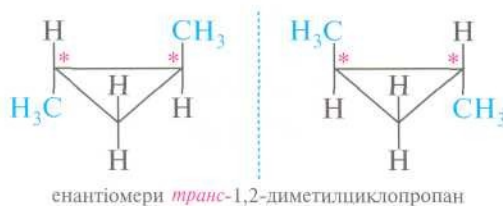
➤ структурою бокових ланцюгів



Геометрична ізомерія циклоалканів зв'язана з різним розташуванням замісників щодо площини циклу (див. с. 84):



Оптична ізомерія характерна для циклоалканів, молекули яких не мають площини симетрії (див. с. 85). Вона нерозривно зв'язана з геометричною ізомерією. Так, транс-1,2-диметилциклопропан існує у вигляді пари енантіомерів:



13.3. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Деякі циклоалкани (циклопропан, циклогексан та інші), а також їх гомологи входять до складу деяких видів нафти, з яких можуть бути виділені в чистому вигляді.

Існує ряд *синтетичних методів добування циклоалканів*.

Взаємодія α,ω -дигалогеналканів¹ з металічним натрієм або цинком. Цей метод, який є внутрішньомолекулярним варіантом реакції Вюрца, дозволяє одержати три-, чотири- і п'ятичленні циклоалкани:



Піроліз кальцієвих, барієвих або торієвих солей дикарбонових кислот. При піролізі (сухий перегонці) кальцієвих, барієвих або торієвих солей дикарбонових кислот утворюються циклічні кетони, які потім відновлюють до відповідних циклоалканів:



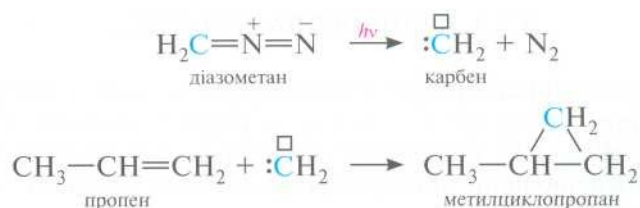
Кальцієві і барієві солі дикарбонових кислот утворюють з високими виходами тільки п'яти- і шестичленні цикли. Для одержання більших циклів використовують солі торію.

Реакції циклоприєднання. *Циклоприєднанням називають процес сполучення двох або кількох ненасичених молекул з утворенням продукту циклічної будови.* Залежно від кількості атомів, які беруть участь в утворенні циклу, розрізняють [2+1]-циклоприєднання, [2+2]-циклоприєднання і [4+2]-циклоприєднання.

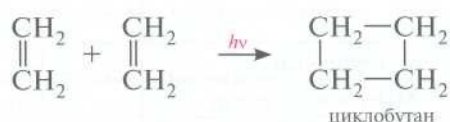
Реакції циклоприєднання мають важливе значення для синтезу різних аліциклічних сполук.

Взаємодія алкенів з карбенами ([2+1]-циклоприєднання). Карбени є органічними радикалами (див. с. 289), що утворюються як проміжні продукти при розкладанні діазоалканів або дегідрогалогенуванні галогеналканів. При взаємодії карбенів з алкенами утворюються похідні циклопропану:

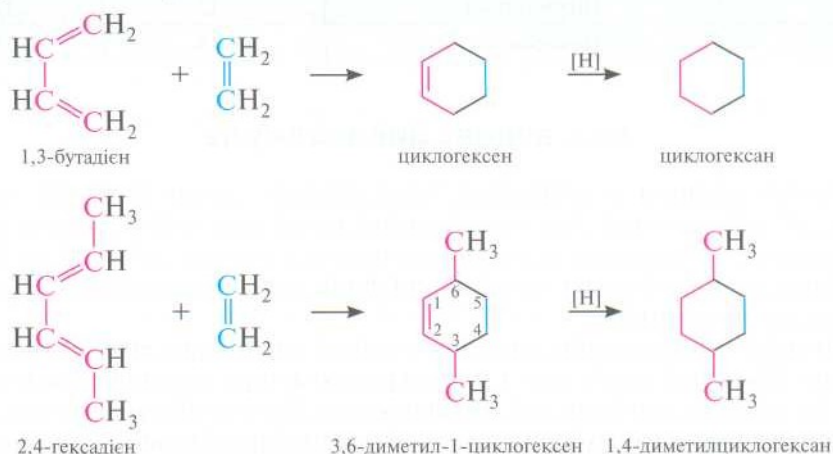
¹ Останню літеру грецького алфавіту ω (омега) використовують для позначення замісника, який знаходиться на кінці вуглецевого ланцюга.



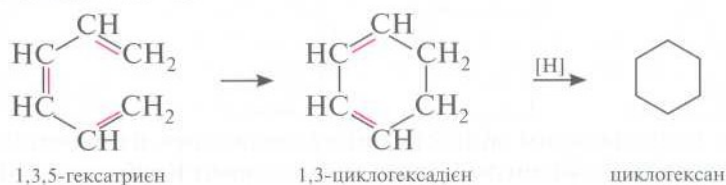
Димеризація алкенів ([2+2]-циклопрієднання). Циклопрієднання двох молекул алкену відбувається тільки при УФ-опромінуванні (фотохімічно) і приводить до утворення циклобутану і його похідних:



Реакція Дільса—Альдера (дієновий синтез). Реакція являє собою приєднання алкену до кон'югованого дієну (див. с. 162). Дієновий синтез належить до реакцій [4+2]-циклопрієднання і широко застосовується для одержання циклогексану і його похідних. Реакція проходить легко при кімнатній температурі або незначному нагріванні. Утворений циклоалкен відновлюють до циклоалкану:



Електроциклічні реакції. Електроциклічною називають реакцію, в якій відбувається утворення σ -зв'язку між кінцями відкритої кон'югованої системи молекули. До електроциклічних реакцій належать також зворотні процеси, тобто такі, що відбуваються з розривом σ -зв'язку й утворенням кон'югованої системи. За допомогою електроциклічних реакцій замикання циклу, що ініціюються термічно або фотохімічно, добувають ненасичені та аліциклічні сполуки, які можуть бути відновлені до циклоалканів:



13.4. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За звичайних умов циклопропан і циклобутан — газоподібні речовини, циклоалкани з розміром циклу від C_5 до C_{11} — рідини, наступні представники — тверді речовини (табл. 13.1). Порівняно з відповідними алканами (див. табл. 9.3) циклоалкани мають дещо вищі температури кипіння і плавлення. Усі циклоалкани практично нерозчинні у воді.

Таблиця 13.1

Фізичні характеристики циклоалканів

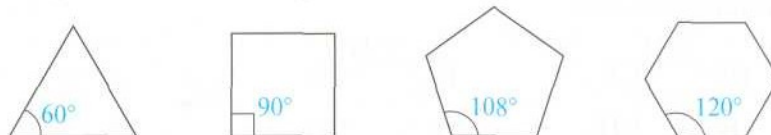
Сполука	Назва	Температура, °C	
		плавлення	кипіння
C_3H_6	Циклопропан	-127	-33
C_4H_8	Метилциклопропан	-177	0,7
C_4H_8	Циклобутан	-80	13
C_5H_{10}	Циклопентан	-93,8	49,3
C_5H_{10}	Метилциклобутан	149,3	36,8
C_6H_{12}	Циклогексан	6,5	80,7
C_6H_{12}	Метилциклопентан	-142,2	71,9
C_7H_{14}	Циклогептан	-12	118
C_8H_{16}	Циклооктан	14	151

13.5. БУДОВА ЦИКЛОАЛКАНІВ

Аналогічно алканам у молекулах циклоалканів атоми Карбону знаходяться в стані sp^3 -гібридизації. Але якщо молекули алканів мають значну гнучкість завдяки вільному обертанню навколо вуглець-вуглецевих зв'язків, то молекули циклоалканів, незважаючи на можливі конформаційні повороти, являють собою досить жорсткі утворення.

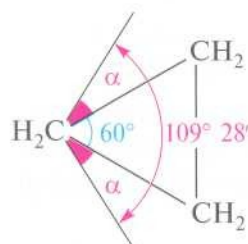
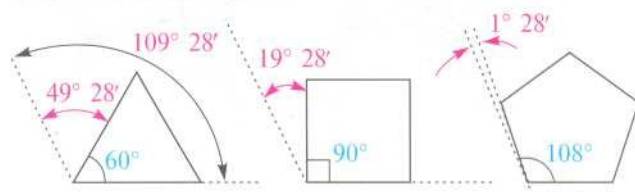
Для молекул циклоалканів, як і для алканів, характерні *торсійне напруження* (напруження Пітцера), пов'язане з взаємодією хімічних зв'язків у заслоненій або частково заслоненій конформації, і *напруження Ван-дер-Ваальса*, зумовлене взаємним відштовхуванням замісників при зближенні на відстань, близьку до суми їх вандерваальсових радіусів (див. с. 66, 87). Для деяких циклоалканів також характерне напруження, пов'язане з відхиленням валентних кутів між вуглець-вуглецевими зв'язками в циклі від нормального (тетраедричного) значення. Це напруження отримало назву «кутове напруження», або «напруга Байєра» (за ім'ям німецького хіміка-органіка Адольфа Байєра, який запропонував 1885 року *теорію напруги циклів*).

За цією теорією циклоалкани розглядалися як плоскі багатокутники.



Чинником, визначальним міцність циклу, вважалося напруження, викликане відхиленням внутрішніх валентних кутів між атомами Карбону в циклі від тетра-

едричного кута $109^\circ 28'$ у метані. Чим більше таке відхилення, тим вище напруження і менш стійкий цикл.



Куту напругу Байєра оцінюють за допомогою валентного відхилення (α), яке припадає на один зв'язок (сторона кута). Для циклопропану валентне відхилення складає $\alpha = (109^\circ 28' - 60^\circ)/2 = 24^\circ 44'$, циклобутану — $\alpha_4 = (109^\circ 28' - 90^\circ)/2 = 9^\circ 44'$, циклопентану — $\alpha_5 = (109^\circ 28' - 108^\circ)/2 = 0^\circ 44'$ і т. д. Тричленний цикл менш стійкий, ніж чотиричленний, а той, у свою чергу, менш стійкий, ніж п'ятичленний цикл. Ці уявлення підтверджувалися наявним на той час експериментальним матеріалом. Але вже для шестичленного циклу експериментальні дані вступили в протиріччя з теорією. Шестичленні цикли (внутрішній кут 120°), які мають значне відхилення валентних кутів від тетраедричного, виявилися стійкішими від п'ятичленних, у яких внутрішні кути найближчі до тетраедричних.

Причиною невідповідності теорії Байєра експериментальному матеріалові було помилкове уявлення автора про плоску будову циклів. Насправді ж циклоалкани, за винятком циклопропану, не мають плоскої будови.

Просторова будова циклоалканів визначається різною конформаційною рухливістю атомів Карбону, що залежить від кількості ланок у циклі. *Молекула будь-якого циклоалкану прагне набутти в просторі таку форму (конформацію), в якій сума кутового, торсійного і вандерваальсового напружень була б мінімальною.*

З усіх циклоалканів найжорсткішу структуру мають сполуки, які містять тричленний цикл. Оскільки відповідно до правил геометрії три точки завжди лежать в одній площині, тричленний цикл може мати тільки плоску будову. Атоми Гідрогену в такому циклі знаходяться в заслоненій конформації (див. рис. 13.1), що створює сильне торсійне напруження. Поворот навколо вуглець-вуглецевих зв'язків неможливий. Внутрішні валентні кути між зв'язками С—С у тричленному циклі сильно відхилені від тетраедричного значення ($109^\circ 28'$), унаслідок чого виникає велике кутове напруження.

Унаслідок взаємного відштовхування електронних хмар вуглець-вуглецевих зв'язків максимальна електронна густина орбіталей атомів Карбону, які перекри-



Кеннет Сенборн ПІТЦЕР
(нар. 1914)

Американський хімік. Член Національної академії наук США (з 1949). Наукові праці присвячені квантовій хімії, хімічній термодинаміці і молекулярній спектроскопії. Розробив наближені методи розрахунку термодинамічних властивостей для парафінових і аліциклічних вуглеводнів. Установив, що потенційний бар'єр внутрішнього обертання молекули етану не дорівнює 0, як передбачалося раніше, а складає 3 ккал/моль. Висловив (1947) припущення, що циклопентан існує в складчастій конфігурації.



Адольф Йоган Фрідріх Вільгельм фон БАЙЄР
(1835—1917)

Німецький хімік-органік. Учився в Гейдельберзькому університеті в Р. В. Бунзена і Ф. А. Кекуле, а також у Берлінському університеті.

Наукові праці належать до синтетичної органічної хімії і стереохімії. Вивчив (1861—1864) будову і властивості сечової кислоти та продуктів її перетворень. Відкрив (1864) барбітурову кислоту і барбітурати. Увів (1866) у практику органічного синтезу метод відновлення органічних речовин цинковим пилом. Синтезував (1869) індол та його похідні, одержав (1870) піколіні і колідіни. Відкрив (1879) індофенінову реакцію. Висунув (1885) теорію напруги циклів, що встановлює залежність міцності циклів від величини кутів між валентними зв'язками. Одержав (1886) терефталеву кислоту. Увів (1888) поняття про *цис-транс*-ізомерію. Експериментально (1888) довів ідентичність усіх вуглецевих атомів у бензені.

Засновник школи хіміків-органіків, лауреат Нобелівської премії (1905).

Чотиричленний цикл, на відміну від тричленного, має все-таки незначну гнучкість. Внутрішні валентні кути в ньому менш спотворені, ніж у тричленному, а отже, і кутове напруження дещо нижче. Намагаючись зменшити торсійне напруження в чотиричленному циклі, один з атомів Карбону виступає з площини інших трьох атомів на кут 25—30°. Тому чотиричленний цикл не плоский, його просторова форма зображена на рис. 13.3, *a*.

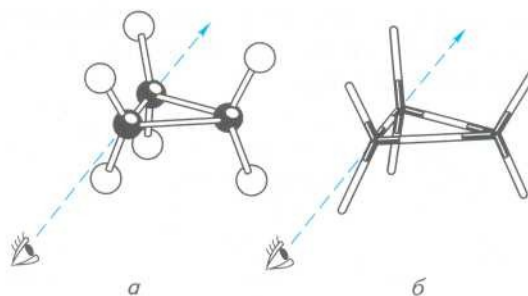


Рис.13.1. Моделі молекули циклопропану:
a — кулестрижнева; *b* — Драйдінга

ваються, в тричленному циклі розташована не по прямій, що з'єднує центри зв'язуваних атомів, а за межами трикутника молекули (рис. 13.2).

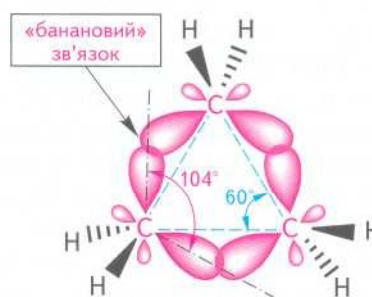


Рис. 13.2. Схема утворення вуглець-вуглецевих зв'язків у молекулі циклопропану

Утворюювані при цьому σ -зв'язки відрізняються від звичайних σ -зв'язків. Вони займають проміжне положення між σ - і π -зв'язками. Їх називають τ -(грец. «*tau*») зв'язками, або «банаановими» зв'язками. Незважаючи на те що перекривання за межами трикутника менш ефективне, утворення «банаанових» зв'язків для молекули вигідний процес, оскільки в результаті цього кути між зв'язками, що теоретично мають становити 60°, збільшуються до 104°, що відповідно знижує кутове напруження молекули.

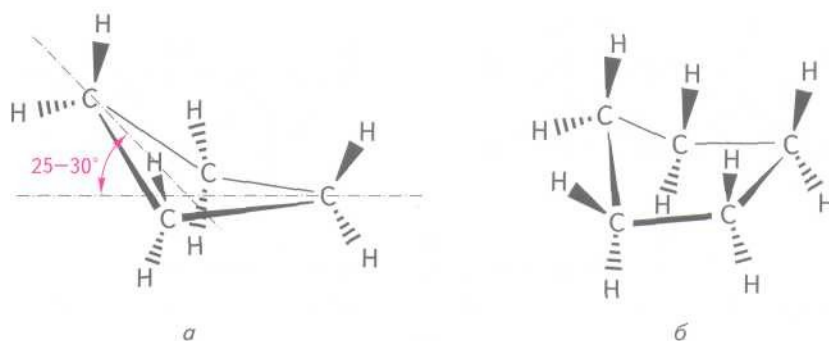


Рис. 13.3. Просторова будова молекул:
а — циклобутану; б — циклопентану

Ще більша гнучкість характерна для п'ятичленного циклу. На відміну від тричленного і чотиричленного, у п'ятичленному циклі практично відсутнє кутове напруження (відхилення внутрішніх валентних кутів від тетраедричного становить менше 1°). Однак у плоскому п'ятичленному циклі зв'язки С—Н знаходяться в заслоненій конформації, що створює значне торсійне напруження в молекулі. Намагаючись зменшити торсійне напруження в п'ятичленному циклі, кожний з п'яти атомів Карбону по черзі виступає з площини, в якій розташовані чотири інших атоми Карбону. При цьому кільце начебто перебуває в безперервному хвилеподібному русі. Ця неплоска, осцилююча структура отримала назву «конверт» (рис. 13.3, б). Незважаючи на те що в конформації «конверт» дещо зростає кутове напруження, це повною мірою компенсується за рахунок зниження торсійного напруження молекули.

У шестичленному циклі, якщо уявити його плоским, внутрішні валентні кути мають дорівнювати 120° , що призвело б до значного кутового напруження. Крім того, у плоскій структурі з'являються взаємодії, пов'язані з заслоненням зв'язків С—Н (торсійне напруження). Уникнути кутового напруження шестичленний цикл може за умови його існування в неплоских конформаціях. Так, молекула циклогексану існує у вигляді двох крайніх конформацій — «крісло» і «ванна» («човен»), які легко переходять одна в одну (рис. 13.4).

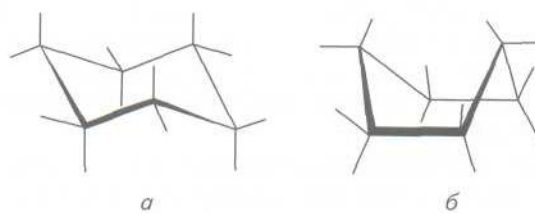


Рис. 13.4. Конформації циклогексану:
а — «крісло»; б — «ванна»

У зазначених конформаціях усі валентні кути тетраедричні, тому відсутнє кутове напруження. Стьогіша конформація «крісло», оскільки в ній усі атоми Гідрогену і Карбону перебувають у загальмованій конформації, що виключає торсійне напруження (рис. 13.5, а).

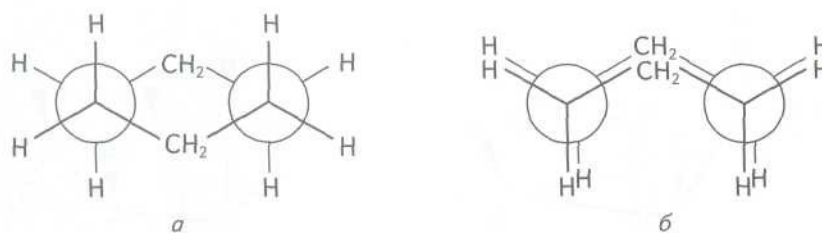
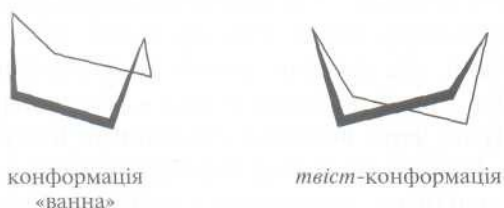


Рис. 13.5. Проекції Ньюмена конформацій циклогексану:

а — «крісло»; б — «ванна»

У конформації «ванна» при атомах Карбону, розташованих у «основі ванни», атоми Гідрогену знаходяться в заслоненій конформації (рис. 13.5, б), що створює певне торсійне напруження. Ця конформація, будучи гнучкою структурою, може переходити в дещо більш стійку форму (з меншим заслоненням), яку називають *твіст*-конформацією (спотворена «ванна»):

конформація
«ванна»*твіст*-конформація

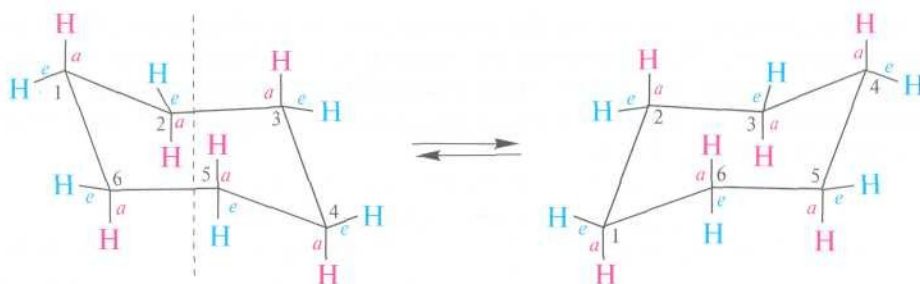
Енергія конформації «крісло» приблизно на 33 кДж/моль нижча за енергію конформації «ванна» і на 21 кДж/моль — за енергію *твіст*-конформації. Тому за звичайних умов переважна частина молекул циклогексану (99,9%) існує в конформації «крісло», причому кільце зазнає безперервної *інверсії*, тобто в результаті обертання навколо вуглець-вуглецевих зв'язків одна конформація «крісло» переходить в іншу з проміжним утворенням конформації «ванна» і *твіст*-конформації:

конформація
«крісло»конформація
«ванна»*твіст*-
конформаціяконформація
«крісло»

Дві конформації «крісло» можуть взаємоперетворюватися також без проходження через конформацію «ванна».

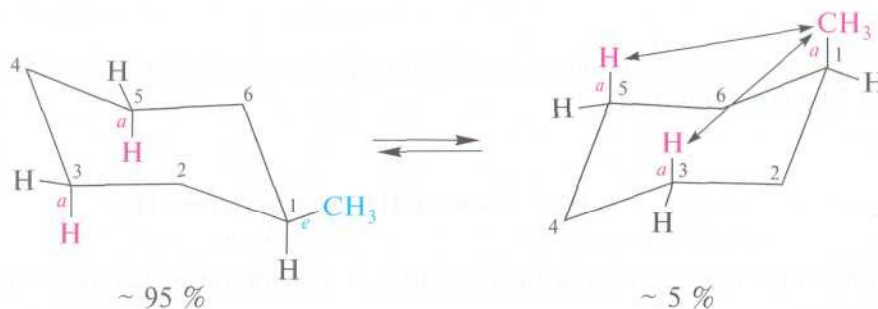
Слід зазначити, що молекула циклогексану в конформації «крісло» має два типи зв'язків С—Н. Шість з них (по одному при кожному атомі Карбону) напрямлені паралельно осі симетрії поперемінно догори і додолу. Ці зв'язки називають *аксіальними* і позначають символом *a*. Інші шість зв'язків С—Н напрямлені радіально, розміщуючись поблизу площини кільця. Їх називають *екваторіальними* і позначають символом *e*.

Таким чином, кожен атом Карбону має один аксіальний, а другий — екваторіальний зв'язок С—Н. У процесі інверсії циклу аксіальні зв'язки стають екваторіальними і навпаки:



Унаслідок високої частоти інверсії циклогексанового циклу ($\sim 100\,000$ разів за секунду при 25°C) усі 12 атомів Гідрогену в ньому еквівалентні.

Для монозаміщеного циклогексану дві конформації «крісло» енергетично не рівноцінні. Більш стабільна є конформація з екваторіальним положенням замісника, тому більша частина молекул існує в цій конформації. Приблизно 95% молекул метилциклогексану в рівноважній суміші мають екваторіальне положення метильної групи і лише близько 5% — аксіальне:



Аксіальне положення замісника для молекули менш вигідне, тому що в цьому випадку виявляється взаємодія замісника з аксіально розташованими атомами Гідрогену в положеннях 3 і 5, що призводить до *стеричного відштовхування*.

За наявності в молекулі кількох замісників переважно утворюється конформація з максимально можливою кількістю груп в екваторіальному положенні.

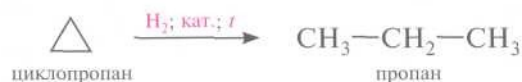
13.6. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

У хімічному відношенні циклоалкани часто поведуться подібно до алканів. Для них характерні **реакції заміщення**, що перебігають за **радикальним механізмом (S_R)**:



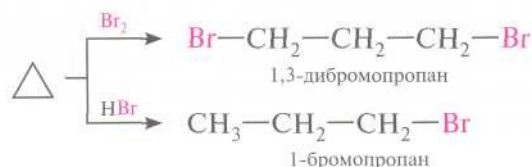
Циклоалкани з малими циклами (циклопропан і циклобутан) виявляють своєрідні хімічні властивості, пов'язані з особливістю їх будови (див. с. 183, 184). Через

велике кутове і торсійне напруження тричленний цикл і меншою мірою чотиричленний є нестійкими. Тому сполуки, що містять три- і чотиричленні цикли, поряд з реакціями заміщення вступають також у **реакції приєднання, що супроводжуються розкриттям циклу**. Циклопропан у присутності каталізаторів Ni, Pt і нагріванні до 50 °С легко приєднують водень:



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

Аналогічно відбувається реакція циклопропану з галогенами і галогеноводнями:



Приєднання галогеноводнів до алкілзаміщених циклопропану здійснюється за правилом Марковникова.



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

Для циклоалканів та їх похідних характерні **реакції звуження та розширення циклів**. Реакції перебігають у присутності каталізаторів кислот Льюїса:



13.7. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЦИКЛОАЛКАНІВ

Унаслідок високої інертності циклоалканів (за винятком циклопропану, що виявляє ненасичений характер) для їх ідентифікації зазвичай не застосовують хімічні методи.

Циклоалкани, як і алкани, поглинають УФ-випромінювання в ділянці менше 200 нм, що дозволяє використовувати їх як розчинники для вимірювання електронних спектрів інших сполук.

ІЧ-спектри циклоалканів, крім циклопропану та його похідних, дуже схожі з ІЧ-спектрами алканів. У ІЧ-спектрах циклопропанового циклу є смуги поглинання в ділянці 1050 і 1000 см^{-1} , які відповідають деформаційним коливанням кільця, та в ділянці 3100—3010 см^{-1} , що характеризують валентні коливання зв'язків С—Н.

У ПМР-спектрах циклоалканів сигнали протонів циклу виявляються в тій же ділянці, що і в алканів. Деякі особливості має тричленний цикл, протони якого поглинають випромінювання в сильному полі ($0,1-0,6 \text{ млн}^{-1}$).

13.8. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Циклопропан. Безбарвний газ (т. кип. $-34,5^\circ\text{C}$), добре розчинний в органічних розчинниках, погано розчиняється у воді. Легкозаймистий, суміші з киснем або нітроген(IV) оксидом вибухонебезпечні. Використовують у медичній практиці як засіб для інгаляційного наркозу.

Циклопентан. Безбарвна рідина (т. кип. $49,3^\circ\text{C}$). Не розчиняється у воді, розчинний в органічних розчинниках, ефективний розчинник для естерів целюлози. Має наркотичну дію. Використовують в органічному синтезі. Циклопентанове кільце входить до складу важливих біологічно активних сполук — *простагландинів* (див. розд. 37.3.1).

Циклогексан. Безбарвна рідина (т. кип. $80,7^\circ\text{C}$), не розчиняється у воді, розчиняється в органічних розчинниках. Широко використовують як розчинник, а також як вихідну сировину для виробництва капролактаму та адипінової кислоти.

Адамантан. Безбарвна кристалічна речовина зі слабким запахом камфори. Температура плавлення становить 270°C , але вже при кімнатній температурі кристали сублімуються. Уперше добутий з нафти 1933 року.



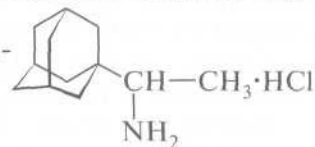
Молекула адамантану містить конденсовану систему, яка складається з трьох циклогексанових кілець, які мають конформацію «крісло». Просторове розташування атомів Карбону відповідає кристалічній решітці алмазу.

Деякі похідні адамантану застосовуються в медичній практиці як лікарські засоби, що мають сильну протівірусну дію.



1-Аміноадамантан гідрохлорид (мідантан). Використовують у медицині як препарат, що має протівірусну дію (проти вірусів грипу типу A_2), а також для лікування хвороби Паркінсона.

1-(1'-Адамантил)етиламін гідрохлорид (ремантадин). Застосовують у медичній практиці як протівірусний засіб.



Глава 14

АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ. ОДНОЯДЕРНІ АРЕНИ

Термін «ароматичні» спочатку застосовували для органічних сполук, які або самі мали приємний запах, або ж виділялися з природних речовин із приємним запахом. Надалі назва збереглася за великою групою органічних сполук, які виявляють схожі з бенzenом властивості.

До ароматичних вуглеводнів належать сполуки, молекули яких містять одне або кілька бенzenових кілець.

Залежно від кількості бенzenових циклів, які входять до складу молекули, розрізняють *однойдерні (моноциклічні) і багатовядерні (поліциклічні) арени*. Багатовядерні арени поділяють на *арени з конденсованими циклами (анельовані) та арени з ізольованими циклами*.

14.1. ОДНОЯДЕРНІ АРЕНИ. БУДОВА БЕНЗЕНУ. АРОМАТИЧНІСТЬ

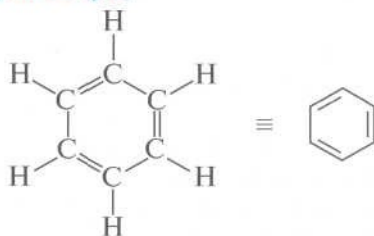
Найпростішим представником однойдерних ароматичних вуглеводнів є бензен* (бензол) C_6H_6 .

Уперше бензен був отриманий Майклом Фарадеєм 1825 року з конденсованих залишків світільного газу, який утворюється в процесі переробки кам'яного вугілля. Проте будова його молекули тривалий час залишалася для хіміків загадкою.

Незважаючи на те що формула C_6H_6 передбачає досить виражений ненасичений характер, бензен, на відміну від ненасичених сполук, виявився відносно інертною речовиною. Так, він порівняно стійкий до нагрівання і дії окисників, практично не вступає в характерні для ненасичених сполук реакції приєднання. Навпаки, для бензену більш характерними виявилися не властиві ненасиченим сполукам реакції заміщення.

Сполуці складу C_6H_6 приписувалися різні структурні формули, але всі вони не пояснювали повною мірою хімічні властивості бензену.

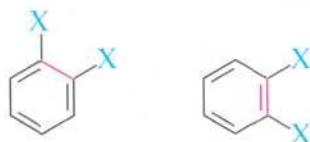
Важливим етапом у встановленні будови бензену стала висловлена німецьким хіміком Фрідріхом Августом Кекуле ідея про циклічну будову його молекули. У 1865 році він запропонував формулу у вигляді циклу із шести атомів Карбону з розташованими почергово простими і подвійними зв'язками. Ця формула відома в органічній хімії як *формула Кекуле*:



* За пропозицією УНКоХіТерН (див. с. 26).

Формула Кекуле припускає рівноцінність усіх атомів Карбону в молекулі, що пізніше було підтверджено дослідженнями Альберта Ладенбурга (1874) і Едуарда Вроблевського (1878).

Разом з тим відповідно до формули Кекуле бензен повинен мати два 1,2-дизаміщених ізомери:



Але експериментально було встановлено, що 1,2-дизаміщені бензени не мають ізомерів положення, тобто вони існують у вигляді однієї речовини.

На пояснення цього протиріччя 1872 року Кекуле висунув осциляційну гіпотезу, згідно з якою три подвійні зв'язки в молекулі бензену не фіксовані, а безперервно переміщуються (осцилюють) між двома можливими положеннями:



Правильно відображаючи деякі властивості бензену, формула Кекуле все ж таки не узгоджувалася з низкою встановлених фактів. Як і раніше, залишалося незрозумілим, чому за наявності в молекулі трьох подвійних зв'язків бензен виявляє значну інертність у реакціях приєднання і надто більш схильний до реакцій заміщення, чому він стійкий до нагрівання і дії окисників. Усе це змушувало хіміків переглядати структури бензену.



Майкл ФАРАДЕЙ
(1791—1867)

Англійський фізик і хімік, член Лондонського королівського товариства (з 1824). Навчався самостійно. Наукові дослідження почав у галузі хімії. Відкрив (1825) бензен, ізобутилен. Одержав (1826) α - і β -нафталенсульфокислоти та їх солі. Поклав початок (1826) дослідженням натурального каучуку. Один з перших вивчав каталітичні реакції. Уперше одержав (1828) етилсульфатну кислоту при взаємодії етилену із сульфатною кислотою. Установив (1833) кількісні закони електролізу. Величезні його заслуги в галузі фізики. Проводив дослідження з електромагнетизму. Творець учення про електромагнітне поле. Увів поняття «діелектрична проникність».



Сновидіння Кекуле

Упродовж майже 30 років хіміки намагалися розгадати будову сполуки складу C_6H_6 . Моменти творчого прозріння іноді приходять уві сні. Фрідріх Кекуле (див. с. 22) під час роботи над підручником (1861) несподівано задрімав. Йому приснилися ланцюжки атомів Карбону, що перепліталися і скручувалися, як змійки. Раптом голова однієї змії схопила свій власний хвіст і утворила замкнене кільце. Згодом Кекуле висловив (1865) ідею про циклічну будову молекули.

У своїй імпровізованій промові на святкуванні 25-ї річниці, присвяченій праці з циклічної структури бензену, він уперше повідомив про своє сновидіння і підсумував: «Давайте вчитися спати, і, можливо, тоді ми дізнаємося правду. Але при цьому давайте остерігатися опубліковувати наші сновидіння, поки вони не будуть перевірені розбудженим розумом».

За сучасними уявленнями, що ґрунтуються на даних квантової хімії і фізико-хімічних досліджень, молекула бензену є правильним плоским шестикутником. Усі атоми Карбону знаходяться в стані sp^2 -гібридизації. Кожен атом Карбону утворює три σ -зв'язки (один C—H і два C—C), які лежать в одній площині під кутом 120° один до одного (рис. 14.1, а) і надає одну p -орбіталь для утворення замкненої кон'югованої системи, електронна густина якої рівномірно розподілена (делокалізована) між атомами Карбону і сконцентрована в основному над і під площиною σ -скелета молекули (рис. 14.1, б).

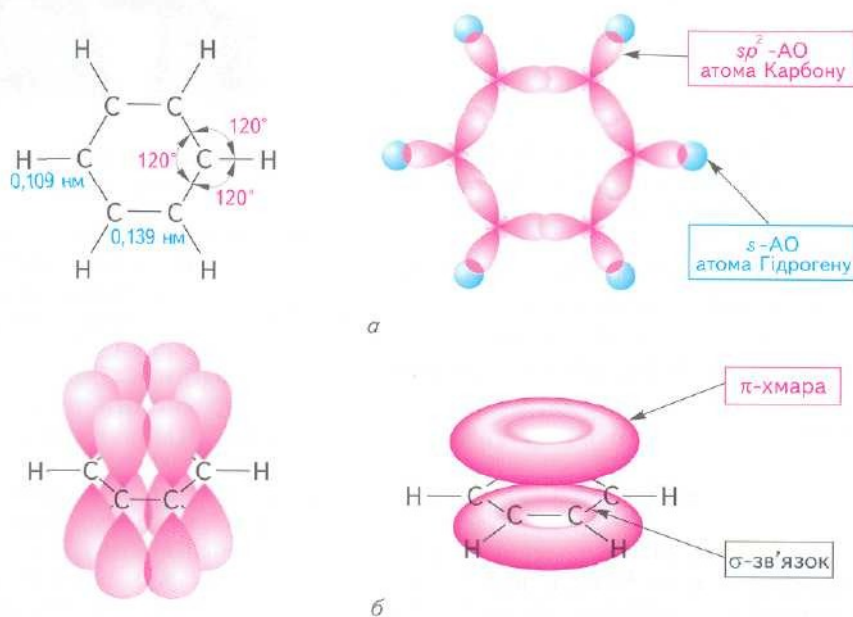


Рис. 14.1. Схема утворення σ -зв'язків (а) і замкненої π -електронної системи (б) у молекулі бензену

Утворення замкненої кон'югованої системи (ароматичного секстету) для молекули бензену енергетично вигідний процес. Експериментально встановлено, що кон'югація в циклі приводить до зменшення енергії на $150,7 \text{ кДж/моль}$, тобто реально бензен виявився на $150,7 \text{ кДж/моль}$ стабільнішим, ніж це можна було припустити, виходячи з формули Кекуле. Різниця енергій реального стану молекули бензену і розрахованої для гіпотетичної структури — 1,3,5-циклогексатриєну (*енергія резонансу*) і є причиною високої стійкості молекули.

З позицій теорії молекулярних орбіталей при перекриванні шести p -атомних орбіталей утворюється шість π -молекулярних орбіталей, з яких три — зв'язуючі, а три — антизв'язуючі π -МО. Кожна МО характеризується певною енергією і може бути заповнена двома електронами з антипаралельними спінами. В основному стані шість π -електронів займають три зв'язуючі π -МО, які мають нижчу енергію. Високоенергетичні антизв'язуючі π^* -МО залишаються незаповненими (рис. 14.2).

Підвищена стійкість молекули бензену визначається енергією нижчої π_1 -МО, в якій π -електронна хмара охоплює всі атоми Карбону циклу (рис. 14.2). Унаслідок кон'югації всі вуглець-вуглецеві зв'язки в молекулі бензену вирівняні.

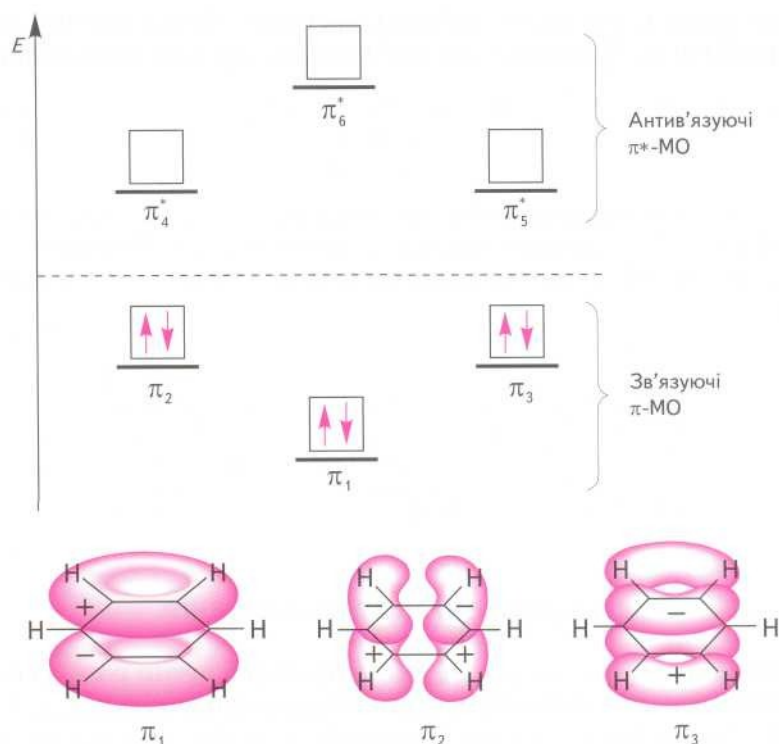


Рис. 14.2. Енергетичні рівні шести π -молекулярних орбіталей бензену і схематичне зображення трьох зв'язуючих π -МО (π_1 , π_2 і π_3)

Таким чином, у бензеновому кільці немає простих і подвійних зв'язків. На кожен вуглець-вуглецевий зв'язок, окрім двох σ -електронів, припадає електронна густина одного π -електрона. Такий зв'язок називають ароматичним. Якщо довжина простого зв'язку С—С в алканах становить 0,154 нм, довжина подвійного зв'язку в алкенах — 0,134 нм, то довжина вуглець-вуглецевого зв'язку в молекулі бензену дорівнює 0,139 нм, тобто є проміжною між довжиною одинарного і подвійного зв'язків.

Делокалізація π -електронної густини і вирівняність зв'язків у бензеновому кільці графічно зображуються у вигляді кола всередині правильного шестикутника:



Однак поряд з таким зображенням у хімії широко використовується і формула Кекуле, яка особливо зручна для опису механізмів реакцій. Але, застосовуючи формулу Кекуле, необхідно пам'ятати, що π -електронна густина в бензеновому кільці делокалізована, а зв'язки між атомами Карбону вирівняні.

Сукупність специфічних властивостей бензену, а саме висока стабільність, інертність у реакціях приєднання і схильність до реакцій заміщення отримала загальну назву «ароматичність», або «ароматичні властивості».

У 1931 році німецький учений Еріх Гюккель на підставі квантово-хімічних розрахунків за допомогою методу МО сформулював правило стабільності циклічних

кон'югованих систем, що являє собою теоретично обґрунтований метод, який дозволяє передбачити, буде циклічна кон'югована система ароматичною чи ні.

Відповідно до правила Гюккеля критерієм ароматичності органічної сполуки є наявність у її структурі плоского циклу, який містить замкнену кон'юговану систему, що включає $(4n + 2)$ π -електронів, де $n = 0, 1, 2, 3$ і т. д.

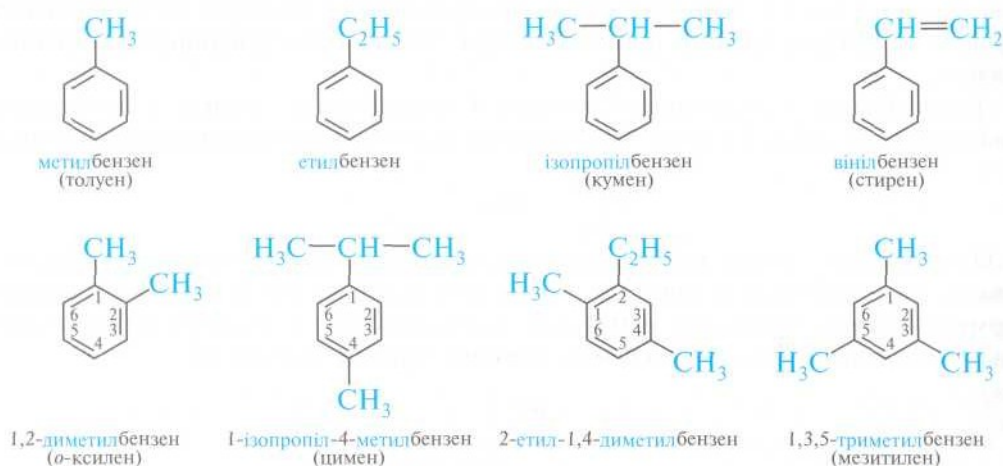
До найбільш розповсюджених ароматичних систем, які містять шість π -електронів ($n = 1$), належать бензен та його похідні. Правило Гюккеля застосовують і до систем з конденсованими ядрами, таких як нафтаден, антрацен і фенантрен:



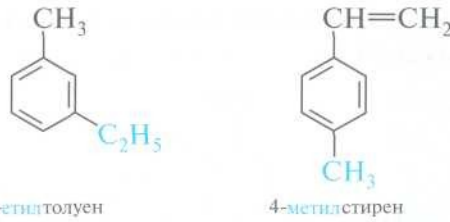
14.2. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

За *замісничовою номенклатурою IUPAC* одноядерні арили розглядають як продукти заміщення бензену: метилбензен, етилбензен, вінілбензен і т. д. За наявності в бензеновому кільці двох і більше замісників їх положення вказують цифрами. Нумерацію атомів Карбону бензенового кільця здійснюють так, щоб замісники мали якомога менші номери. У дизаміщених бензену положення замісників поряд із цифровими локантами відображають також позначеннями: *орто-* (*o-*) положення — 1,2; *мета-* (*m-*) положення — 1,3 і *пара-* (*p-*) положення — 1,4.

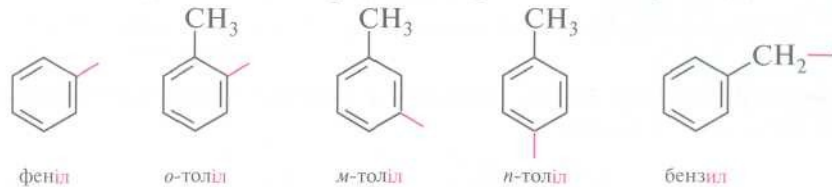
Окрім систематичних назв, у ряду одноядерних аренів збереглися і *тривіальні назви*: толуен, ксилен, кумен тощо. Нижче наведені деякі представники аренів (тривіальні назви подано в дужках):



Іноді моноциклічні ароматичні вуглеводні розглядають як похідні якогось іншого вуглеводню, що має тривіальну назву, — толуену, стирену тощо:



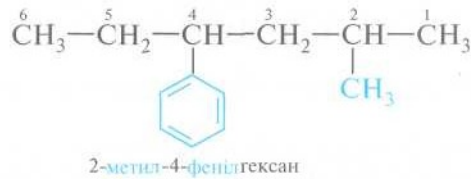
Загальна назва одновалентних радикалів ароматичних вуглеводнів — *арили* (Ar).



Двовалентний радикал бензену називають *феніленом*:



Вищі гомологи бензену найчастіше розглядають як похідні аліфатичних вуглеводнів, що містять як замісник бензенове ядро:

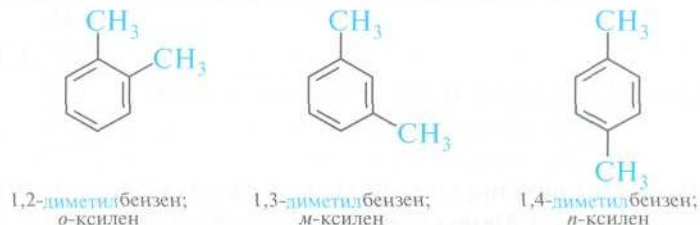


Ізомерія гомологів бензену зумовлена різною будовою, положенням і кількістю замісників у бензеновому кільці.

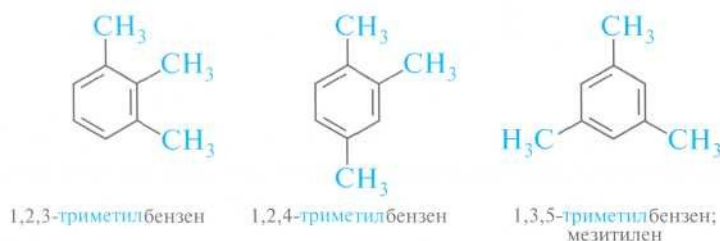
Однозаміщені гомологи бензену не мають ізомерів положення, оскільки всі атоми Карбону в бензеновому кільці рівноцінні. Разом з тим для них характерна *ізомерія, яка пов'язана з різною структурою замісника*:



Дизаміщені бензени існують у трьох ізомерних формах, які мають різне положення замісників у бензеновому кільці (*ізомери положення*):



Тризаміщені бензени з однаковими замісниками в бензеновому кільці також мають три ізомери положення:



Для гомологів бензену також характерна ізомерія, зумовлена різною кількістю замісників у бензеновому кільці:

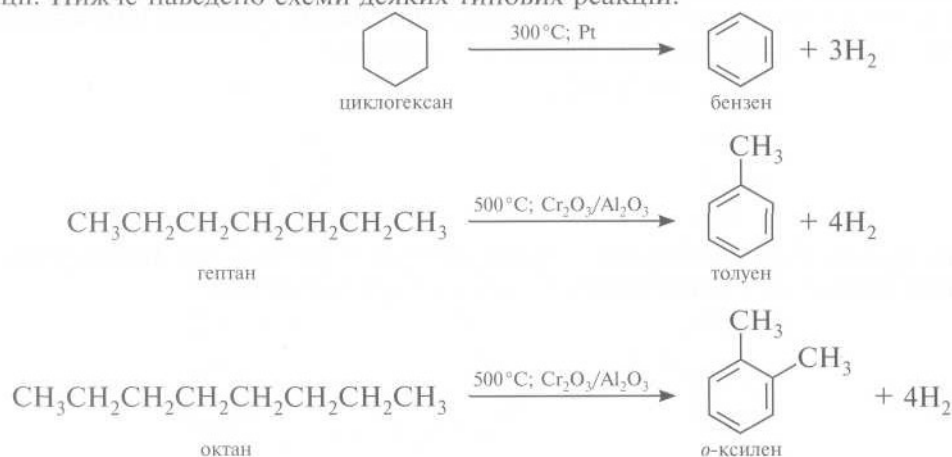


14.3. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

14.3.1. ПРИРОДНІ ДЖЕРЕЛА

Основними природними джерелами ароматичних вуглеводнів є нафта і кам'яне вугілля.

Добування з нафти. У сирій нафті міститься невелика кількість ароматичних вуглеводнів. Тому з метою збільшення їх масової частки нафту піддають так званій *ароматизації*, тобто нагрівають при високій температурі та тиску в присутності каталізаторів. При цьому відбуваються процеси дегідрування, ізомеризації і циклізації. Нижче наведено схеми деяких типових реакцій:



Після ароматизації вихідна сировина, яка містила близько 10% аренів і 65% алканів, перетворюється в продукт, що включає 50–65% аренів.

Важливий внесок у вивчення процесів, які перебігають при ароматизації нафти, зробили відомі вчені Микола Дмитрович Зелінський, Борис Олександрович Казанський, Альфред Феліксівич Плате та ін.

Добування з кам'яного вугілля. При нагріванні кам'яного вугілля без доступу повітря до 1000—1300°C утворюється кокс, коксовий газ і кам'яновугільна смола. У 1 м³ коксового газу міститься близько 30 г бензену і 10 г толуену. Кам'яновугільна смола — складна суміш органічних сполук. Піддаючи її фракційній перегонці, одержують одноядерні ароматичні вуглеводні (бензен, толуен, ксилени), багатоядерні арени (нафтален, антрацен), феноли, гетероциклічні сполуки тощо. Усього з кам'яновугільної смоли виділено понад 120 індивідуальних речовин.



Еріх Армад Артур Йозеф ГЮККЕЛЬ (1896—1980)

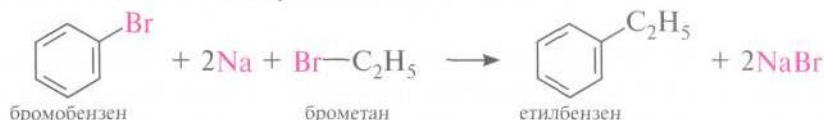
Німецький фізик і хімік-теоретик. Учень П. Й. В. Дебая.

Основний науковий напрям — розробка квантово-хімічних методів вивчення будови молекул. Пояснив (1929—1930) природу зв'язку в ненасичених і ароматичних сполуках. Висунув (1930) пояснення стійкості ароматичного секстету на основі методу молекулярних орбіталей (правило Гюккеля).

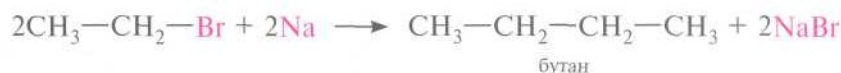
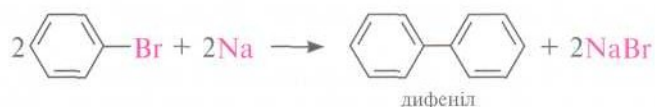
14.3.2. СИНТЕТИЧНІ МЕТОДИ ДОБУВАННЯ

Циклотримеризація алкінів. При нагріванні в присутності активованого вугілля або комплексних нікельорганічних каталізаторів алкіни утворюють бензен та його гомологи (див. с. 174).

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



Ця реакція — окремий випадок реакції Вюрца стосовно аренів. Як побічні продукти в процесі реакції Вюрца—Фіттіга утворюються алкани, а також дифеніл та його гомологи:



Алкілювання ароматичних вуглеводнів за Фріделем—Крафтсом. Реакція Фріделя—Крафтса (1887) є загальним методом добування гомологів бензену і ґрунтується на взаємодії ароматичних вуглеводнів з алкілюючими агентами — галогеналканами, алкенами і спиртами (див. алкілювання за Фріделем—Крафтсом, с. 202).

14.4. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За звичайних умов бензен і нижчі члени гомологічного ряду є рідинами, які мають сильний специфічний запах (табл. 14.1).

Таблиця 14.1

Фізичні характеристики нижчих гомологів бензену

Сполука	Температура, °C		d_4^{20}
	плавлення	кипіння	
Бензен	-5,5	80,1	0,8790
Толуен	-95,0	110,6	0,8669
<i>o</i> -Ксилен	-25,0	144,4	0,8802
<i>m</i> -Ксилен	47,9	139,1	0,8641
<i>n</i> -Ксилен	13,3	138,4	0,8610
Кумен	-96,0	152,4	0,8618
Мезитилен	-44,7	164,7	0,8651
<i>n</i> -Цимен	-67,9	177,1	0,8573
Стирен	-30,6	145,2	0,9060

Усі ароматичні вуглеводні нерозчинні у воді і добре розчиняються в органічних розчинниках. Багато з них найкращі розчинники для інших органічних речовин. Через високий вміст вуглецю ароматичні вуглеводні горять сильно коптявим полум'ям. Бензен дуже отруйний. Тривале вдихання його парів викликає лейкемію.

14.5. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Реакційна здатність бензену і його гомологів визначається переважно наявністю в структурі замкненої π -електронної системи, яка є зоною підвищеної електронної густини молекули і здатна притягати позитивно заряджені частинки — електрофіли. Тому *ароматичні вуглеводні*, як і алкени, *мають нуклеофільний характер*. Однак арени, на відміну від ненасичених сполук, при взаємодії з електрофільними реагентами *більш схильні не до реакцій приєднання, а до реакцій заміщення*, оскільки при цьому зберігається їх ароматична система. Ці реакції називають *реакціями електрофільного заміщення S_E* .

Реакції приєднання для аренів менш характерні, тому що вони призводять до порушення ароматичності. Дуже важко вступають ароматичні вуглеводні і в реакції окиснення.

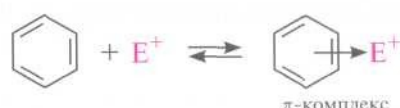
14.5.1. РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ (S_E)

Бензен і його гомологи порівняно легко вступають у реакції електрофільного заміщення. Електрофільна частинка, що атакує π -електронну систему бензенового кільця, може бути представлена позитивно зарядженим іоном E^+ або частиною

нейтральної молекули, яка має центр зі зниженою електронною густиною $E \rightarrow X$ (див. с. 115). Утворення електрофільних частинок для участі в реакції можливе різними способами — під дією π -електронної системи бензенowego кільця, каталізатора, розчинника тощо.

Незважаючи на велике різноманіття електрофільних реагентів і ароматичних систем, переважна більшість реакцій електрофільного заміщення в ароматичному ряду розглядається за єдиним загальним механізмом.

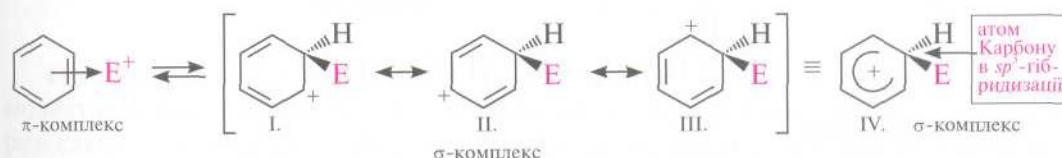
Під час атаки електрофільною частинкою π -електронної системи бензенowego кільця спочатку внаслідок електростатичної взаємодії утворюється нестійкий π -комплекс:



π -Комплекс є координаційною сполукою, в якій бензенове кільце — донор електронів, а електрофіль — акцептор. Утворення π -комплексу — швидка і оборотна стадія реакції. Ароматичність бензенowego кільця при цьому не порушується.

У багатьох випадках π -комплекс удається виявити за допомогою електронних спектрів поглинання. Поглинаючи деяку кількість енергії, π -комплекс перетворюється потім у σ -комплекс (карбокатион). На відміну від π -комплексу, у σ -комплексі електрофільна частинка утворює ковалентний зв'язок з одним з атомів Карбону бензенowego кільця за рахунок двох його π -електронів. При цьому відбувається порушення ароматичної системи бензенowego циклу, тому що один з атомів Карбону переходить зі стану sp^2 - у стан sp^3 -гібридизації. Чотири π -електрони бензенowego кільця, що залишилися, делокалізовані поміж п'ятьма атомами Карбону.

Будову σ -комплексу можна зобразити у вигляді резонансного гібрида структур I, II, III, але частіше його показують структурою IV:



Утворення σ -комплексу є найбільш високоенергетичною стадією реакції, яка визначає швидкість усього процесу.

Перебіг електрофільного заміщення через стадію σ -комплексу підтверджено численними дослідженнями. У деяких випадках σ -комплекс удалося виявити спектральними методами і навіть виділити в кристалічному вигляді.

Незважаючи на відносну стабільність σ -комплексу за рахунок розподілу позитивного заряду поміж п'ятьма атомами Карбону, він значно менш стійкий, ніж структури з ароматичним секстетом електронів. Для того щоб набути більшої стабільності, σ -комплекс відщеплює протон від атома Карбону, зв'язаного з електрофілом, і тим самим відновлює ароматичність бензенowego кільця:

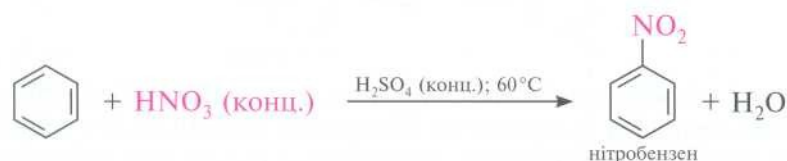


Відновлення ароматичної структури дає вигоду енергії, що становить 42 кДж/моль.

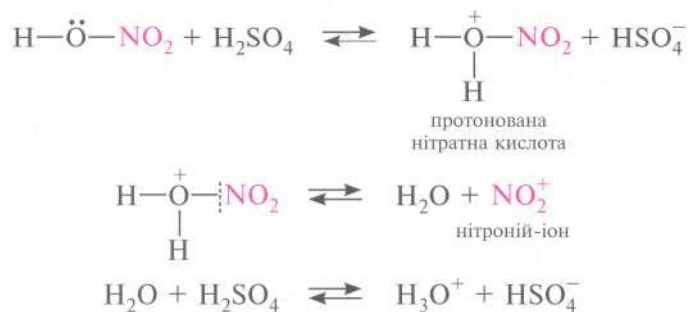
До найбільш важливих реакцій електрофільного заміщення в бензеновому ядрі належать реакції нітрування, сульфонування, галогенування, алкілювання та ацилювання.

Нітрування. Нітруванням називають процес введення в молекулу органічної сполуки нітрогрупи $-\text{NO}_2$.

Як нітруючі агенти в реакції нітрування здебільшого використовують концентровану нітратну кислоту або суміш концентрованих нітратної і сульфатної кислот (нітруюча суміш). З концентрованою нітратною кислотою арили реагують повільно, тому для їх нітрування переважно використовують нітруючу суміш:



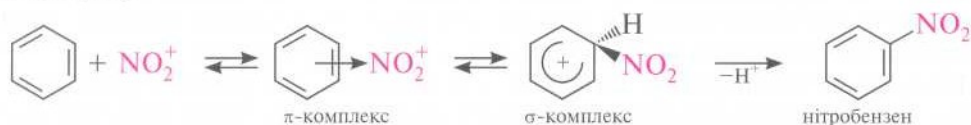
Атакуючою електрофільною частинкою в реакції нітрування є іон нітронію NO_2^+ , який утворюється внаслідок кислотно-основної реакції між нітратною і сульфатною кислотами, де нітратна кислота відіграє роль основи:



Сумарне рівняння:

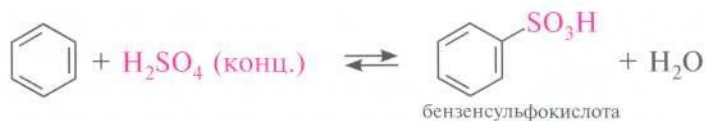


Іон нітронію атакує π -електронну систему бензенового ядра, утворюючи нітропохідну арену:



Сульфонування. Сульфонуванням називають процес введення в молекулу органічної сполуки сульфогрупи $-\text{SO}_3\text{H}$.

Для сульфонування бензену і його гомологів переважно застосовують концентровану сульфатну кислоту або димучу сульфатну кислоту (олеум). Унаслідок взаємодії утворюються аренсульфофосфати:

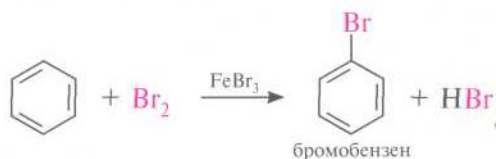


Сульфування аренів є оборотною реакцією. Вола, яка утворюється в процесі взаємодії, зміщує рівновагу вліво. Тому для збільшення виходу цільового продукту беруть надлишок концентрованої сульфатної кислоти або використовують олеум (розчин сульфур(VI) оксиду в сульфатній кислоті).

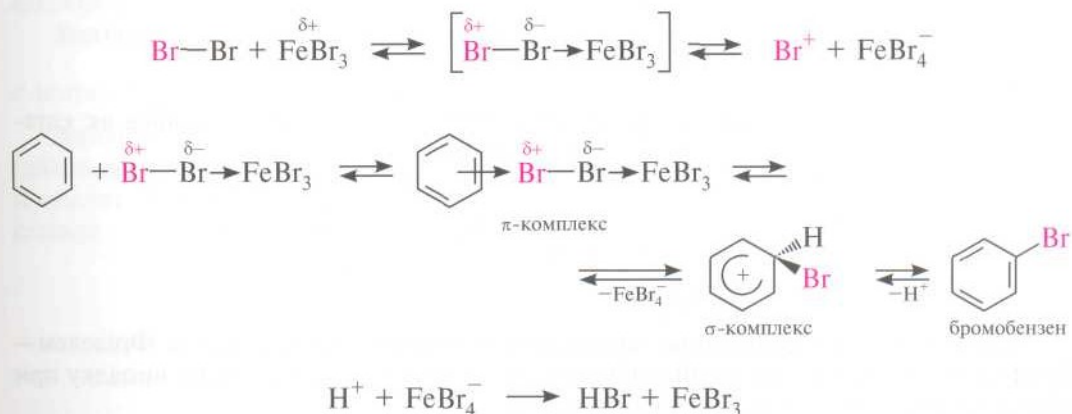
Тонкі особливості механізму сульфування аренів вивчені недостатньо, однак більшість експериментальних даних свідчать про те, що атакуючою електрофільною частинкою в реакції слугує сульфур(VI) оксид SO_3 :



Галогенування. Бензен і його гомологи хлоруються, бромуються і йодуються. Заміщення атома Гідрогену в бензеновому ядрі на атом Хлору або Броду здійснюють дією вільного хлору або броду в присутності каталізаторів — кислот Льюїса (AlCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 тощо):



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

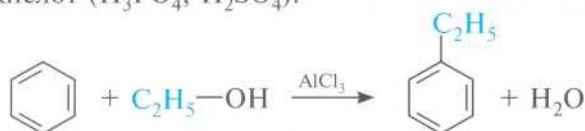




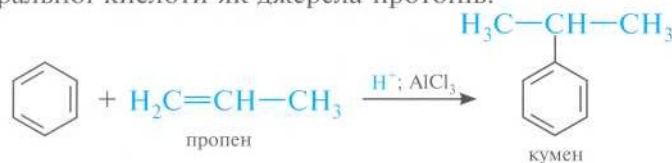
Шарль ФРІДЕЛЬ
(1832—1899)

Французький хімік-органік, мінералог. Основний науковий напрям — каталітичний органічний синтез. Уперше синтезував ацетофенон (1857), молочну кислоту (1861), ізопропіловий спирт (1862), гліцерин (1873), мелісинову (1880), мезокамфорну (1889) кислоти. Разом із Крафтсом досліджував (з 1863) силіційорганічні сполуки, установив чотиривалентність Титану і Силіцію, а також розробив (1877) метод алкілювання та ацилювання ароматичних сполук відповідними алкіл- і ацилгалогенідами в присутності алюміній хлориду (реакція Фріделя — Крафтса). Штучно одержав кварц, рутин і топаз.

Для алкілювання аренів, окрім галогеналканів, можуть бути використані спирти та алкени. Реакції за участю спиртів перебігають у присутності кислот Льюїса або мінеральних кислот (H_3PO_4 , H_2SO_4):



Алкілювання аренів алкенами потребує присутності кислоти Льюїса як каталізатора і мінеральної кислоти як джерела протонів.

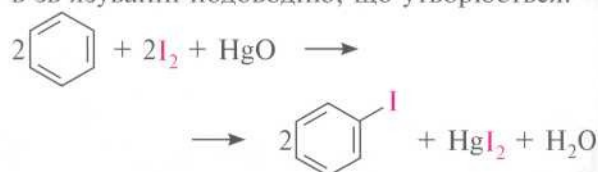


Атакуючою електрофільною частинкою в реакції алкілювання за Фріделем—Крафтсом є карбокатион, який утворюється в кожному конкретному випадку при взаємодії алкілюючого агента і каталізатора.

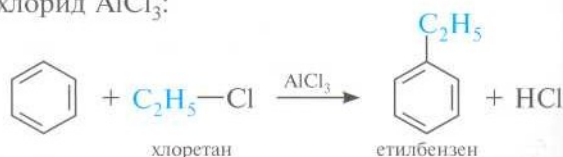
Молекулярний йод порівняно з хлором і бромом слабкий галогенуючий агент. При взаємодії йоду з бенzenом рівновага реакції практично повністю зміщена вбік вихідних речовин:



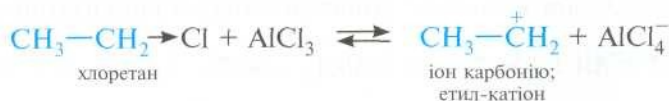
Тому пряме йодування аренів проводять йодом у присутності окисників, таких як HNO_3 або HgO . Роль окисника полягає в зв'язуванні йодоводню, що утворюється:



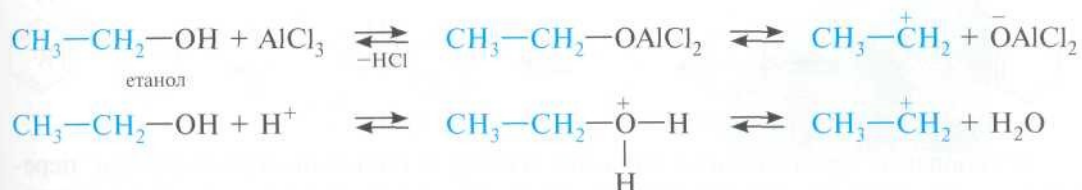
Алкілювання за Фріделем—Крафтсом. Для введення алкільної групи в молекулу бензену і його гомологів як електрофільні реагенти найчастіше використовують галогеналкани. Взаємодія аренів з галогеналканами відбувається в присутності каталізаторів — кислот Льюїса (AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 тощо), з яких найчастіше застосовують алюміній хлорид AlCl_3 :



Утворення електрофілу з галогеналканів:



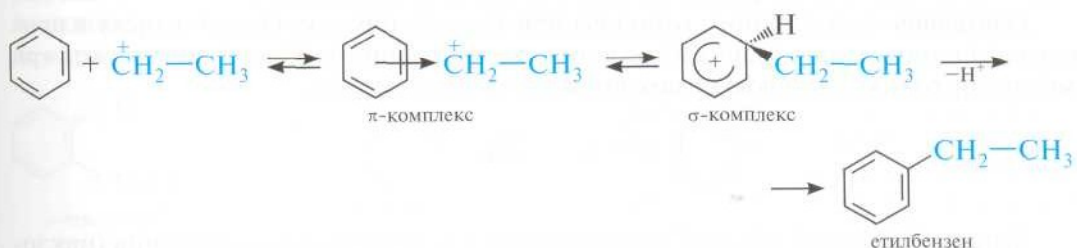
Утворення електрофілу зі спиртів:



Утворення електрофілу з алкенів:



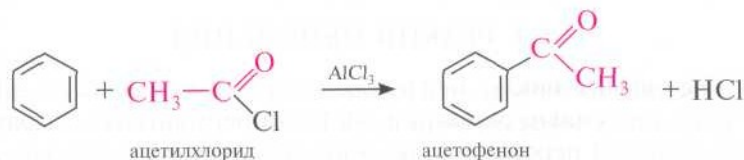
За своїм механізмом реакція алкілювання аналогічна розглянутим вище реакціям нітрування, сульфування і галогенування.



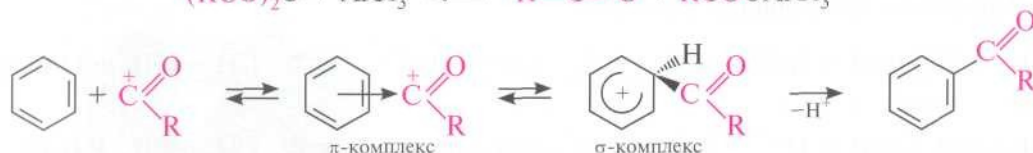
Уведена в бензенове ядро алкільна група, будучи електронодонором, підвищує реакційну здатність ароматичного кільця відносно електрофільних реагентів. Тому утворений у процесі алкілювання продукт більш схильний до взаємодії з електрофілом, ніж вихідний арен. У результаті цього алкілювання часто не завершується на стадії утворення монозаміщеного продукту, а приводить до ди- і поліалкіларенів.

Ацилювання за Фріделем—Крафтсом. Ацилюванням називають процес уведення в молекулу органічної сполуки ацильної групи $\text{R—C}(=\text{O})$.

Ацилювання бензену і його гомологів за Фріделем—Крафтсом переважно здійснюють галогенангідридами або ангідридами карбонових кислот у присутності кислот Льюїса. Ця реакція слугує загальним методом добування ароматичних кетонів.



Електрофілом, який атакує бензенове кільце, у реакції ацилювання є або ацилієвий іон $R-\overset{+}{C}=O$, або комплекс ацилгалогеніду з каталізатором ($RCOAlCl_4^-$):

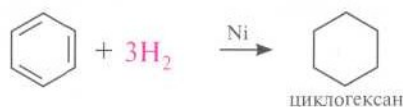


Ацилювання ароматичного ядра, на відміну від алкілювання, перебігає переважно з утворенням монозаміщених продуктів. Ацильна група, будучи електроноакцепторним замісником, знижує реакційну здатність бензенового кільця відносно електрофільних реагентів. Тому диацилпохідні аренів утворюються лише в жорстких умовах.

14.5.2. РЕАКЦІЇ ПРИЄДНАННЯ

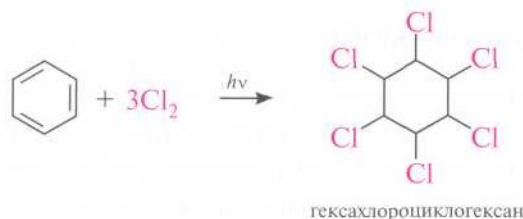
Як зазначалося раніше, реакції приєднання для ароматичних вуглеводнів не характерні. Проте за жорстких умов вони все ж таки можливі.

Гідрювання. Бензен і його гомологи при підвищених температурі і тиску в присутності каталізаторів (найчастіше використовують нікель Ренея) приєднують три молекули водню, утворюючи циклогексан та його похідні:



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

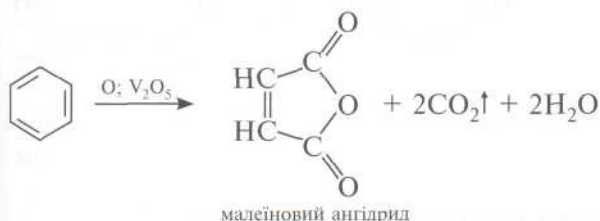
Хлорування. При інтенсивному сонячному освітленні або при ультрафіолетовому опроміюванні бензен приєднує хлор. Реакція перебігає за радикальним механізмом з утворенням суміші стереоізомерів гексахлороциклогексану (*гексахлорану*):



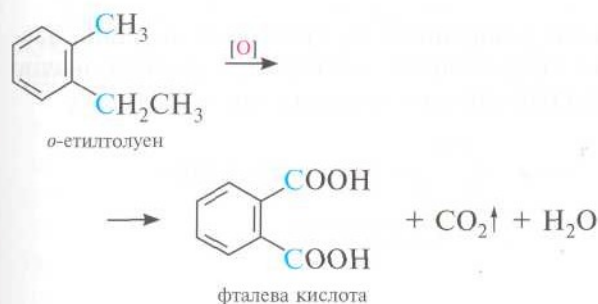
14.5.3. РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ

Окиснення бензенового циклу. Бензенове кільце дуже стійке до дії окисників. За звичайних умов такі сильні окисники, як калій перманганат, нітратна кислота, хром(VI) оксид, гідроген пероксид і такі інші, не окиснюють бензен. Але за жор-

стких умов, наприклад при дії кисню повітря в присутності ванадій(V) оксиду як каталізатора, при температурі 400–500°C бензенове ядро окиснюється, утворюючи малеїновий ангідрид:



Окиснення гомологів бензену. Алкілбензени, на відміну від незамішеного бензену, окиснюються значно легше. При дії сильних окисників (KMnO₄, K₂Cr₂O₇ і под.) окиснюванню піддаються бокові вуглецеві ланцюги. Продуктами окиснення є ароматичні карбонові кислоти. Причому кожен алкільний радикал у бензеновому кільці, незалежно від довжини вуглецевого ланцюга, окиснюється до карбоксильної групи.



Якщо в бензеновому кільці є кілька замісників, то шляхом підбору оптимальних умов можна провести їх послідовне окиснення. Алкільні групи за реакційною здатністю до дії окисників розташовуються в такій послідовності:



Третинні алкільні групи при бензеновому ядрі до карбоксильної групи не окиснюються.

Окиснення алкілбензенів — важливий спосіб добування ароматичних карбонових кислот.

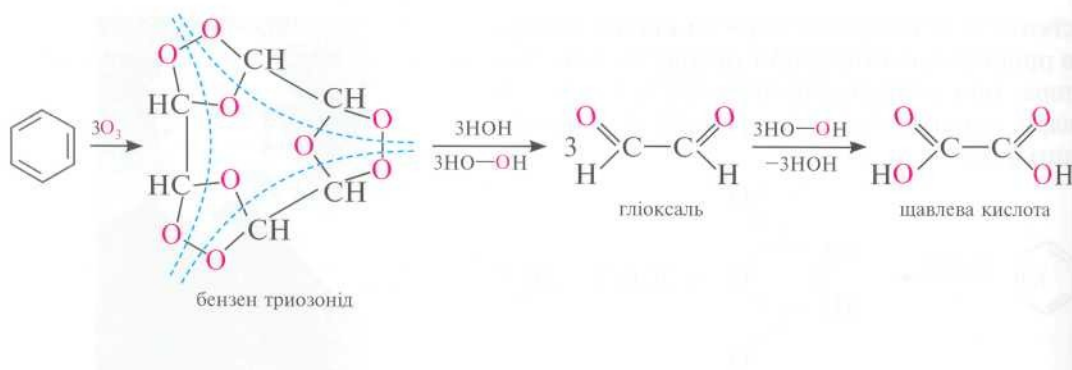
Озонування. Подібно до алкенів, бензен та його гомологи реагують з озоном, утворюючи вибухонебезпечні продукти приєднання — *триозоніди*. Під дією води триозоніди розкладаються з утворенням дикарбонільних сполук і продуктів їх подальшого окиснення — дикарбонових кислот:



Джеймс Мейсон КРАФТС
(1839–1917)

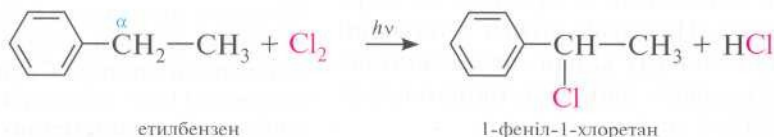
Американський хімік, член Національної академії наук США з 1872 року. Основні наукові дослідження присвячені органічній хімії. Разом із Фріделем досліджував (з 1863) силіцій-органічні сполуки, установив чотиривалентність Титану і Силіцію, а також розробив (1877) метод алкілювання та ацилювання ароматичних сполук відповідними алкіл- і ацилгалогенідами в присутності алюмінію хлориду (реакція Фріделя—Крафтса).

Займався також дослідженнями газових термометрів і вніс величезний вклад у термометрію.



14.5.4. ГАЛОГЕНУВАННЯ ГОМОЛОГІВ БЕНЗЕНУ ЗА УЧАСТІ БОКОВОГО ЛАНЦЮГА

Взаємодія гомологів бензену з галогенами (хлором або бромом) за умов вільнорадикального заміщення (див. с. 133) здійснюється за участі бокового ланцюга. При цьому на атом галогену заміщується, як правило, атом Гідрогену при атомі Карбону, безпосередньо зв'язаному з бензеновим кільцем (α -положення):



Такий напрям заміщення зумовлено утворенням як проміжної активної частинки вільного радикала бензильного типу, в якому електронна густина значно делокалізована за рахунок кон'югації з бензеновим кільцем (див. с. 124):



14.6. ВПЛИВ ЗАМІСНИКІВ У БЕНЗЕНОВОМУ КИЛЬЦІ НА НАПРЯМ І ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЙ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ

У молекулі незаміщеного бензену електронна густина розподілена рівномірно, тому електрофільний реагент може атакувати в однаковій мірі будь-який із шести атомів Карбону.

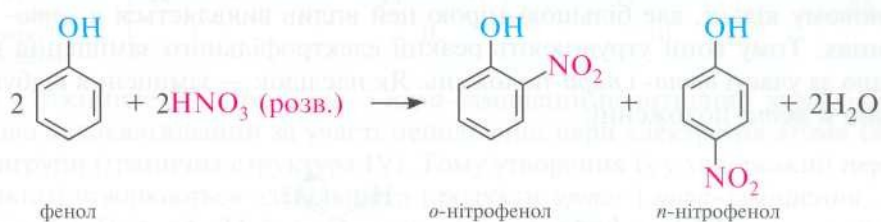
Якщо в бензеновому кільці міститься будь-який замісник, то під його впливом відбувається перерозподіл π -електронної густини циклу, і нова група вступає вже в певні положення відносно наявного замісника. У реакціях електрофільного заміщення монозаміщених бензену, залежно від електронної природи замісника, група, що вступає, може займати переважно *орто*-, *мета*- або *пара*-положення, а реакція відповідно перебігати швидше або повільніше, ніж з незаміщеним бензеном.

За впливом на напрям реакцій електрофільного заміщення і реакційну здатність бензенового кільця замісники можна поділити на дві групи — *замісники I роду* (*орто-*, *пара-орієнтанти*) і *замісники II роду* (*мета-орієнтанти*).

До замісників I роду належать атоми й атомні групи, що виявляють позитивний індуктивний або позитивний мезомерний ефекти: $-\text{O}^-$, $-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$, $-\ddot{\text{N}}\text{HR}$, $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $-\ddot{\text{O}}\text{H}$, $-\ddot{\text{O}}\text{R}$, $-\ddot{\text{N}}\text{HCOR}$, $-\ddot{\text{O}}\text{COR}$, $-\ddot{\text{S}}\text{R}$, $-\ddot{\text{F}}$, $-\ddot{\text{Cl}}$, $-\ddot{\text{Br}}$, $-\ddot{\text{I}}$, $-\text{Alk}$ тощо.

Замісники I роду (за винятком галогенів) збільшують електронну густину в бензеновому кільці і тим самим активують його в реакціях електрофільного заміщення.

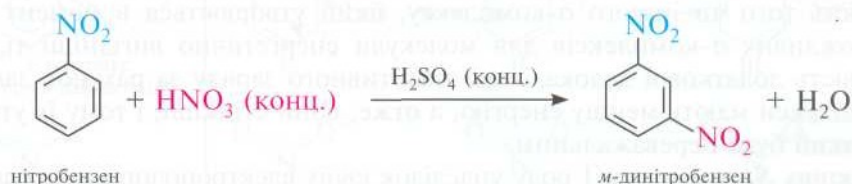
Замісники I роду направляють заміщення переважно в *орто-* і *пара-*положення:



До замісників II роду належать групи, які виявляють негативний індуктивний або негативний мезомерний ефекти: $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CCl}_3$ тощо.

Замісники II роду зменшують електронну густину у бензеновому кільці і знижують швидкість реакції електрофільного заміщення порівняно з незаміщеним бензеном.

Замісники II роду направляють заміщення переважно в *мета-*положення:



Слід зазначити, що наведена вище орієнтація заміщення не є абсолютною, а свідчить лише про головний напрям реакції з переважним утворенням того чи іншого ізомеру. Так, при нітруванні нітробензену утворюється 93% *мета-*, 6% *орто-* і 1% *пара-*динітробензену.

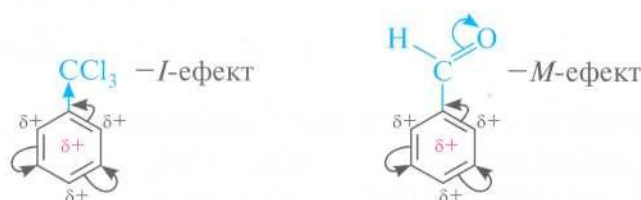
Механізм впливу замісників у бензеновому кільці на напрям і швидкість реакцій електрофільного заміщення можна пояснити з огляду на електронні ефекти, які відіграють суттєву роль як у розподілі електронної густини в стаціонарному стані молекули (*статичний фактор*), так і в стабілізації σ -комплексів, що утворюються в процесі реакції (*динамічний фактор*).

Замісники I роду (крім галогенів) за рахунок *+I-* або *+M-* ефекту виявляють електродонорні властивості. Вони підвищують електронну густину на всіх атомах Карбону бензенового кільця, але більшою мірою на атомах Карбону в *орто-* і *пара-*положеннях (*статичний фактор*):



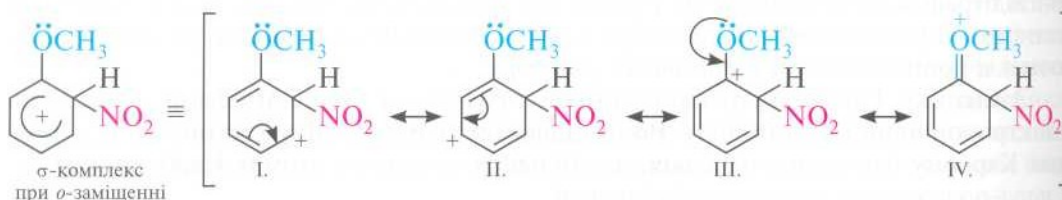
Це сприяє електрофільному заміщенню порівняно з реакціями S_E у незаміщеному бензені і переважній атаці електрофільною частинкою *орто*- і *пара*-положень.

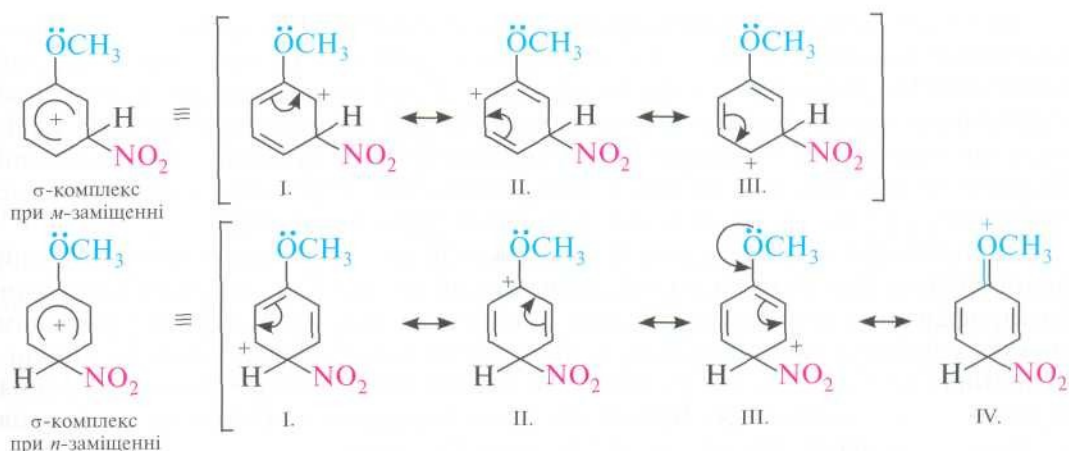
Замісники II роду, навпаки, за рахунок $-I$ або $-M$ -ефектів виявляють електроноакцепторні властивості, викликаючи загальне зменшення електронної густини в бензеновому кільці, але більшою мірою цей вплив виявляється в *орто*- і *пара*-положеннях. Тому вони утруднюють реакції електрофільного заміщення взагалі, а особливо за участі *орто*- і *пара*-положень. Як наслідок — заміщення відбувається переважно в *мета*-положенні:



Слід зазначити, що поряд зі статичним фактором істотний, а іноді й вирішальний вплив на напрям електрофільного заміщення здійснює динамічний фактор. Його суть визначається впливом уже наявного в бензеновому кільці замісника на стійкість того чи іншого σ -комплексу, який утворюється в момент реакції. З усіх можливих σ -комплексів для молекули енергетично вигідніші ті, в яких є можливість додаткової делокалізації позитивного заряду за рахунок замісника. Ці σ -комплекси мають меншу енергію, а отже, вони стійкіші, і тому їх утворення в ході реакції буде переважальним.

У реакціях S_E замісники I роду унаслідок своїх електронодонорних властивостей підвищують стійкість усіх σ -комплексів порівняно з незаміщеним бензеном і, таким чином, збільшують швидкість реакції, але в більшій мірі вони стабілізують σ -комплекси, що відповідають продуктам *орто*- і *пара*-заміщення. Наприклад, при нітруванні метоксибензену кожний з σ -комплексів, який утворюється внаслідок *орто*-, *мета*- і *пара*-заміщення, стабілізований за рахунок делокалізації позитивного заряду між атомами Карбону бензенового кільця (граничні структури I, II, III):

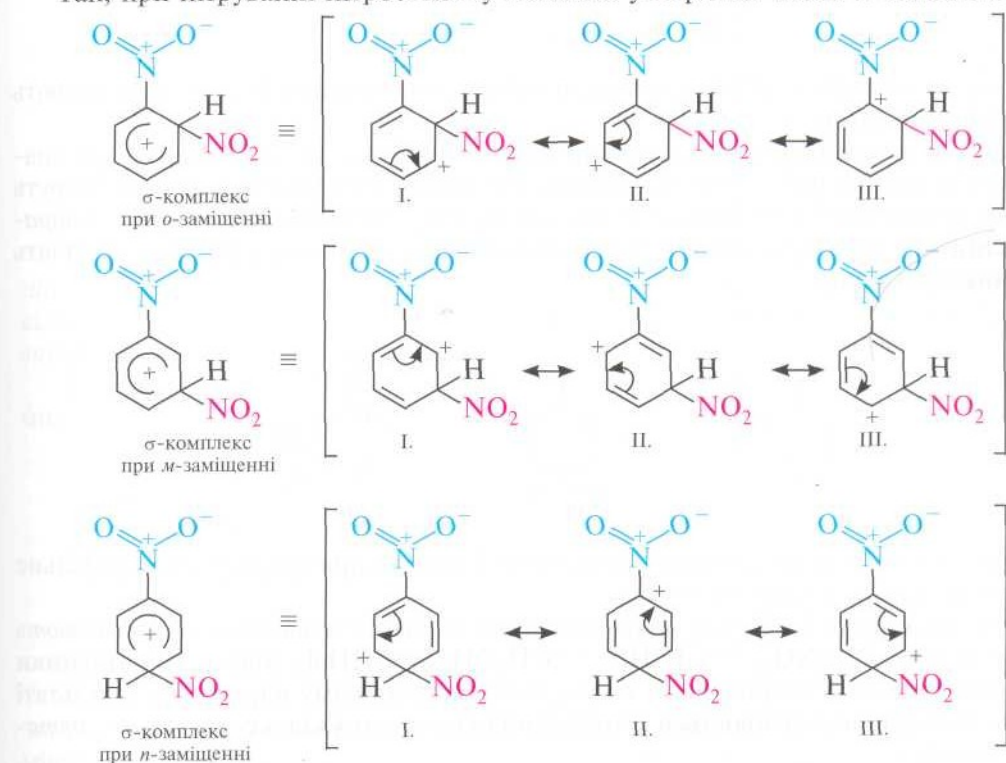




Але в σ -комплексах при *орто*- і *пара*-заміщенні позитивний заряд може бути додатково делокалізований за участі неподіленої пари електронів атома Оксигену метоксигрупи (гранична структура IV). Тому утворення їх у ході реакції переважає. У результаті утворюються здебільшого продукти *орто*- і *пара*-заміщення.

Замісники II роду внаслідок своїх електроноакцепторних властивостей дестабілізують у тій чи іншій мірі всі три можливих σ -комплекси і тим самим утруднюють електрофільне заміщення порівняно з незаміщеним бенzenом. Однак σ -комплекс у *мета*-положенні дестабілізується меншою мірою, ніж σ -комплекс в *орто*- і *пара*-положеннях.

Так, при нітруванні нітробензену можливе утворення таких σ -комплексів:



Як бачимо, серед наведених граничних структур (I—III), які показують делокалізацію позитивного заряду в σ -комплексах, структура III при *орто*-заміщенні і структура II при *пара*-заміщенні містять позитивні заряди на сусідніх атомах. Такі структури енергетично надзвичайно не вигідні і роблять невеликий внесок у резонансний гібрид. Тому σ -комплекси за участі *орто*- і *пара*-положень дестабілізовані більшою мірою, ніж σ -комплекс у *мета*-положенні. У результаті електрофільне заміщення утруднене і проходить переважно в *мета*-положенні.

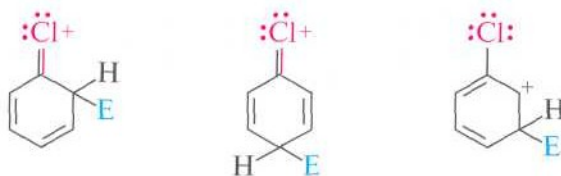
Здебільшого статичний і динамічний фактори діють узгоджено. Але якщо їхній вплив виявляється в протилежних напрямках, то вирішальне значення на напрям електрофільного заміщення здійснює динамічний фактор. Наочним прикладом можуть слугувати арилгалогеніди, в яких атоми галогену виявляють електроноакцепторні властивості, але разом з тим направляють електрофільне заміщення в *орто*- і *пара*-положення. Причиною такої поведінки галогенів як замісників є неузгоджена дія статичного та динамічного факторів.

Як відомо, атом галогену в бензеновому ядрі виявляє негативний індуктивний і позитивний мезомерний ефекти, причому в статичному стані $-I$ -ефект більший за $+M$ -ефект. У результаті відбувається зміщення електронної густини бензенового кільця вбік атома галогену і, отже, реакційна здатність циклу відносно електрофільних реагентів знижується:



Отже, у статичному стані галогени, подібно до орієтантів II роду, утруднюють електрофільне заміщення.

Однак у процесі реакції неподілені пари електронів атома галогену, що знаходяться в кон'югації з π -електронною системою бензенового кільця, беруть участь у додатковій стабілізації σ -комплексів, які утворюються при *орто*- і *пара*-заміщенні, але не беруть участь у стабілізації *мета*- σ -комплексу (про що і свідчать граничні структури):



Тому галогени виступають як замісники I роду і спрямовують електрофільне заміщення в *орто*- і *пара*-положення.

Крім замісників I і II роду існує невелика кількість замісників, які виявляють змішану дію ($-\text{CH}_2\text{NO}_2$, $-\text{CH}_2\text{Hal}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CHHal}_2$ тощо). Ці замісники дещо утруднюють електрофільне заміщення в бензеновому ядрі, але в результаті реакції, як правило, утворюється суміш приблизно рівних кількостей *орто*-, *мета*- і *пара*-ізомерів.

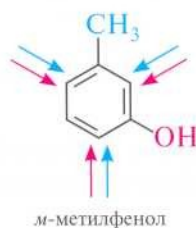
14.6.1. ОРІЄНТАЦІЯ В ДИЗАМІЩЕНИХ БЕНЗЕНУ

За наявності в бензеновому кільці двох замісників їх орієнтуючий вплив здійснюється складніше, але й у цьому разі часто можна правильно передбачити кращий напрям входження нового замісника.

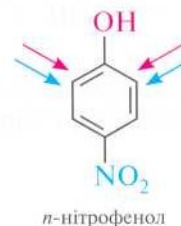
Залежно від електронної природи замісників і їх взаємного розміщення розрізняють *узгоджену і неузгоджену орієнтації*.

При *узгодженій орієнтації* обидва наявні замісники *направляють нову групу в одні і ті ж положення бензенового кільця*. Узгоджена орієнтація характерна для дизаміщених бензену, в яких замісники знаходяться:

➤ в *мета*-положенні один відносно одного і належать до орієтантів одного роду (переважні місця входження нового замісника зазначені стрілками):

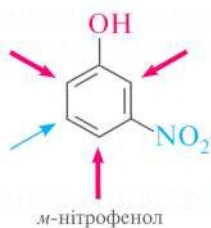


➤ *орто*- або *пара*-положенні один відносно одного, але один з них є замісником I роду, а другий — замісником II роду.



При *неузгодженій орієнтації* один із замісників *направляє нову групу в одні, а другий — в інші положення бензенового кільця*. У результаті, як правило, утворюються кілька різних ізомерів. Однак *переважний напрям заміщення можна визначити, використовуючи такі правила*:

1. Якщо один із замісників є замісником I роду, то переважний напрям заміщення визначає саме він:

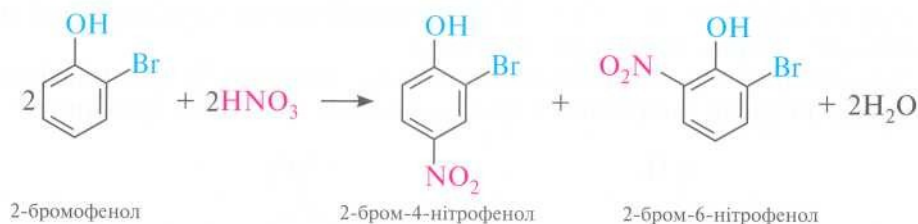


2. Якщо обидва замісники є замісниками I роду, то переважний напрям заміщення визначається сильнішим електродонорним замісником.

За силою орієнтуючого впливу замісники I роду можна розмістити в ряд:



Так, при нітруванні 2-бромфенолу утворюються переважно 2-бром-4-нітрофенол і 2-бром-6-нітрофенол.



3. Якщо обидва замісники є замісниками II роду, електрофільне заміщення здійснюється дуже важко, а переважне місце входження третього замісника визначається сильнішим орієнтантом.

За силою орієнтуючого впливу у реакціях S_E замісники II роду можна розмістити в ряд:



Наприклад, в *o*-нітробензойній кислоті заміщення спрямоване переважно в *meta*-положення відносно карбоксильної групи



Слід також зазначити, що поряд з електронною природою замісників на співвідношення продуктів заміщення впливають просторові чинники. За інших рівних умов через стеричні перешкоди входження третьої групи між двома вже присутніми замісниками малоімовірно.

14.7. ІДЕНТИФІКАЦІЯ МОНОЯДЕРНИХ АРЕНІВ

Для ідентифікації моноядерних аренів найчастіше використовують спектральні методи — УФ-, ІЧ-, ПМР-спектроскопії та мас-спектрометрію.

Бензену і його гомологам притаманне характерне поглинання в УФ-ділянці: інтенсивне поглинання в діапазоні 180—210 нм і малоінтенсивне — в діапазоні 230—270 нм. При високій роздільовальній здатності приладу малоінтенсивна смуга виявляється у вигляді ряду вузьких піків (тонка структура). Малоінтенсивне поглинання в ділянці 230—270 нм із тонкою структурою дуже характерне для ароматичних вуглеводнів, тому часто його називають *смугою бензенового поглинання* (рис. 14.3).

У ІЧ-спектрах бензену та його гомологів є характерні смуги поглинання в ділянці 3100—3000 см^{-1} , що пов'язані з валентними коливаннями ароматичних зв'язків С—Н і смуги в ділянці 1600—1500 см^{-1} , зумовлені валентними коливаннями зв'язків С \cdots С бензенового ядра. Наявність зазначених смуг свідчить про присутність у структурі сполуки бензенового кільця. За характером інших смуг поглинання, особливо в ділянках 2000—1650 і 1225—950 см^{-1} , можна установити кількість і взаємне розташування замісників у бензеновому ядрі.

Сигнали ароматичних протонів у спектрі ПМР бензену і його гомологів виявляються в слабкому полі ($\delta = 6,5\text{...}8,0$ млн $^{-1}$). Це пов'язано з дезекрануванням протонів за рахунок кільцевого струму, який утворюється при дії зовнішнього магнітного поля.

У мас-спектрах бензену і його гомологів спостерігається інтенсивний пік молекулярного іона.

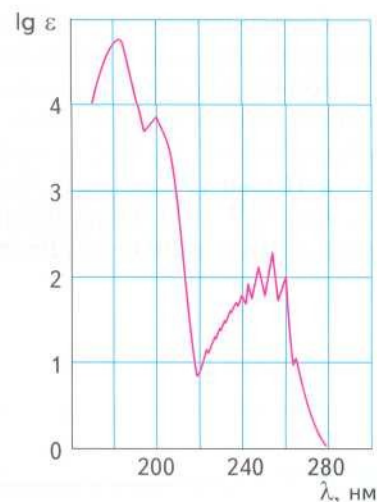


Рис. 14.3. УФ-спектр бензену в газівій фазі: 180—210 нм — інтенсивне; 230—270 нм — малоінтенсивне поглинання

14.8. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Бензен. Безбарвна рідина з характерним запахом (т. кип. 80,1°C), нерозчинний у воді, горить дуже коптявим полум'ям. Бензен сильно отруйний. У хімічній промисловості широко використовується як розчинник і вихідна сировина для виробництва стирену, фенолу, циклогексану, аніліну, барвників, лікарських препаратів.

Толуен (метилбензен). Безбарвна рідина з характерним запахом (т. кип. 110,6°C). Толуен практично нерозчинний у воді, змішується з етиловим спиртом і діетиловим етером. Використовується у виробництві лаків, друкарських фарб, бензойної кислоти, вибухових речовин, лікарських препаратів тощо, а також як добавка до моторного пального для підвищення октанового числа бензинів. Має слабку наркотичну дію.

Ксилени (*o*-, *m*- і *n*-диметилбензени). Безбарвні рідини з запахом бензену. Змішуються з етанолом, діетиловим етером, ацетоном, хлороформом, бензеном. Суміш ізомерних ксиленів, так званий технічний ксилен (т. кип. 138—144°C), використовується в промисловості як розчинник і високооктанова добавка до моторного пального.

Стирен (вінілбензен). Безбарвна рідина зі своєрідним запахом (т. кип. $145,2^{\circ}\text{C}$). Використовується у виробництві полістиролу, синтетичного каучуку.

Кумен (ізопропілбензен). Безбарвна рідина (т. кип. $152,4^{\circ}\text{C}$). Нерозчинний у воді, змішується з етанолом, діетиловим етером, бенzenом. Використовується у виробництві фенолу й ацетону.

п-Цимен (1-ізопропіл-4-метилбензен). Безбарвна рідина з приємним запахом (т. кип. $177,4^{\circ}\text{C}$). Нерозчинний у воді, розчиняється в етанолі, хлороформі, ацетоні, діетиловому етері. Входить до складу жирних олій багатьох рослин.

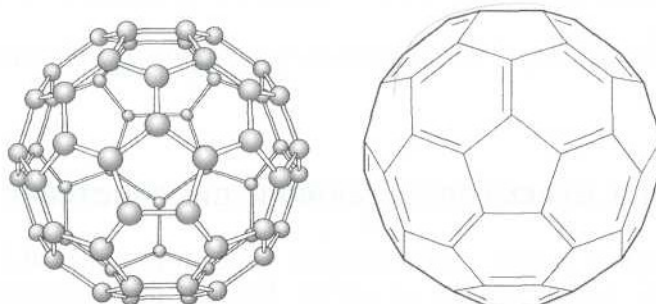


Фулерени

У жовтні 1996 року Харольд В. Крото (Великобританія), Річард Сmolлі і Роберт Керл (США) були удостоєні Нобелівської премії за відкриття нової модифікації Карбону — C_{60} .

Сполуку C_{60} було названо «бакмінстерфулерен» або «бакі-бол» на честь відомого архітектора Бакмінстера Фуллера. Він розробив незвичайні сферичні будівлі, основним фрагментом яких є повторювані гексагональні фрагменти. Для того щоб геометричне тіло набуло сферичної поверхні, необхідно в певні положення ввести п'ятикутні фрагменти.

Структура C_{60} нагадує футбольний м'яч, зшитий із 20 шести- і 12 п'ятикутних фрагментів.



Молекула фулерену C_{60}

У молекулі фулерену sp^2 -гібридизовані карбонові атоми утворюють σ -зв'язки з трьома сусідніми атомами Карбону. У результаті перекривання негібридизованих $2p_z$ -орбіталей формується делокалізована МО. Кожен атом Карбону надає в систему делокалізованих МО по одному електрону. Таким чином, 20 шестикутних циклів у складі C_{60} є бенzenовими кільцями. Наявність таких кілець — аргумент, що пояснює стійкість нової модифікації Карбону.

Виникло уявлення про групу сполук за назвою «фулерени» як про нову групу ароматичних сполук. Вони більш реакційноздатні порівняно з аренами. Вступають у реакції нуклеофільного приєднання, що не характерно для аренів.

Фулерени C_{60} мають високу електронну спорідненість і легко акцептують електрони з лужних металів. Отримано сіль C_{60}K , що має надпровідні властивості.

Дослідження у сфері фулеренів тривають.

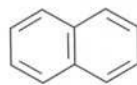
Глава 15

БАГАТОЯДЕРНІ АРЕНИ З КОНДЕНСОВАНИМИ (АНЕЛЬОВАНИМИ) БЕНЗЕНОВИМИ ЦИКЛАМИ

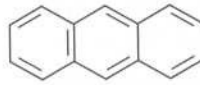
Багатоядерні аरени з конденсованими циклами містять у своєму складі два або більше бензенових ядра, що мають спільні атоми Карбону.

Залежно від способу зчленування циклів розрізняють два основних типи конденсованих систем:

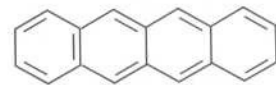
➤ конденсовані системи з лінійним розміщенням циклів:



нафтален

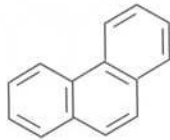


антрацен

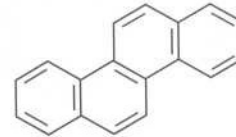


тетрацен

➤ конденсовані системи з ангулярним (від англ. *angel* — кут) розміщенням циклів:



фенантрен



хризен

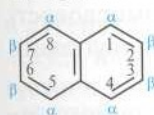
Найважливішими представниками конденсованих аренив є *нафтален*, *антрацен* і *фенантрен*.

15.1. НАФТАЛЕН

Уперше нафтален було виділено з кам'яновугільної смоли 1819 року. Елементний склад його молекули встановив російський хімік Олександр Абрамович Воскресенський 1838 року, а будову довів німецький хімік Карл Гребе 1898 року.

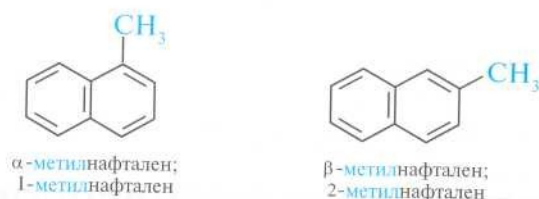
15.1.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

Молекула нафталену складається з двох конденсованих бензенових кілець. Нумерацію атомів Карбону нафталенового ядра здійснюють відповідно до правил IUPAC.



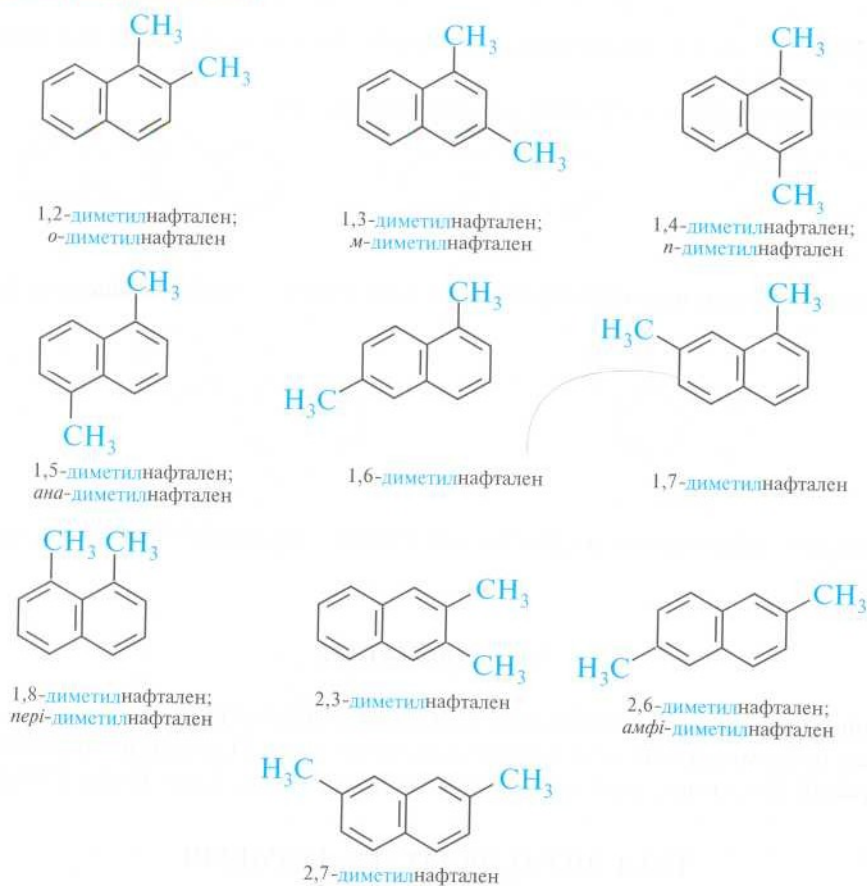
У молекулі нафталену, на відміну від бензену, атоми Карбону не рівнозначні. Атоми Карбону в положеннях 1, 4, 5, 8 прийнято позначати символом α і називати α -положення, а в положеннях 2, 3, 6, 7 — символом β і називати відповідно β -положення.

Унаслідок нерівнозначності положень однозаміщені нафталени існують у вигляді α - і β -ізомерів:



У номенклатурі дизамішених нафтадену поряд з цифровими локантами положень замісників використовують також позначення: *орто*-положення — 1,2; *мета*- — 1,3; *пара*- — 1,4; *ана*- — 1,5; *пері*- — 1,8; *амфі*- — 2,6.

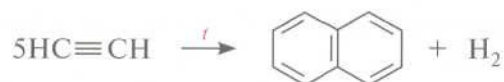
Двозамішені нафтадени з однаковими замісниками можуть існувати у вигляді десяти *ізомерів положення*:



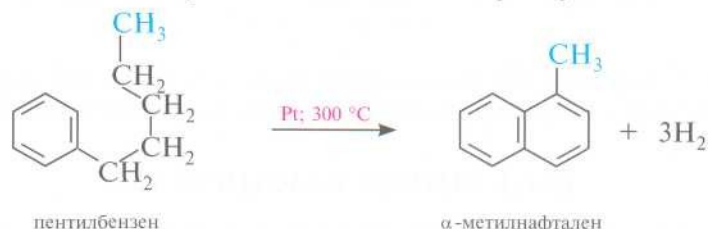
15.1.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Нафтаден, його монометильні та деякі диметильні похідні в промисловості добувають переважно з *кам'яновугільної смоли* (вміст нафтадену в кам'яновугільній смолі становить близько 10%).

Крім того, відомий *ряд синтетичних методів* добування нафтадену та його гомологів. Так, нафтаден поряд з бензеном утворюється при *пропусканні ацетилену через нагріті до 700–800 °С трубки*:



Нафтален і його гомологи одержують шляхом дегідроциклізації алкілбензенів з боковим ланцюгом з чотирьох і більше атомів Карбону:



Однак у зв'язку з високим вмістом нафталену і його гомологів у кам'яновугільній смолі синтетичні методи добування не мають практичного значення.

15.1.3. БУДОВА НАФТАЛЕНУ

Електронна будова нафталену схожа з будовою бензену. Аналогічно бензену молекула нафталену планарна (плоска). Усі атоми Карбону перебувають у sp^2 -гібридизації. Кожний з десяти атомів Карбону надає p -атомну орбіталь для утворення замкненої кон'югованої системи, яка охоплює всі атоми Карбону (рис. 15.1).

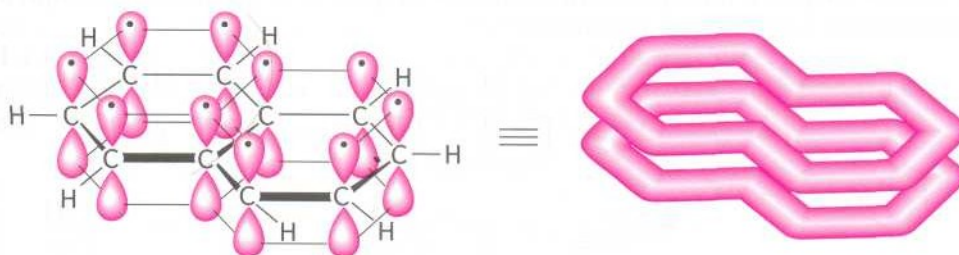
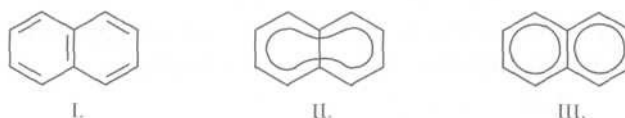


Рис. 15.1. Схема утворення замкненої π -електронної системи в молекулі нафталену

Загальна кількість π -електронів у кон'югованій системі відповідає правилу ароматичності Гюккеля (див. с. 193).

Проте ступінь ароматичності нафталену нижчий, ніж бензену. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що в нафталені порушена характерна для бензену вирівняність вуглець-вуглецевих зв'язків: зв'язки $\text{C}^\alpha\text{—C}^\beta$ укорочені, а зв'язки $\text{C}^\beta\text{—C}^\beta$ видовжені порівняно з вуглець-вуглецевими зв'язками бензену. Так, у молекулі нафталену довжина зв'язку $\text{C}^\alpha\text{—C}^\beta$ становить 0,136 нм, зв'язку $\text{C}^\beta\text{—C}^\beta$ — 0,142 нм, тоді як у бензені всі вуглець-вуглецеві зв'язки мають довжину 0,139 нм. Як бачимо, у молекулі нафталену хімічні зв'язки між α - і β -атомами Карбону більше нагадують подвійні (довжина зв'язку >C=C< в алкенах 0,134 нм). Унаслідок різної довжини вуглець-вуглецевих зв'язків у молекулі нафталену π -електронна густина розподілена нерівномірно. Електронна густина у α -атомів Карбону вища, ніж у β -атомів. Відповідно і енергія резонансу нафталену (255,2 кДж/моль) значно менша подвоєної енергії резонансу бензену ($2 \cdot 150,7 = 301,4$ кДж/моль). Тому нафтален легше за бензен вступає в реакції заміщення, приєднання, окиснення і відновлення.

Для зображення молекули нафталену в хімічній літературі використовують структурні формули I—III.



Застосування формули III малообґрунтоване, тому що нафтален не містить у своїй структурі двох незалежних замкнених кон'югованих систем бензену.

15.1.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

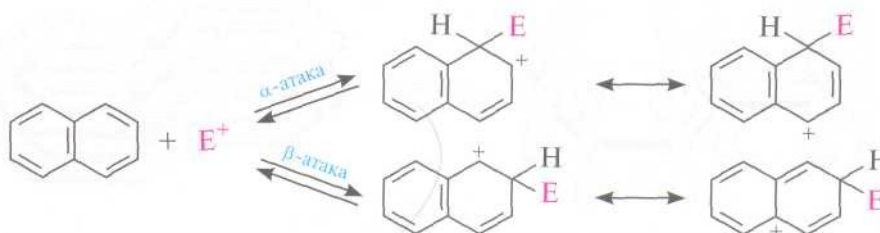
Для нафталену, як і бензену, властиві реакції електрофільного заміщення, приєднання, відновлення та окиснення.

РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ (S_E)

У реакції електрофільного заміщення нафтален вступає легше, ніж бензен.

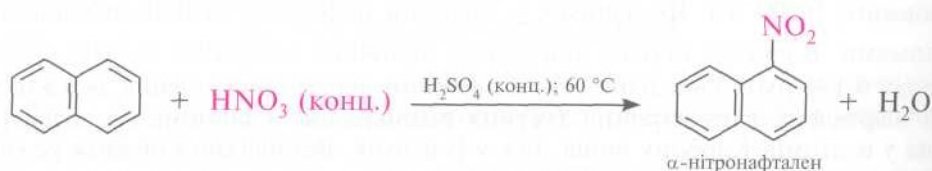
При взаємодії з електрофільними реагентами утворюються переважно продукти α -заміщення.

Переважний напрям заміщення в α -положенні зумовлений тим, що, по-перше, в α -положенні нафталену електронна густина вища, ніж у β -положенні (*статичний фактор*), а по-друге, при атаці електрофілу в α -положенні утворюється стабільніший, а тому енергетично більш вигідний для молекули σ -комплекс, ніж при атаці в β -положенні (*динамічний фактор*):



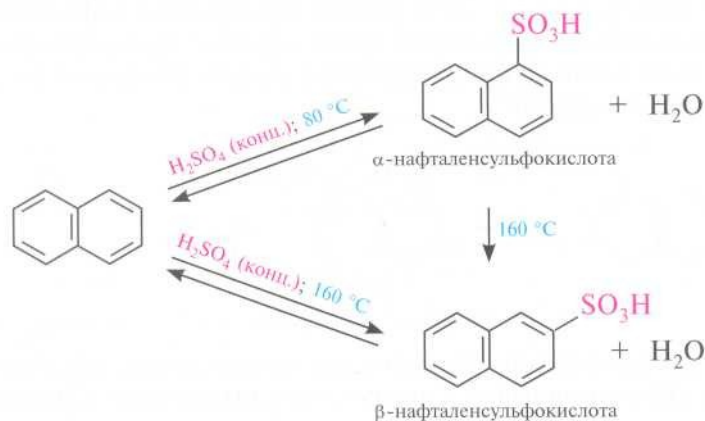
З наведеної схеми видно, що при електрофільному заміщенні в α -положенні утворюється σ -комплекс, в якому позитивний заряд може бути делокалізований без порушення ароматичної системи сусіднього кільця, тоді як у σ -комплексі, що утворюється при заміщенні в β -положенні, делокалізація позитивного заряду можлива тільки за рахунок порушення ароматичної системи сусіднього кільця, що спричиняє додаткову витрату енергії.

Нітрування. Нафтален досить легко нітрується нітруючою сумішшю з утворенням α -нітронафталену:



За більш жорстких умов здійснюється подальше нітрування, яке приводить до утворення суміші 1,5- і 1,8-динітронафталенів.

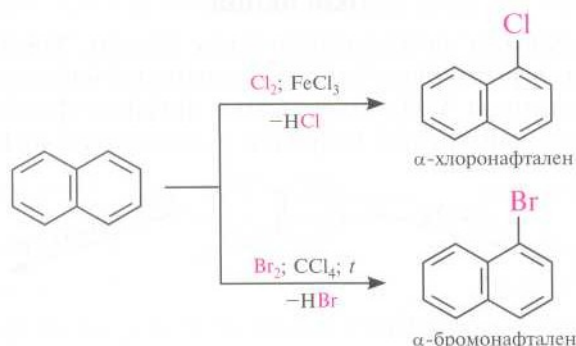
Сульфування. Нафтаден піддається сульфуванню при дії концентрованої сульфатної кислоти. Суттєво впливає на напрям реакції сульфування температура реакційного середовища. Залежно від температури реакція сульфування може перебігати переважно в α - або β -положенні. Так, сульфування нафтадену при температурі 80°C призводить до утворення α -нафтаденсульфоїкислоти, а при 160°C — переважно β -нафтаденсульфоїкислоти:



При нагріванні до температури 160°C α -ізомер перетворюється в β -ізомер.

У присутності 20%-вого олеуму при 40°C α -нафтаденсульфоїкислота сульфується далі, утворюючи суміш 1,5- і 1,6-нафтадендисульфоїкислот.

Галогенування. Нафтаден хлорується при температурі 90 — 110°C в присутності ферум(III) хлориду з утворенням переважно α -хлоронафтадену. Бромовання нафтадену в α -положення проходить легко за відсутності каталізатора:

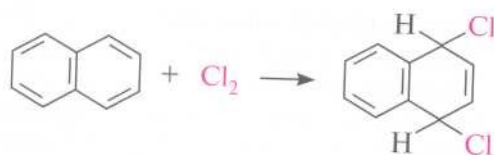


Алкилювання та ацилювання. У присутності кислот Льюїса (AlCl_3 , SnCl_4 тощо) нафтаден взаємодіє з галогеналканами і галогенангідрідами карбонових кислот з утворенням суміші α - і β -заміщених ізомерів.

РЕАКЦІЇ ПРИЄДНАННЯ

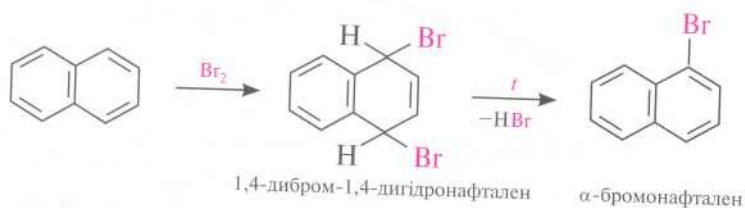
Нафтаден значно легше, ніж бензен, вступає в реакції приєднання, тому що зв'язки між α - і β -атомами Карбону в молекулі нафтадену мають більшу ненасиченість, ніж зв'язки $\text{C}\cdots\text{C}$ у бензені.

Так, при звичайній або пониженій температурі за відсутності каталізатора нафтаден приєднує молекулу хлору з утворенням продукту 1,4-приєднання:



1,4-дигідро-1,4-дихлоронафтален

Розглянута раніше (див. с. 219) реакція бромовання нафталену відбувається за схемою приєднання—відщеплення, тобто спочатку бром приєднується в положення 1 і 4, а потім продукт приєднання при нагріванні відщеплює бромоводень, утворюючи α -бромонафтален:



1,4-дибром-1,4-дигідронафтален

 α -бромонафтален

У присутності каталізатора Ni нафтален значно легше, ніж бензен, приєднує водень. Процес гідування нафталену проходить ступінчасто. Спочатку при температурі 150 °C утворюється 1,2,3,4-тетрагідронафтален (*тетралін*), який при 200 °C гідується далі з утворенням декагідронафталену (*декаліну*):

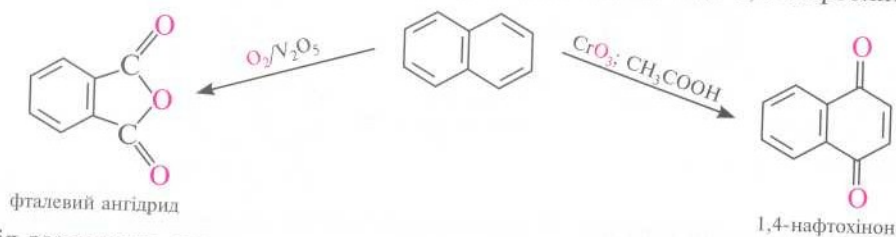


тетралін

декалін

ОКИСНЕННЯ

Нафтален окиснюється набагато легше, ніж бензен. Залежно від умов окиснювання утворюються різні продукти. При окисненні нафталену киснем повітря в присутності каталізатора V_2O_5 утворюється ангідрид фталевої кислоти. Дією хром(VI) оксиду в оцтовій кислоті нафтален окиснюється до 1,4-нафтохінону:



фталевий ангідрид

1,4-нафтохінон

Слід зазначити, що при окисненні гомологів нафталену, на відміну від гомологів бензену, більш чутливе до дії окисників нафталенове ядро:

 β -метилнафтален

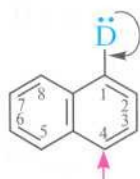
2-метил-1,4-нафтохінон

15.1.5. ОРІЄНТАЦІЯ ЗАМІЩЕННЯ В НАФТАЛЕНОВОМУ ЯДРІ

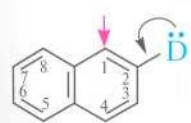
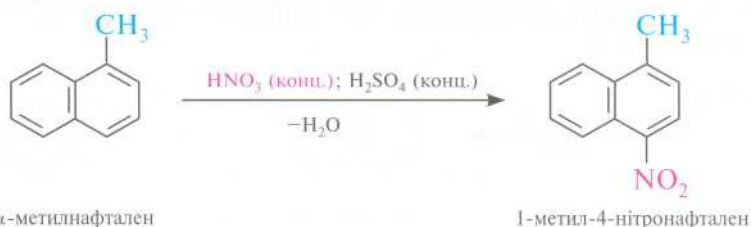
Якщо нафталенове ядро вже містить якийсь замісник, то, як і в разі монозаміщених бензену, при електрофільному заміщенні можна з певною точністю передбачити напрям уходження нового замісника. Однак правила орієнтації в нафталеновому циклі порівняно з правилами орієнтації в бензеновому кільці мають деякі особливості.

Напрямок електрофільного заміщення в монозаміщених нафталену визначається:

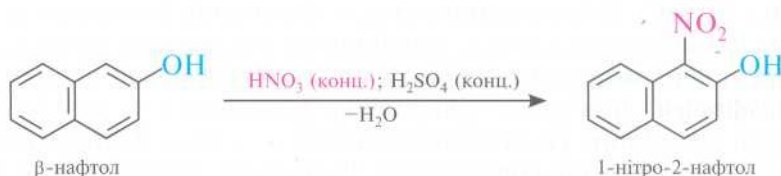
- електронною природою і положенням уже наявного замісника;
- підвищеною реакційною здатністю α -положення.



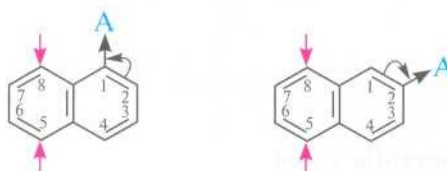
Електронодонорні замісники (*o*-, *n*-орієнтанти), підвищуючи в цілому електронну густину у нафталеновому циклі, у більшій мірі активують кільце, з яким зв'язаний замісник. Тому входження нового замісника відбувається переважно в це ж кільце і в α -положення як більш реакційноздатне. При наявності електронодонорного замісника в α -положенні новий замісник вступає здебільшого в положення 4, яке є *para*-положенням відносно наявного замісника і α -положенням нафталенового циклу:



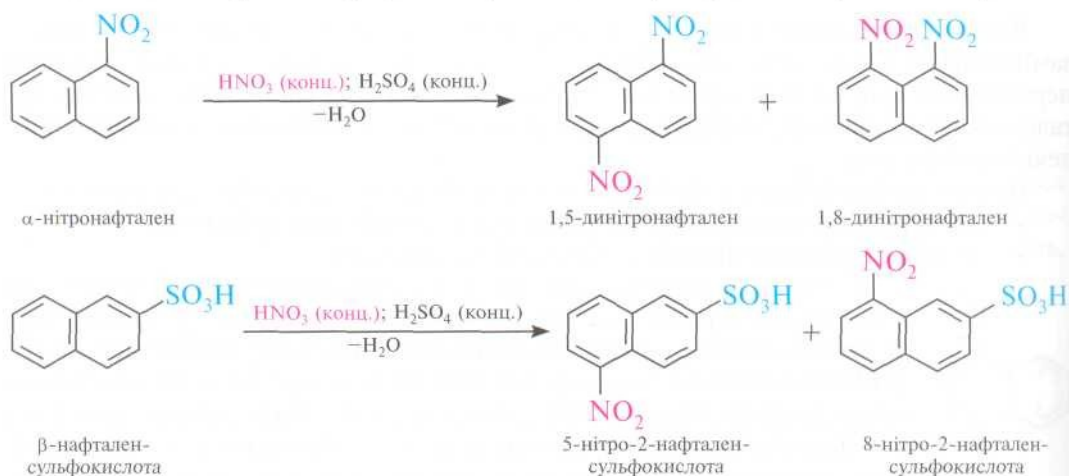
У разі, коли електронодонорний замісник (*o*-, *n*-орієнтант) перебуває в β -положенні, новий замісник при електрофільному заміщенні спрямовується переважно в положення 1, яке є *ortho*-положенням відносно наявного замісника і α -положенням нафталенового циклу:



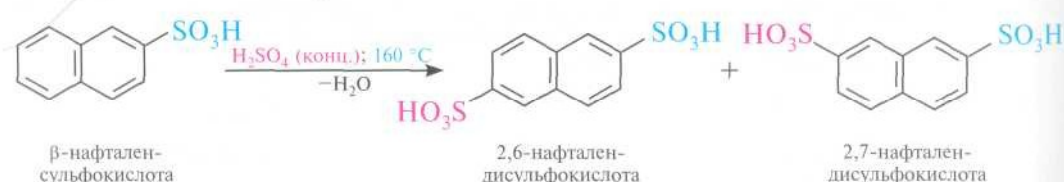
Якщо в нафталеновому циклі міститься електроноакцепторний замісник, то за рахунок *-I*- або *-M*-ефектів він у цілому дезактивує нафталенове ядро відносно електрофільного заміщення, але в більшій мірі дезактивується кільце, з яким зв'язаний цей замісник. Тому новий замісник вступає в сусіднє кільце. З огляду на підвищену реакційну здатність α -положень заміщення відбувається переважно в положеннях 5 і 8:



Здебільшого при електрофільному заміщенні утворюється суміш ізомерів:



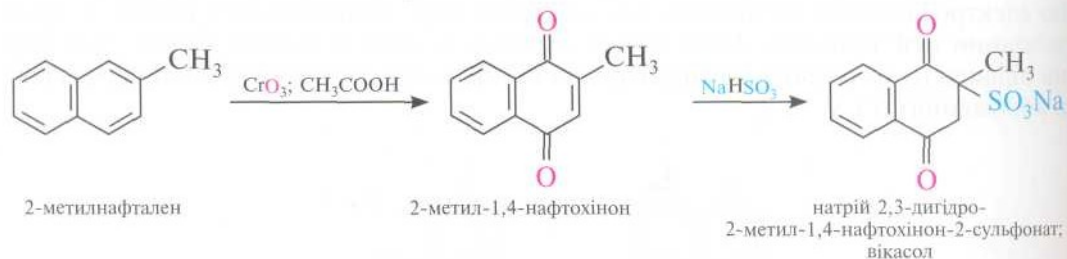
У зв'язку з особливістю реакції сульфування при високих температурах і тривалому нагріванні сульфогрупа направляється переважно в β -положення сусіднього кільця (положення 6 і 7):



15.1.6. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Нафтален. Безбарвна кристалічна речовина з характерним запахом, має високу леткість, т. пл. $80,3^\circ C$. Добре розчиняється в органічних розчинниках, погано — у воді. Нафтален використовують у виробництві фталевого ангідриду, тетраліну, декаліну, барвників, лікарських засобів. Застосовується як інсектицид.

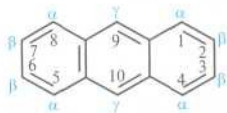
2-Метилнафтален. Безбарвна кристалічна речовина з т. пл. $34,4^\circ C$. Добре розчиняється в органічних розчинниках, погано — у воді. 2-Метилнафтален використовують переважно для виробництва лікарського препарату «Вікасол» (синтетичний вітамін К). Для цього спочатку 2-метилнафтален окиснюють хром(VI) оксидом, а потім дією $NaHSO_3$ одержують водорозчинну похідну:



Вікасол підвищує згортання крові.

15.2. АНТРАЦЕН

Антрацен уперше було виділено з кам'яновугільної смоли 1832 року французькими хіміками Ж. Дюма і О. Лораном.



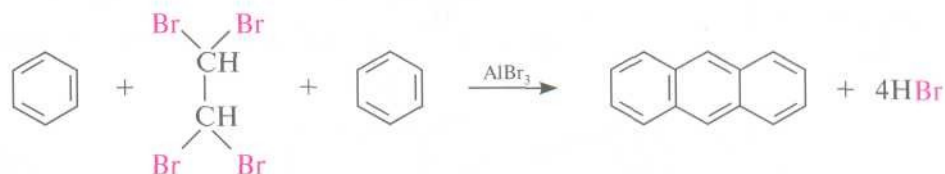
Молекула антрацену складається з трьох лінійно конденсованих бензенових циклів. Нумерацію атомів Карбону проводять, як показано на структурній формулі.

Положення 1, 4, 5 і 8 у молекулі антрацену називають α -положеннями, положення 2, 3, 6 і 7 — β -, а 9 і 10 — γ - або μ - (мезо — середній) положеннями.

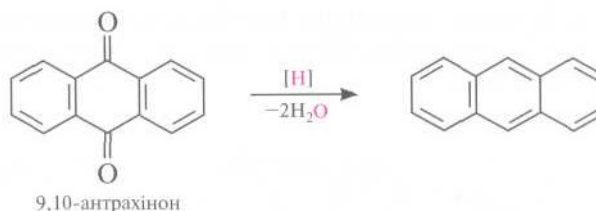
15.2.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

У промисловості антрацен добувають з антраценової фракції кам'яновугільної смоли. Антрацен можна одержати і синтетично.

Алкилювання бензену за Фріделем—Крафтсом 1,1,2,2-тетраброметаном:



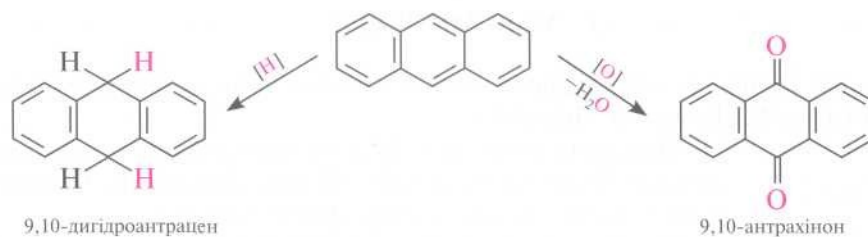
Відновлення 9,10-антрахінону:



15.2.2. БУДОВА. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Молекула антрацену плоска. Усі атоми Карбону знаходяться в sp^2 -гібридизації. Кількість π -електронів (14 електронів) підпорядковується правилу ароматичності Гюккеля. Разом з тим електронна густина в молекулі антрацену розподілена ще нерівномірніше, ніж у нафталені. Енергія резонансу антрацену (351,5 кДж/моль) значно менша потроєної енергії резонансу бензену ($3 \cdot 150,5 = 451,5$ кДж/моль). Тому антрацен має менш виражену ароматичність, ніж нафтален, і значно меншу за бензен. Антрацен порівняно з нафталеном у більшій мірі схильний до реакцій приєднання та окиснення. Реакції електрофільного заміщення для антрацену проходять легко, але здебільшого вони супроводжуються утворенням проміжних продуктів приєднання, які можна виділити в індивідуальному вигляді. Найбільш реакційноздатними в антрацені є мезо-положення (положення 9 і 10).

Антрацен легко відновлюється воднем у момент виділення й окиснюється концентрованою нітратною кислотою з утворенням відповідно 9,10-дигідроантрацену і 9,10-антрахінону:



Реакції електрофільного заміщення, зокрема галогенування і нітрування, перебігають в положенні 9. При взаємодії з хлором або бромом спочатку утворюються продукти приєднання в положеннях 9 і 10, які при нагріванні відщеплюють галогеноводень, перетворюючись у 9-галогенантрацени:



У результаті сульфування антрацену сульфатною кислотою при нагріванні утворюється суміш 1- і 2-антраценсульфокислот, які є більш стійкими ізомерами, ніж 9-антраценсульфокислота.



Антрацен використовується переважно у виробництві антрахінону і барвників.

15.3. ФЕНАНТРЕН

Фенантрен — структурний ізомер антрацену. Його молекула складається з трьох конденсованих ангулярно бензенових циклів. Структурну формулу фенантрена подають двояко:



Нумерацію атомів Карбону в молекулі фенантрена здійснюють, як показано на структурній формулі.

Добувають фенантрен здебільшого з антраценової фракції кам'яновугільної смоли. Відомі також синтетичні методи добування фенантрени та його гомологів.

За фізичними властивостями фенантрен безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 101 °С), нерозчинний у воді, легко розчиняється в органічних розчинниках. Бензенові розчини фенантрени мають блакитну флуоресценцію.

За будовою і реакційною здатністю фенантрен дуже схожий з антраценом. Як і антрацен, він ароматична сполука, однак ароматичний характер фенантрени виражений дещо сильніше. Так, енергія резонансу фенантрени (387 кДж/моль) на 35,5 кДж/моль вища, ніж антрацену.

Фенантрен так само, як і антрацен, легко вступає в реакції електрофільного заміщення, відновлення та окиснення. Найбільш активними є положення 9 і 10. Хімічний зв'язок між С-9 і С-10 у фенантрени надто нагадує подвійний, тому при електрофільному заміщенні в окремих випадках утворюються проміжні продукти приєднання, які можна виділити в індивідуальному вигляді:



При нітруванні фенантрени нітратною кислотою в середовищі оцтової кислоти утворюється 9-нітрофенантрен.

Каталітичне гідрування фенантрени призводить до утворення 9,10-дигідрофенантрени, при окиснюванні утворюється 9,10-фенантренхінон:

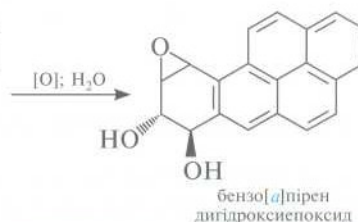
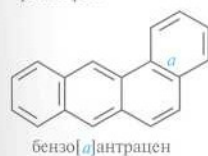


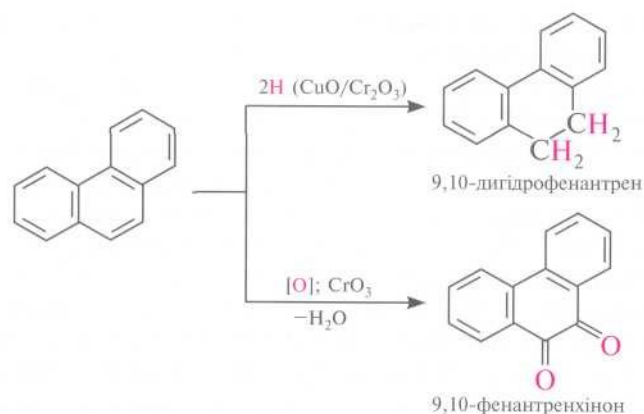
Промутагени

У ряду конденсованих аренів виявлена численна група промутагенів, тобто речовин, що здобувають мутагенну активність, коли піддаються метаболізму в живому організмі. Високий їх вміст у кам'яновугільній смолі, автомобільних вихлопних газах, тютюновому димі тощо.

У 1933 році здійснений синтез одного з найбільш небезпечних канцерогенів — бензо[а]пірену. Потрапляючи в організм, ця сполука піддається ферментативному розщепленню з утворенням бензо[а]пірен дигідроксиепоксиду.

Наявність у структурі продукту окиснення високореакційного тричленного циклу з атомом Оксигену (див. *Оксиран*, с. 543) визначає взаємодію з основами, які входять до складу ДНК. Як наслідок, відбуваються серйозні порушення процесу поділу клітин і генетичного коду організму.





Сам фенантрен не знайшов значного практичного використання. Однак його частково або повністю гідровані похідні входять до складу багатьох природних сполук, які мають фізіологічну активність,— *стероїдів* (див. розд. 37.3.2), *алкалоїдів* (див. розд. 33.6) тощо. Так, в основі стероїдів покладено скелет стерану, який є конденсованою системою, що складається з повністю гідрованого фенантренового ядра (*пергідрофенантрени*) і циклопентану:



Глава 16

БАГАТОЯДЕРНІ АРЕНИ З ІЗОЛЬОВАНИМИ БЕНЗЕНОВИМИ ЦИКЛАМИ

До багатоядерних аренив з ізольованими циклами належать вуглеводні, які містять два або більше бензенових цикли, сполучених між собою або σ -зв'язком, або через аліфатичний вуглецевий ланцюг.

Найважливішими представниками цієї групи сполук є біфеніл, дифенілметан і трифенілметан.

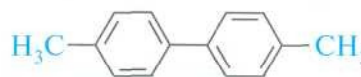
16.1. БІФЕНІЛ

Молекула біфенілу містить два бензенових кільця, сполучених σ -зв'язком.

Для позначення положення замісників у молекулі біфенілу використовують цифрові локанти і позначення *o*-(*орто*-), *m*-(*мета*-) і *p*-(*пара*-) відповідно. Атоми Карбону кожного бензенового кільця нумерують окремо, починаючи з атома Карбону, через який здійснюється зв'язок із іншим циклом:



біфеніл



4,4'-диметилбіфеніл;
p,p'-диметилбіфеніл

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

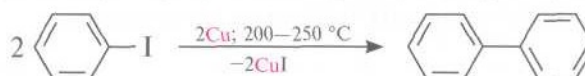
16.1.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

У невеликій кількості біфеніл міститься в кам'яновугільній смолі.

В промисловості застосовують кілька синтетичних способів добування біфенілу
Дегідрування бензену:



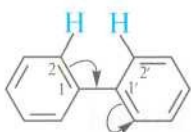
Нагрівання йодобензену в присутності порошку міді (реакція Ульмана):



16.1.2. БУДОВА. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

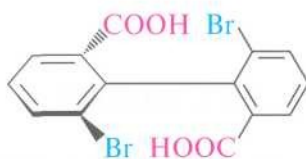
Два бензенових кільця в молекулі біфенілу сполучені між собою σ -зв'язком, довжина якого (0,148 нм) трохи менша від довжини вуглець-вуглецевого зв'язку в алканах (0,154 нм). Зменшення довжини σ -зв'язку зумовлене мезомерною взає-

модією π -електронів бензенових кілець, яка, як відомо, найефективніша при планарному розміщенні циклів.

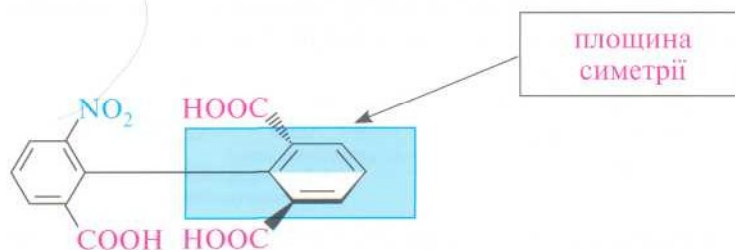


Однак унаслідок взаємного відштовхування атомів Гідрогену в положеннях 2 і 2' мезомерна взаємодія між бензеновими циклами в біфенілі затруднена.

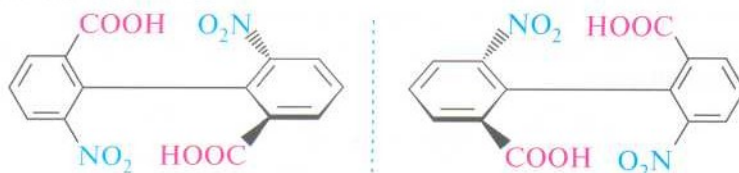
За даними електронографічних досліджень у газовій фазі бензенові кільця біфенілу розташовані під кутом 45° один до одного. Отже, навколо σ -зв'язку в молекулі біфенілу можливе вільне обертання. При відсутності в *орто*-положеннях замісників бар'єр обертання невеликий. Але якщо в *орто*-положеннях обох бензенових кілець містяться об'ємні замісники, то через просторові перешкоди вільне обертання навколо σ -зв'язку, що з'єднує два цикли, стає неможливим і бензенові ядра розміщуються у взаємно перпендикулярних площинах:



Якщо принаймні хоча б в одному з бензенових кілець в *орто*-положеннях є однакові замісники, то така молекула має площину симетрії, а отже, вона ахіральна:



Але якщо в *орто*-положеннях кожного бензенового ядра молекули біфенілу є різні замісники, молекула не має площини симетрії і стає хіральною, що, як відомо, зумовлює появу оптичної ізомерії. Так, 6,6'-динітродифенова кислота існує у вигляді двох енантіомерів:



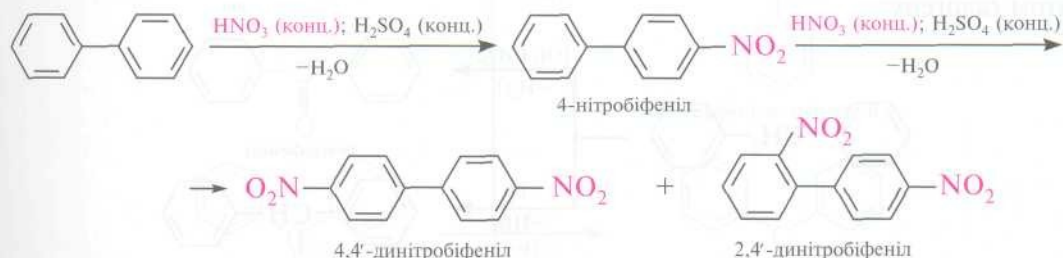
Дзеркальні ізомери в ряду біфенілу можна розглядати як конформери, які стали стабільними внаслідок просторових перешкод обертанню.

Вид просторової ізомерії, зумовленої обмеженням вільного обертання навколо простого зв'язку, називають атропоізомерією (від грец. атропо — немає повороту).

Для виявлення атропоізомерії обов'язковою є наявність чотирьох замісників в *орто*-положеннях, іноді досить трьох або навіть двох об'ємних груп.

Хімічні властивості біфенілу аналогічні властивостям моноядерних аренив. Фенільні групи виявляють одна відносно одної слабкі електронодонорні властивості. Тому в реакції електрофільного заміщення (галогенування, нітрування тощо) біфеніл

вступає дещо легше, ніж бензен, утворюючи переважно *пара*- і *орто*-заміщені продукти. У монозаміщених біфенілу при електрофільному заміщенні новий замісник входить в незаміщене ядро:

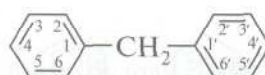


Біфеніл — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 71 °С) зі слабким своєрідним запахом, малорозчинна у воді, добре розчиняється в органічних розчинниках.

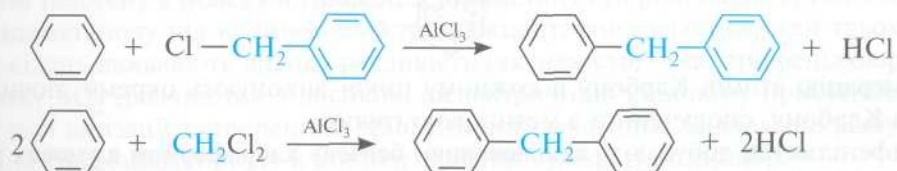
Використовується в суміші з дифеніловим етером як високотемпературний теплоносії для обігрівання хімічних реакторів та інших установок. Похідні біфенілу використовують у виробництві барвників.

16.2. ДИФЕНІЛМЕТАН

У молекулі дифенілметану два бензенові цикли зв'язані через метиленову групу:

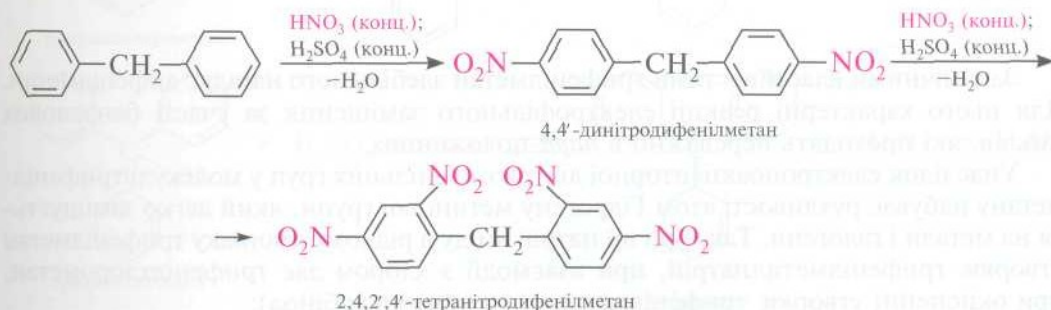


Дифенілметан можна добути алкілюванням бензену бензилхлоридом або дихлорометаном в умовах реакції Фріделя—Крафтса:

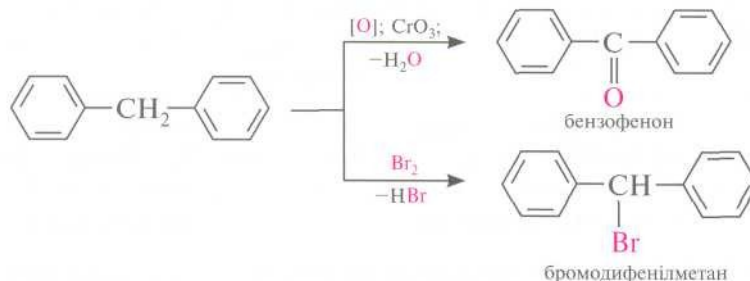


Реакційна здатність дифенілметану зумовлена наявністю в його структурі бензенових циклів і активної метиленової групи.

За участі бензенових кілець дифенілметан вступає в характерні для аренів реакції електрофільного заміщення, утворюючи 4,4'-дизаміщені і 2,4,2',4'-тетразаміщені продукти:



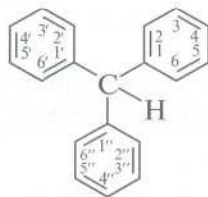
У молекулі дифенілметану внаслідок електроноакцепторної дії фенільних груп набувають рухливості атоми Гідрогену метиленової групи. У результаті метиленова група легко окиснюється, а при галогенуванні атоми Гідрогену заміщуються на атом галогену:



Дифенілметан — безбарвна кристалічна речовина зі слабким приємним запахом (т. пл. 26—27°C), нерозчинна у воді, розчинна у етанолі. Використовується в парфумерній промисловості як віддушка для мила (запах герані).

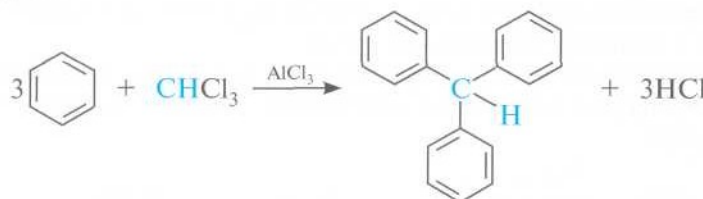
16.3. ТРИФЕНІЛМЕТАН

Молекула трифенілметану містить три бензенові цикли, зв'язані через метинову групу:



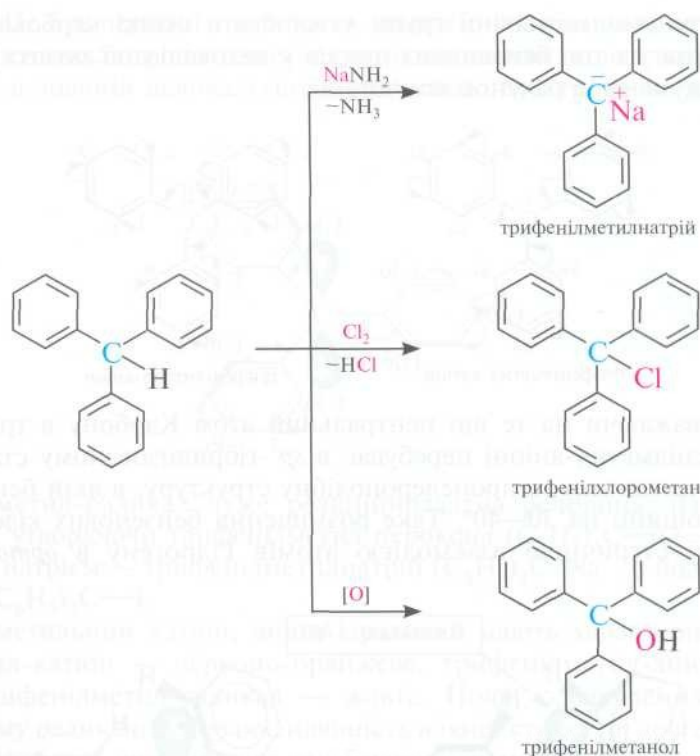
Нумерацію атомів Карбону в кожному циклі виконують окремо, починаючи з атома Карбону, сполученого з метиновою групою.

Трифенілметан добувають алкілюванням бензену хлороформом в умовах реакції Фріделя—Крафтса:



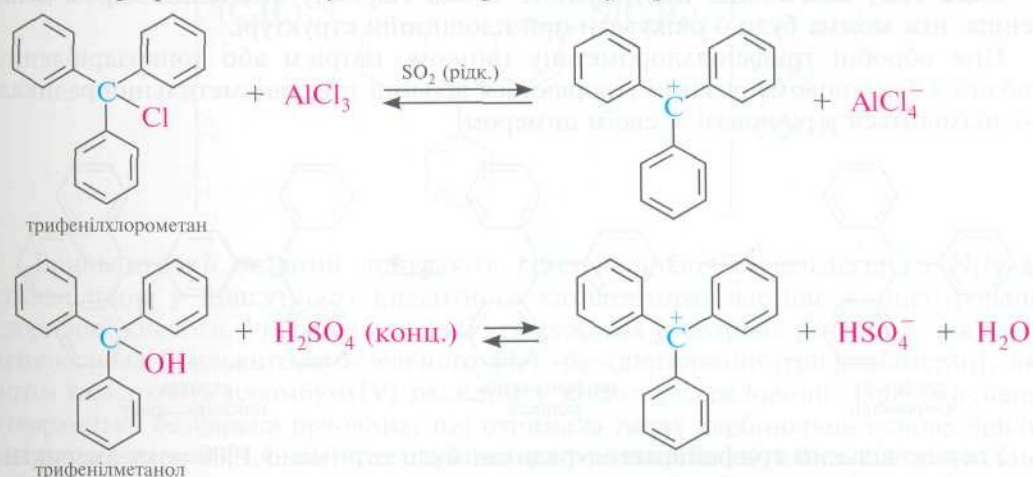
За хімічними властивостями трифенілметан здебільшого нагадує дифенілметан. Для нього характерні реакції електрофільного заміщення за участі бензенових циклів, які проходять переважно в *пара*-положеннях.

Унаслідок електроноакцепторної дії трьох фенільних груп у молекулі трифенілметану набуває рухливості атом Гідрогену метинової групи, який легко заміщується на метали і галогени. Так, при дії натрій амід у рідкому амоніаку трифенілметан утворює трифенілметилнатрій, при взаємодії з хлором дає трифенілхлорометан, при окисненні утворює трифенілметанол (трифенілкарбінол):

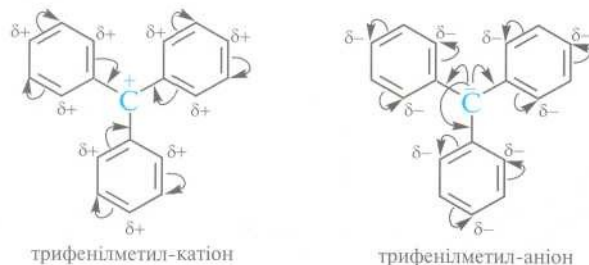


Трифенілметилнатрій має іонну будову. Його молекула складається з катіона Натрію і трифенілметил-аніона. Етерові розчини трифенілметилнатрію проводять електричний струм.

Атом галогену в молекулі трифенілхлорометану і гідроксильна група в молекулі трифенілметанолу під впливом електроноакцепторних властивостей трьох бензенових кілець виявляють високу рухливість (активність). Так, трифенілхлорометан у рідкому SO_2 (розчинник з високою діелектричною сталою) у присутності AlCl_3 піддається іонізації з утворенням трифенілметил-катіона. Аналогічно відбувається іонізація трифенілметанолу в концентрованій сульфатній кислоті:



Здатність трифенілметильної групи утворювати стійкі карбокатиони і карб-аніони зумовлена участю бензенівих циклів у делокалізації позитивного або негативного заряду іона за рахунок кон'югації:



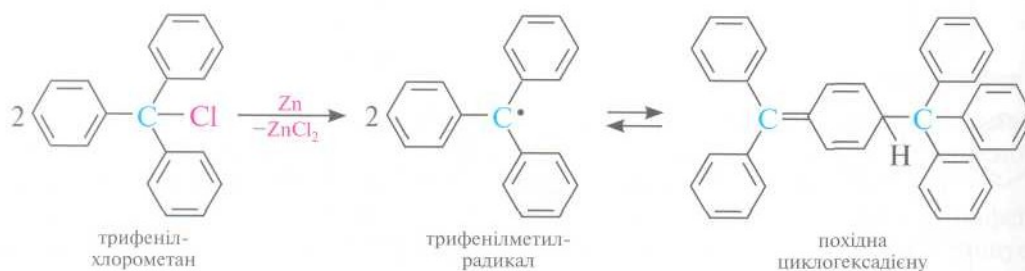
Однак, незважаючи на те що центральний атом Карбону в трифенілметил-катионі і трифенілметил-аніоні перебуває в sp^2 -гібридизованому стані, зазначені іони мають не площинну, а пропелероподібну структуру, в якій бензеніві цикли вивернуті з площини на $30\text{--}40^\circ$. Таке розміщення бензенівих кілець у просторі пов'язане зі стеричною взаємодією атомів Гідрогену в *орто*-положеннях (рис. 16.1).



Рис. 16.1. Просторова будова:
а — трифенілметил-катиона; б — трифенілметил-аніона

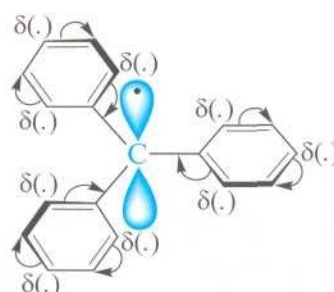
Саме тому кон'югація центрального атома Карбону з кожним ядром дещо менша, ніж можна було б очікувати при площинній структурі.

При обробці трифенілхлорометану цинком, натрієм або тонкоздрібленим сріблом у бензенівому розчині утворюється вільний трифенілметильний радикал, що знаходиться в рівновазі зі своїм димером:



Уперше вільний трифенілметил-радикал було отримано 1900 року американським хіміком Мозесом Гомбергом при вивченні хімічних властивостей трифеніл-

хлорометану. Це був перший з радикалів, виділений у вільному вигляді. Причина такої високої стійкості трифенілметил-радикала порівняно з алкільними радикалами полягає в значній делокалізації неспареного електрона по всіх бензенових ядрах.



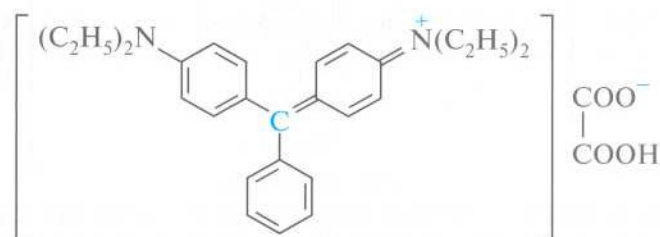
Трифенілметил-радикал дуже реакційноздатна речовина: на повітрі легко окиснюється, утворюючи трифенілметил пероксид $(C_6H_5)_3C-O-O-C(C_6H_5)_3$, з металічним натрієм — трифенілметилнатрій $(C_6H_5)_3C^-Na^+$, з йодом — йодотрифенілметан $(C_6H_5)_3C-I$.

Трифенілметильний катіон, аніон і радикал мають характерне забарвлення: трифенілметил-катіон — червоно-оранжеве, трифенілметил-аніон — червоне, а вільний трифенілметил-радикал — жовте. Появу забарвлення в зазначених іонах і вільному радикалі зумовлює наявність в їхній структурі довгої кон'югованої системи (хромофору), що включає три бензенових цикли.

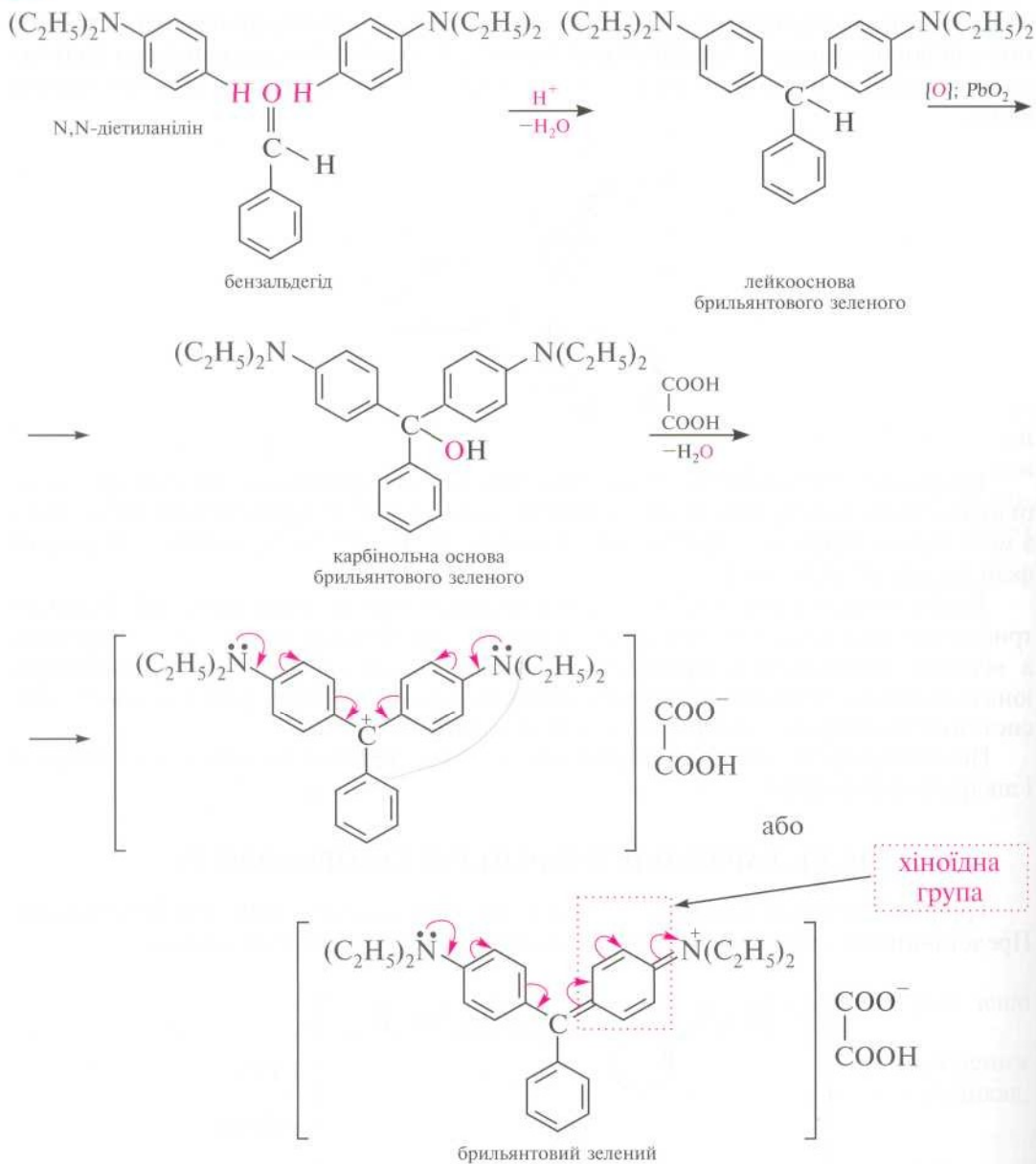
Похідні трифенілметану знайшли широке практичне застосування як барвники і лікарські препарати.

16.3.1. БАРВНИКИ ТРИФЕНІЛМЕТАНОВОГО РЯДУ

Трифенілметанові барвники є аміно- або гідроксипохідними трифенілметану. Представником амінотрифенілметанів є барвник *брильянтовий зелений*:



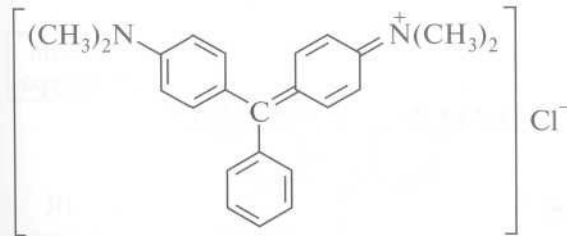
Брильянтовий зелений добувають конденсацією бензальдегіду з N,N-діетиламініном у присутності кислотного каталізатора, частіше концентрованої хлоридної кислоти. Унаслідок реакції утворюється безбарвна речовина, так звана лейкооснова брильянтового зеленого [4,4'-*bis*-(діетиламіно)трифенілметан], яку потім окиснюють плюмбум(IV) оксидом у кислому середовищі. При окисненні утворюється безбарвна речовина, що отримала назву карбінольна основа брильянтового зеленого [4,4'-*bis*-(діетиламіно)трифенілкарбінол], яка зі шавлевою кислотою утворює сіль — барвник брильянтовий зелений:



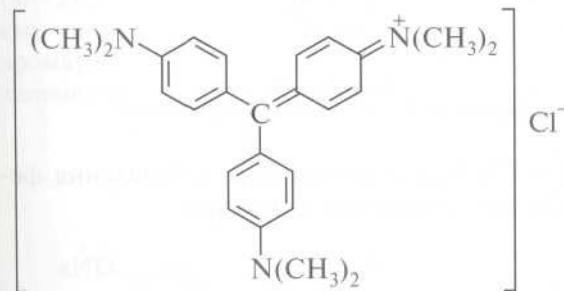
Брильянтовий зелений — кристалічна речовина золотаво-зеленого кольору, розчинний у воді, етанолі, хлороформі. Водні розчини мають інтенсивно зелене забарвлення, носієм якого є катіон, що містить у своєму складі довгу кон'юговану систему, яка включає хіноїдне угруповання (хромофор), а також діетиламіно- і діетиламонійну групи (ауксохроми) (див. с. 314). Забарвлення брильянтовим зеленим малостійке до дії світла і вологих обробок, унаслідок чого барвник використовується переважно для фарбування нетекстильних матеріалів — паперу, деревини і т. ін.

Брильянтовий зелений використовують у медицині у вигляді 1—2%-вих водних або спиртових розчинів як антисептичний засіб, а також при виготовленні бактеріцидних лейкопластирів.

До амінопохідних трифенілметану належать також барвники — *малахітовий зелений* і *кристалічний фіолетовий*:



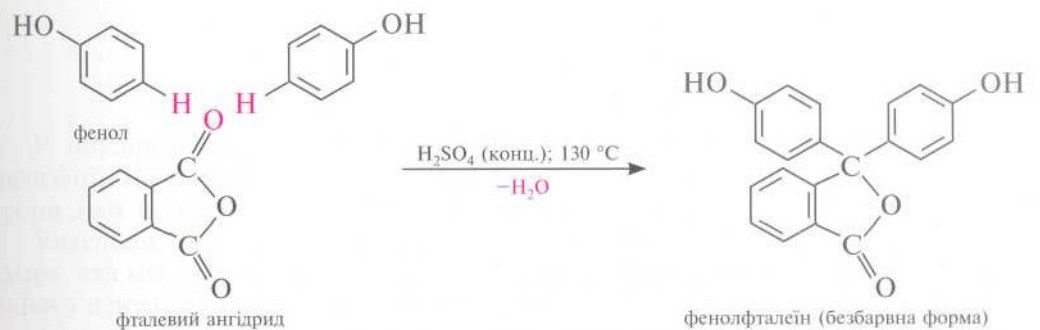
малахітовий зелений



кристалічний фіолетовий

Малахітовий зелений використовують для фарбування тканин (бавовни, вовни, шовку) у зелений колір, а кристалічний фіолетовий — переважно як кислотно-основний індикатор для титрування у водних і неводних середовищах. У водному середовищі він має два переходи забарвлення: в інтервалах рН = 0...1,0 жовте забарвлення переходить у зелене, а при рН = 1,0...2,6 — зелене переходить у фіолетове.

Представником гідроксипохідних трифенілметану є фенолфталеїн. Одержують його конденсацією фенолу з фталевим ангідридом у присутності концентрованої сульфатної кислоти. Унаслідок реакції утворюється безбарвна (лактонна) форма фенолфталеїну:



Фенолфталеїн — біла кристалічна речовина (т. пл. 259—263 °С), практично нерозчинний у воді, добре розчиняється в етанолі. Фенолфталеїн використовують



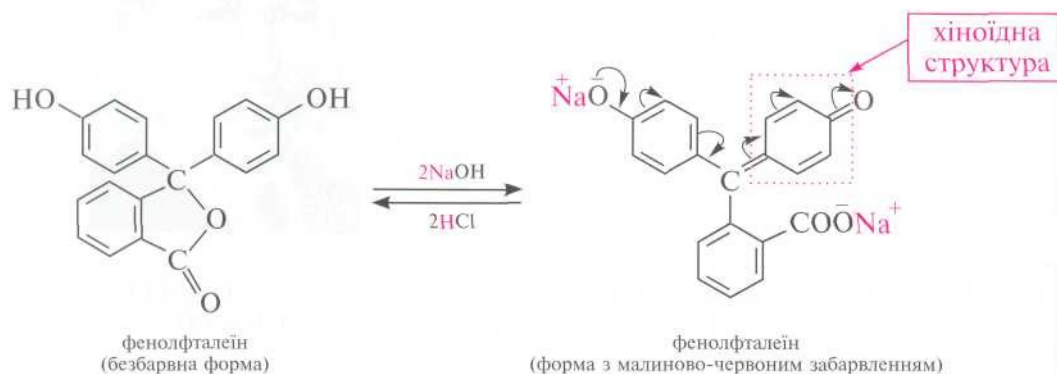
Мозес ГОМБЕРГ
(1866—1947)

Американський хімік. Член Національної академії наук США.

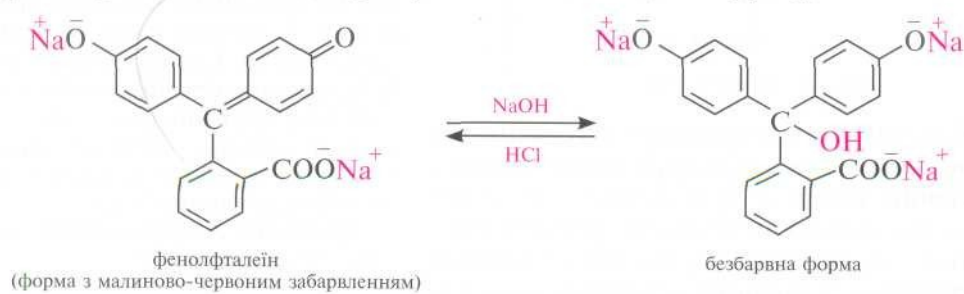
Засновник хімії вільних радикалів. Уперше одержав (1897) тетрафенілметан. Відкрив (1900) існування вільних радикалів. Вивчав також металорганічні сполуки. Спільно зі своїм учнем В. Бахманом розробив спосіб конденсації двох арильних радикалів з утворенням похідних дифенілу (реакція Гомберга). Створив перший удалий антифриз для автомобілів.

Президент Американського хімічного товариства (1931).

в аналітичній практиці як кислотно-основний індикатор. У кислому і нейтральному середовищах він перебуває в безбарвній лактонній формі, у лужному середовищі (при $\text{pH} = 8,2 \dots 10,0$) набуває малиново-червоного забарвлення внаслідок утворення хіноїдної структури:



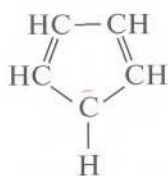
У сильнолужному середовищі ($\text{pH} > 12$) малиново-червоне забарвлення фенолфталеїну зникає внаслідок утворення солі бензоїдної структури:



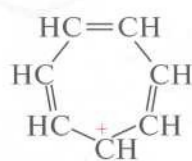
Фенолфталеїн використовують у медицині як проносний засіб при хронічних запорах (*пурген*).

НЕБЕНЗОЇДНІ АРОМАТИЧНІ СПОЛУКИ

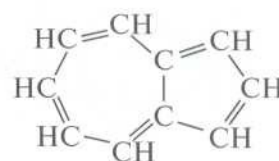
Як уже зазначалося, критерієм ароматичності сполуки є наявність у її структурі плоского циклу, що має замкнену кон'юговану систему, яка містить $(4n+2)$ π -електронів. Цим вимогам задовольняє ряд сполук, які не містять у своєму складі бензенових циклів. Найважливішими представниками небензоїдних ароматичних систем є *циклопентадієніл-аніон*, *циклогептатриєніл-катион* (*тропілій-катион*) та біциклічний вуглеводень *азулен*.



циклопентадієніл-аніон
6 π -електронів ($n = 1$)



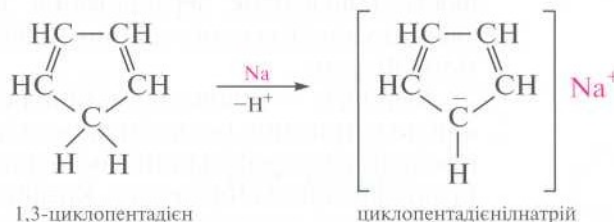
циклогептатриєніл-катион;
тропілій-катион
6 π -електронів ($n = 1$)



азулен
10 π -електронів ($n = 2$)

17.1. ЦИКЛОПЕНТАДІЄНІЛАНІОН

При взаємодії 1,3-циклопентадієну з металічним натрієм у киплячому ксилені активна метиленова група відщеплює протон, утворюючи циклопентадієнілнатрій, який містить ароматичний *циклопентадієніл-аніон*:



1,3-циклопентадієн

циклопентадієнілнатрій

У циклопентадієніл-аніоні всі п'ять атомів Карбону знаходяться в sp^2 -гібридизації. На п'ятьох p -орбіталях розміщуються шість p -електронів (чотири електрони двох π -зв'язків і два електрони аніонного центру) (рис. 17.1).

Унаслідок перекривання p -орбіталей утворюється замкнена π -електронна хмара, яка має ароматичний секстет електронів. При цьому негативний заряд аніонного центру рівномірно розподіляється поміж п'ятьма атомами Карбону.

Ароматичні властивості циклопентадієніл-аніона підтверджуються його здатністю вступати в реакції електрофільного заміщення (сульфування, азосполучення), а також утворювати стійкі π -комплекси з катіонами двовалентних металів

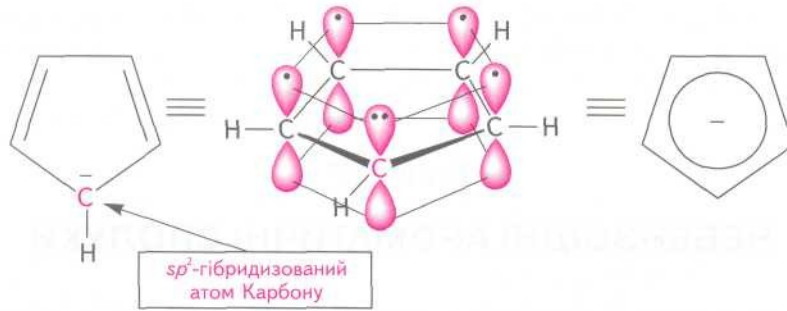
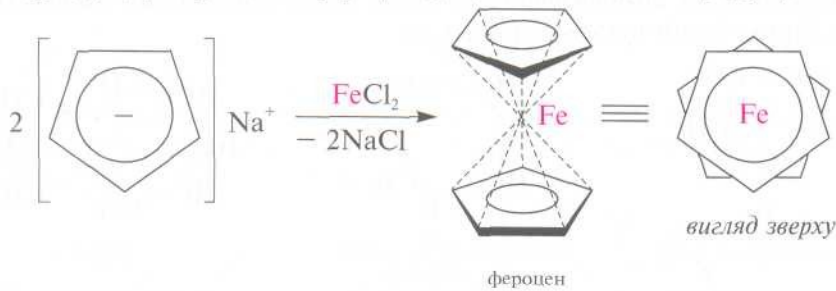


Рис. 17.1. Схема утворення ароматичної системи циклопентадієніл-аніона

групи Феруму (Ферум, Кобальт, Нікол). При взаємодії циклопентадієнілнатрію із солями Феруму(II) утворюється *фероцен* (дициклопентадієнілферум):



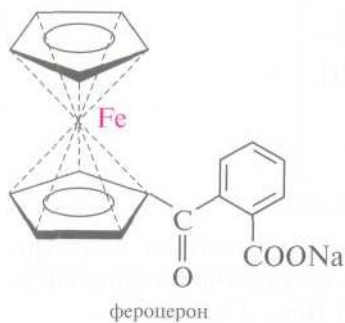
Фероцен — представник групи металорганічних сполук, які отримали загальну назву «металоцени».

Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що циклопентадієнільні аніони у фероцені розміщені один над одним у двох паралельних площинах, між якими розташований атом Феруму. Така будова, яка нагадує намазане масло між двома скибками хліба в бутерброді, отримала назву «сэндвічевої структури» (від англ. *sandwich* — бутерброд).

Молекула фероцену — це π -комплекс, який утворюється внаслідок перекривання зв'язуючих π -МО двох циклопентадієніл-аніонів з вакантними АО катіона Феруму.

Фероцен — типова ароматична сполука. Він стійкий до нагрівання і каталітичного гідрування, вступає в реакції електрофільного заміщення — алкілювання та ацилювання за Фріделем—Крафтсом, сульфування.

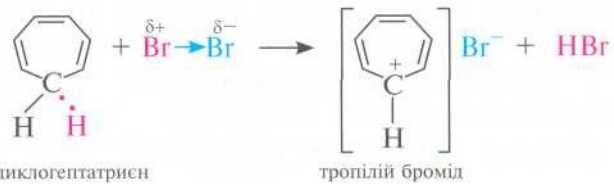
У техніці фероцен використовують як антидетонатор і термічно стійкий теплоносіє. Похідна фероцену — *фероцерон* — застосовується в медицині для лікування залізодефіцитних анемії.



17.2. ЦИКЛОГЕПТАТРИЄНІЛ-КАТІОН

Циклогептатриєніл-катіон (*тропіль-катіон*) утворюється при відщепленні гідрид-іона (атома Гідрогену з двома електронами) від метиленової групи

1,3,5-циклогептатриєну (тропілідену). Так, при взаємодії 1,3,5-циклогептатриєну з бромом утворюється тропілій бромід, який містить циклогептатриєніл-катион:



Тропілій-катион має ароматичність. У семичленній циклічній структурі тропілієвого іона всі атоми Карбону перебувають у sp^2 -гібридизованому стані. Унаслідок перекривання шести одноелектронних p -орбіталей подвійних зв'язків і однієї вакантної p -орбіталі атома Карбону катіонного центру утворюється замкнена π -електронна хмара (ароматичний секстет), яка охоплює всі атоми Карбону циклу. При цьому позитивний заряд катіонного центру рівномірно розподіляється між сімома атомами Карбону (рис. 17.2).

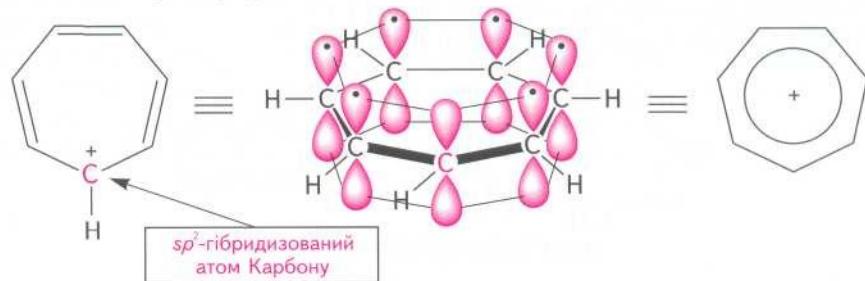
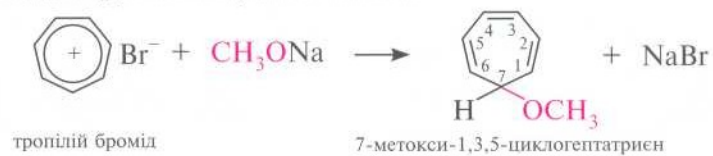


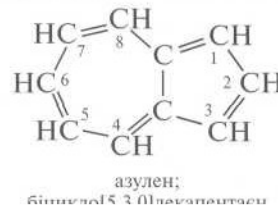
Рис. 17.2. Схема утворення ароматичної системи циклогептатриєніл-катиона

Унаслідок ароматичності тропілій-катион досить стійкий. Маючи дефіцит електронної густини, тропілій-катион виявляє електрофільні властивості і легко вступає в реакції з нуклеофільними реагентами, утворюючи продукти приєднання, які призводять до порушення ароматичності:



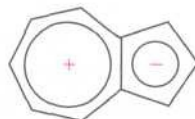
17.3. АЗУЛЕН

Азулен — біциклічна конденсована система, що складається з циклопентадієнового і циклогептатриєнового кілець:



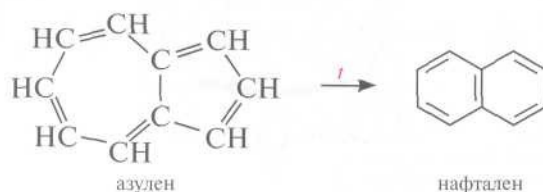
Молекула азулену має біполярну будову — атоми Карбону п'ятичленного циклу несуть частковий негативний, а семичленного — частковий позитивний заряд.

Утворення біполярної структури зумовлено намаганням кожного кільця мати ароматичний секстет p -електронів. Така можливість з'являється при переході одного електрона із семичленного циклу в п'ятичлений, унаслідок чого п'ятичленне кільце набуває негативного заряду, а семичленне — позитивного.



Тому азулен можна розглядати як конденсовану систему, що складається з циклопентадієніл-аніона і тропілій-катиона. Азулен має ароматичність. Ароматичний характер азулену виявляється в схильності до реакцій електрофільного заміщення (галогенування, нітрування, сульфонування, ацилювання), які перебігають по п'ятичленному кільцю в положеннях 1 або 1 і 3.

При нагріванні азулен ізомерується в нафтаген:



Алкілпохідні азулену містяться в ефірних оліях низки лікарських рослин (ромашки, деревію, полину, евкаліпта тощо). Їх присутністю зумовлена протизапальна дія цих рослин.

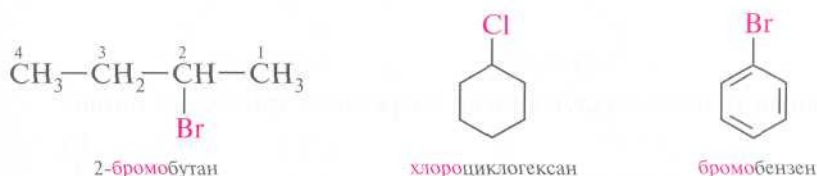
ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ

Галогенопохідними вуглеводнів називають продукти заміщення у вуглеводнях одного або кількох атомів Гідрогену атомами галогенів.

Галогенопохідні вуглеводнів залежно від природи вуглеводневого радикала поділяють на *аліфатичні*, *аліциклічні* та *ароматичні*. У ряді аліфатичних галогенопохідних вуглеводнів розрізняють насичені (*галогеналкани*) і ненасичені (*галогеналкени*, *галогеналкіни*). Ароматичні галогенопохідні вуглеводнів поділяють на сполуки, в яких атом галогену безпосередньо зв'язаний з ароматичним ядром (*галогенарени*), і речовини, що містять атом галогену в боковому ланцюзі (*арилалкілгалогеніди*). Відповідно до природи атома галогену галогенопохідні вуглеводнів підрозділяють на *флуоро-*, *хлоро-*, *бромо-*, *йодопохідні*. За кількістю атомів галогену в молекулі розрізняють *моно-*, *ди-*, *три-* та *полігалогенопохідні вуглеводні*.

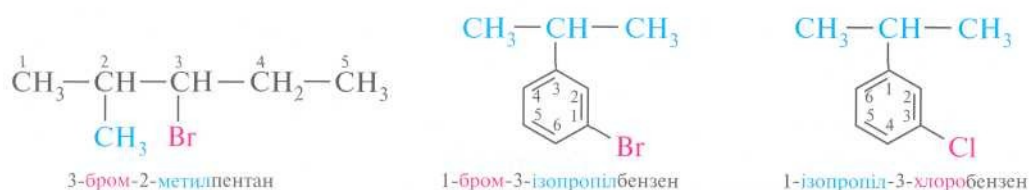
18.1. НОМЕНКЛАТУРА

За *замісничовою номенклатурою IUPAC* назви галогенопохідних вуглеводнів складають аналогічно назвам відповідних вуглеводнів. Атоми галогенів, які входять до їх складу, позначають у назві у вигляді префікса, до якого додають назву родоначальної структури. В аліфатичних галогенопохідних вуглеводнів за родоначальну структуру обирають головний вуглецевий ланцюг, в аліциклічних і ароматичних — цикл:

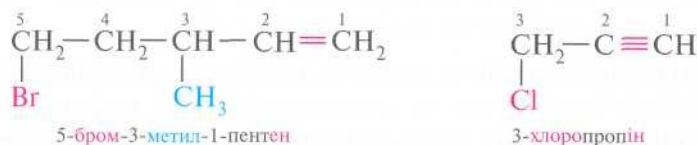


Якщо при родоначальній структурі є кілька замісників, якими, крім атомів галогенів, можуть бути і вуглеводневі радикали, то в назві їх перелічують за алфавітним порядком. Атоми Карбону родоначальної структури нумерують у цьому разі таким чином, щоб замісник, позначений у назві першим, отримав якомога менший номер:





У галогеналкенах і галогеналкінах нумерацію атомів Карбону головного ланцюга здійснюють так, щоб якомога менші номери отримали атоми Карбону кратного зв'язку:



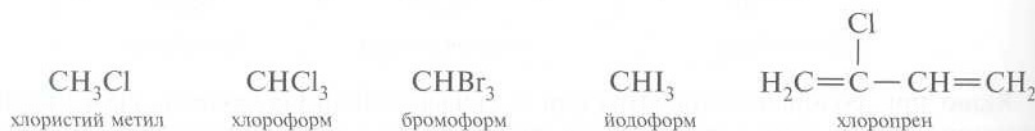
Для найпростіших галогенопохідних вуглеводнів широко використовують *радикало-функціональну номенклатуру*, за якою назву складають з назви вуглеводневого радикала, зв'язаного з атомом галогену, і суфікса *-флуорид*, *-хлорид*, *-бромід* або *-йодид*:



Повністю галогеновані вуглеводні (всі атоми Гідрогену заміщені атомами галогену) називають *пергалогенованими* (у назвах використовують префікс *пер-*):



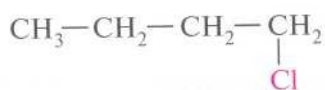
За деякими галогеновуглеводнями збереглися тривіальні назви:



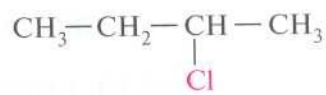
18.2. ІЗОМЕРІЯ

Для галогенопохідних вуглеводнів характерні структурна, геометрична та оптична ізомерія.

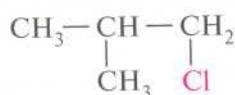
Структурна ізомерія обумовлена різною структурою вуглецевого скелета молекули і різним положенням атомів галогенів у ланцюзі. Так, хлоробутан $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ існує у вигляді чотирьох структурних ізомерів:



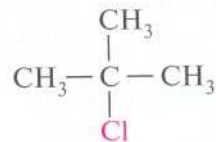
1-хлоробутан



2-хлоробутан

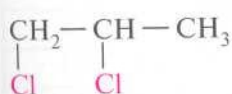


2-метил-1-хлоропропан

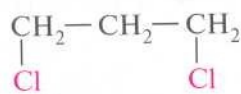


2-метил-2-хлоропропан

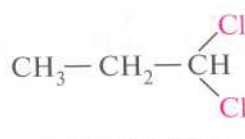
Дигалогенопохідні можуть бути представлені кількома структурними ізомерами, які відрізняються взаємним розташуванням атомів галогенів:



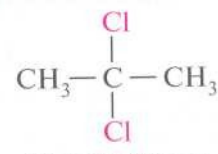
1,2-дихлоропропан



1,3-дихлоропропан

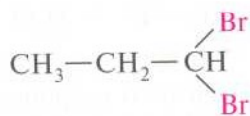


1,1-дихлоропропан

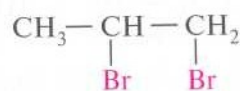


2,2-дихлоропропан

Дигалогенопохідні вуглеводнів з атомами галогенів біля одного і того ж атома Карбону називають *гемінальними* (скорочено *гем*), біля сусідніх атомів Карбону — *віцінальними* (скороч. *віці*).

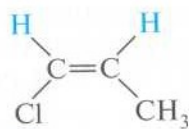


гем-дибромопропан

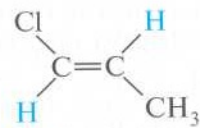


віці-дибромопропан

Для галогеналкенів, які мають різні замісники при атомах Карбону, що утворюють подвійний зв'язок, поряд зі структурною ізомерією можлива *геометрична ізомерія*:

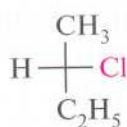


цис-1-хлоропропен

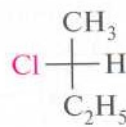


транс-1-хлоропропен

Для галогеналканів, що містять у своїй структурі асиметричний атом Карбону, характерна *оптична ізомерія* (див. розд. 5.2.2). Так, 2-хлоробутан $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{*}{\text{C}}\text{HClCH}_3$ існує у вигляді двох дзеркальних ізомерів (енантіомерів):



D-2-хлоробутан;
S-2-хлоробутан



L-2-хлоробутан;
R-2-хлоробутан

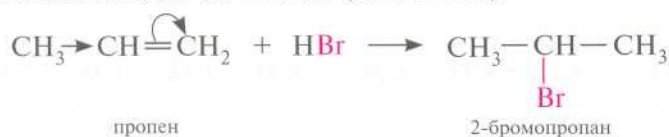
18.3. ГАЛОГЕНАЛКАНИ

18.3.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Галогенування алканів. Взаємодія алканів з галогенами здійснюється при УФ-опромінуванні за вільнорадикальним механізмом S_R (див. с. 133). Метод дозволяє одержати хлор- і бромалкани. Вадою цього способу є утворення суміші моно-, ди- і полігалогеналканів:



Приєднання галогеноводнів до алкенів (див. с. 147).



Метод дозволяє одержати флуор-, хлор-, бром- і йодалкани.

Добування зі спиртів. Для одержання галогеналканів зі спиртів як галогенуючі реагенти використовують галогеноводні (HCl, HBr, HI), галогеніди фосфору (PCl₃, PCl₅, PBr₃, PBr₅) і тіонілхлорид SOCl₂.

Взаємодія спиртів з галогеноводнями відбувається за такою схемою:



Зазвичай галогеноводні виділяються безпосередньо в процесі взаємодії солей галогеноводневих кислот з концентрованою сульфатною кислотою:



За допомогою цієї реакції можна одержати хлор-, бром- та йодалкани. Особливості перебігу реакції залежно від будови спирту і природи галогеноводню, а також механізм взаємодії розглянуто в розд. 22.1.5.

З більш високими виходами галогеналкани утворюються при взаємодії спиртів з фосфор(III) або фосфор(V) галогенідами, а також з тіонілхлоридом SOCl₂:



Реакція з тіонілхлоридом найзручніша, тому що всі побічні продукти є газоподібними речовинами і легко виходять з реакційного середовища.

Взаємодія галогеналканів із солями галогеноводневих кислот (реакція Фінкельштейна). При дії на хлор- або бромалкани натрій йодиду в середовищі ацетону відбувається заміщення атома Хлору або Брому на атом Йоду:



Реакцію використовують для одержання йодалканів з більш доступних хлоро- або бромпохідних вуглеводнів.

18.3.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За звичайних умов нижчі галогеналкани — безбарвні гази або рідини зі своєрідним солодкуватим запахом, середні — рідини, вищі — тверді речовини (табл. 18.1).

Таблиця 18.1

Фізичні характеристики галогеналканів

Сполука	Назва	Температура, °C	
		плавлення	кипіння
CH ₃ F	Флуорометан	-141,8	-78,6
CH ₃ Cl	Хлорометан	-96,7	-23,8
CH ₃ Br	Бромометан	-93,6	-3,6
CH ₃ I	Йодометан	-66,1	42,5
CH ₃ CH ₂ F	Флуоретан	-143,2	-37,7
CH ₃ CH ₂ Cl	Хлоретан	-138,7	12,2
CH ₃ CH ₂ Br	Брометан	-119	38,2
CH ₃ CH ₂ I	Йодетан	-108,5	72,2
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	1-Хлоропропан	-122,8	47,2
CH ₂ Cl ₂	Дихлорометан	-96,7	40,1
CHCl ₃	Трихлорометан	-63,5	61,3
CBrCl ₃	Трибромометан	8	150
CHI ₃	Трийодометан	119	210 (розклад)
CCl ₄	Тетрахлорометан	-22,8	76,8

Температура кипіння зростає зі збільшенням атомної маси галогену, кількості атомів галогену (за винятком флуоропохідних) і довжини вуглецевого ланцюга молекули. Нижчі галогеналкани практично нерозчинні у воді, але легко розчиняються в органічних розчинниках. Деякі з них є ефективними розчинниками. Багато галогеналканів мають наркотичну дію.

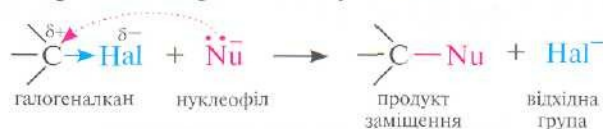
18.3.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Галогеналкани — досить реакційноздатні речовини. Найбільш характерні для них *реакції нуклеофільного заміщення (S_N)* і *відщеплення (E)*. Вони також здатні до *взаємодії з металами* і *відновлення*.

РЕАКЦІЇ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ (S_N)

Галогеналкани є електрофільними реагентами. Їх електрофільні властивості зумовлені полярністю зв'язку C—Hal. Оскільки атом галогену виявляє більшу електронегативність, ніж атом Карбону, електронна густина зв'язку C—Hal у галогеналканів зміщена до атома галогену. У результаті атом галогену набуває часткового негативного (δ⁻), а атом Карбону — часткового позитивного (δ⁺) заряду (C^{δ+}—Hal^{δ-}). Електронодефіцитний атом Карбону стає електрофільним центром молекули галогеналкану і може бути атакований нуклеофільним реагентом. У процесі атаки нуклеофіл надає пару електронів для утворення хімічного зв'язку з елек-

тронодефіцитним атомом Карбону, а атом галогену відщеплюється від молекули галогеналкану з електронною парою зв'язку C—Hal:

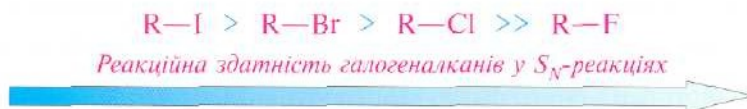


Таку реакцію називають *реакцією нуклеофільного заміщення* і позначають символом S_N . Нуклеофільними реагентами можуть бути речовини, які містять у молекулах атоми з неподіленими парами електронів ($\ddot{\text{N}}\text{H}_3$, $\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $\text{R}_2\ddot{\text{N}}\text{H}$, $\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}$ тощо), або речовини, що утворюють при дисоціації аніони (нуклеофільні частинки): NaOH (OH^-), $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$), KCN (CN^-), NaSH (SH^-), NaNO_2 (NO_2^-), CH_3COONa (CH_3COO^-), KBr (Br^-), KI (I^-) тощо.

У результаті нуклеофільного заміщення в структуру нуклеофілу вводиться алкільний замісник, тобто відбувається *алкілювання нуклеофілу*. Тому галогеналкани є *алкілюючими реагентами*.

Схильність галогеналканів до реакцій S_N визначається полярністю зв'язку C—Hal (*статичний фактор*). Виходячи з величин електронегативностей атомів галогенів (див. с. 47), полярність зв'язку C—Hal збільшується в ряду: $\text{C}-\text{I} < \text{C}-\text{Br} < \text{C}-\text{Cl} < \text{C}-\text{F}$. Отже, можна припустити, що флуоропохідні галогеналканів мають бути більш реакційноздатні, ніж хлоропохідні, а останні — більш активними, ніж бром- і йодопохідні.

Реально ж реакційна здатність галогеналканів у реакціях S_N зменшується в ряду:



Закономірність, що спостерігається, пояснюється поляризованістю зв'язку C—Hal, тобто здатністю зв'язку збільшувати полярність при підході нуклеофільного реагенту (*динамічний фактор*). Як відомо, поляризованість зв'язку тим більша, чим більш об'ємиста і рухлива електронна оболонка атомів, які утворюють зв'язок. Серед галогенів найвищу поляризованість має атом Йоду, найменшу — атом Флуору, а тому зв'язок C—I більш схильний до гетеролітичного розриву, ніж зв'язок C—F. Через низьку поляризованість зв'язку C—F флуоралкани практично не вступають у реакцію нуклеофільного заміщення. Активність інших галогеналканів відносно нуклеофілів знижується в ряду:



Залежно від будови галогеналкану, природи нуклеофілу і розчинника реакції нуклеофільного заміщення перебігають за двома основними механізмами: механізмом S_N2 і механізмом S_N1 .

Механізм S_N2 (бімолекулярне нуклеофільне заміщення). За механізмом S_N2 реакція відбувається в одну стадію через утворення перехідного стану, у побудові якого бере участь як молекула галогеналкану, так і нуклеофільний реагент.

У механізмі S_N2 нуклеофіл атакує електрофільний центр молекули галогеналкану (атом Карбону, зв'язаний з атомом галогену) з боку, протилежного зв'язку C—Hal (атака з тилу). При зближенні нуклеофілу з галогеналканом у їх молекулах відбувається перерозподіл електронної густини хімічних зв'язків. У результаті

утворюється перехідний стан як край нестійке сполучення двох реагентів, в якому зв'язок C—Hal послаблюється і починає формуватися зв'язок C—Nu. Перехідний стан перебуває в рівновазі з вихідними реагентами. Йому відповідає максимум на енергетичній діаграмі реакції. У міру подальшого зближення реагентів у перехідному стані відбувається синхронний процес розриву зв'язку C—Hal і утворення зв'язку C—Nu:



З позицій теорії МО при утворенні перехідного стану відбувається перегібридизація центрального атома Карбону, а саме: вихідна sp^3 -гібридизація змінюється на sp^2 -гібридизацію. Унаслідок цього три нереагуючі зв'язки атома Карбону розташовуються в одній площині, перпендикулярно якій знаходиться негібридизована p -орбіталь. Одна частина цієї p -орбіталі частково перекривається з орбіталлю атакуючого нуклеофілу, а друга — з орбіталлю атома галогену (рис. 18.1).

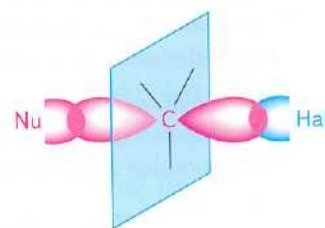
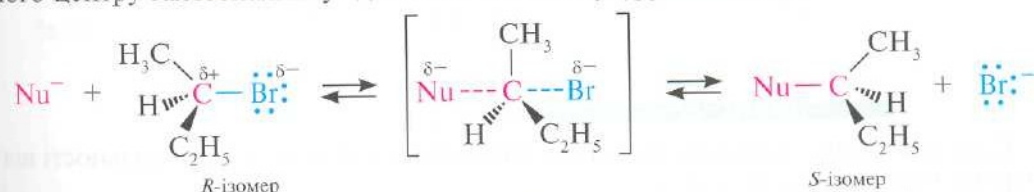


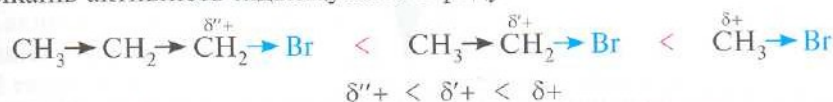
Рис. 18.1. Схема перекривання p -орбіталі атома Карбону в перехідному стані з орбіталлю атакуючого нуклеофілу і атома галогену

Якщо електрофільним центром у молекулі галогеналкану є асиметричний атом Карбону, то нуклеофільне заміщення атома галогену супроводжується *оберненням конфігурації*. Це підтверджує, що в механізмі S_N2 нуклеофільна атака електрофільного центру галогеналкану здійснюється з тилу (фронтально):



За пропозицією англійського хіміка К. Інгольда описаний механізм одержав позначення S_N2 . Буква S указує на заміщення, N — на нуклеофільний тип реакції, а цифра 2 позначає, що реакція є *бімолекулярною*, тобто в стадії, яка визначає швидкість реакції в цілому (у цьому випадку утворення перехідного стану), беруть участь два реагенти (галогеналкан і нуклеофіл). Швидкість реакцій, які перебігають за механізмом S_N2 , залежить від концентрації обох реагентів і описується кінетичним рівнянням другого порядку $v = k[\text{R—Hal}][\text{Nu}]$.

Чинники, які сприяють перебігу реакцій за механізмом S_N2 . Реакційна здатність галогеналканів за механізмом S_N2 тим вища, чим більший частковий позитивний заряд на атомі Карбону, зв'язаному з атомом галогену. Тому серед первинних галогеналканів активність підвищується в ряду:



Реакційна здатність галогеналканів у S_N2 -реакціях



Однак поряд з електронними факторами значно більше впливають на реакційну здатність галогеналканів за механізмом S_N2 просторові чинники. Чим більші кількість і об'єм замісників при атомі Карбону, зв'язаному з атомом галогену, тим важче утворюється перехідний стан через просторові перешкоди. У зв'язку з цим за механізмом S_N2 легко реагують первинні і дещо важче — вторинні галогеналкани. Третинні галогеналкани через просторові перешкоди в реакції нуклеофільного заміщення за механізмом S_N2 не вступають.

Для реакцій, які перебігають за механізмом S_N2 , важливе значення має природа нуклеофілу, тому що він бере участь в утворенні перехідного стану. Чим вища реакційна здатність нуклеофілу, тим легше проходить реакція за механізмом S_N2 .

Під нуклеофільністю (нуклеофільною силою) реагенту розуміють його здатність утворювати за рахунок неподіленої пари електронів ковалентний зв'язок з електрондефіцитним атомом Карбону.

Нуклеофільність реагенту залежить від низки чинників: електронегативності і поляризованості нуклеофільного центру (атома з неподіленою парою електронів, або негативним зарядом), характеру замісників, зв'язаних з нуклеофільним центром, і розчинника.

При рівних інших факторах зі збільшенням електронегативності атома нуклеофільного центру в межах одного і того ж періоду Періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва неподілені пари електронів утримуються міцніше і, отже, нуклеофільність реагенту зменшується. Так, нуклеофільність таких сполук і відповідних їм аніонів знижується в рядах:



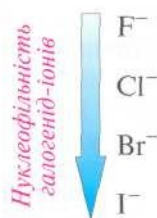
Нуклеофільність



Слід зазначити, що нуклеофільність іона значно вища від нуклеофільності відповідної нейтральної молекули:



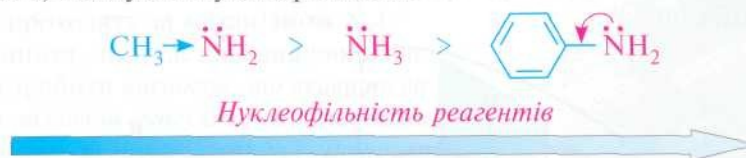
У межах групи Періодичної системи елементів нуклеофільність збільшується згори вниз відповідно до зростання поляризованості нуклеофільного центру. Так, нуклеофільність галогенід-іонів збільшується в ряду:



Аналогічно нуклеофільність сульфуровмісних нуклеофілів вища, ніж в оксигеновмісних аналогів:



На нуклеофільність реагенту впливають замісники, зв'язані з нуклеофільним центром. Електронодонорні замісники підвищують електронну густину в нуклеофільному центрі і приводять до збільшення нуклеофільності, а електроноакцепторні, навпаки, знижують нуклеофільність:



Вплив розчинника на нуклеофільність визначається ефектом сольватації.

Розчинник, молекули якого містять атом Гідрогену, здатний до утворення водневого зв'язку або до взаємодії з основою, називають **протонним**.

Протонні полярні розчинники (вода, спирти, мурашина кислота, оцтова кислота тощо) добре сольватують як катіони, так і аніони. Сольватуючи нуклеофіл, вони знижують його реакційну здатність і, отже, сповільнюють реакції, що йдуть за механізмом S_N2 .

Розчинник, молекули якого не містять атом Гідрогену, здатний до утворення водневого зв'язку або до взаємодії з основою, називають **апротонним**.

Апротонні полярні розчинники (диметилформаїд $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, ацетон CH_3COCH_3 , ацетонітрил $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}$ тощо) сольватують тільки катіони, тому швидкість реакцій S_N2 у них суттєво підвищується.

Механізм S_N1 (мономолекулярне нуклеофільне заміщення). На відміну від механізму S_N2 , де розрив зв'язку C—Hal і утворення зв'язку C—Nu відбувається синхронно, у механізмі S_N1 розрив зв'язку C—Hal передує утворенню зв'язку C—Nu .

За механізмом S_N1 реакція перебігає через дві стадії:



На стадії I відбувається іонізація молекули галогеналкану з утворенням карбокатиона і галогенід-іона. Процес іонізації проходить повільно, а тому він визначає швидкість усієї реакції. Іонізації галогеналкану сприяє розчинник.

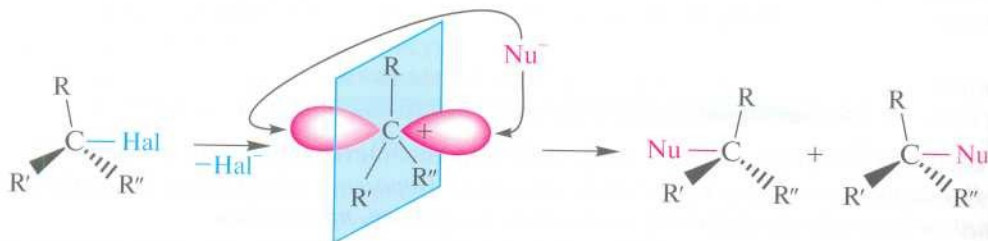
На стадії II катіон, що утворився, швидко взаємодіє з нуклеофільним реагентом, утворюючи кінцевий продукт реакції.

Механізм нуклеофільного заміщення, який здійснюється за розглянутою схемою, називають **мономолекулярним**, оскільки на стадії, яка визначає швидкість усього процесу (стадія I), бере участь молекула лише одного реагенту — галогеналкану. Такий механізм позначають S_N1 .

Швидкість реакцій, які перебігають за механізмом S_N1 , залежить лише від концентрації галогеналкану та описується кінетичним рівнянням першого порядку: $v = k[\text{R—Hal}]$.

Оптично активні третинні галогеналкани, в яких атом галогену зв'язаний з асиметричним атомом Карбону, у реакціях S_N1 здебільшого утворюють раце-

мічні форми. Це зв'язано з тим, що утворений на стадії I реакції карбокатион має площинну конфігурацію (катионний центр перебуває в sp^2 -гібридації) і може бути атакований нуклеофільним реагентом з однаковою імовірністю з обох боків площини. А це приводить до утворення рівних кількостей двох стереоізомерів, тобто до рацемізації:



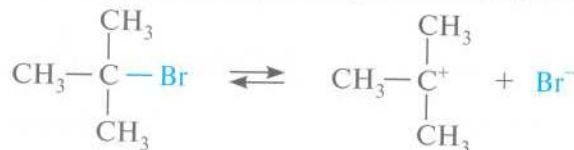
Указані експериментальні дані підтверджують механізм S_N1 .

Чинники, що сприяють перебігу реакцій за механізмом S_N1 . Проходженню реакцій за механізмом S_N1 сприяють такі чинники:

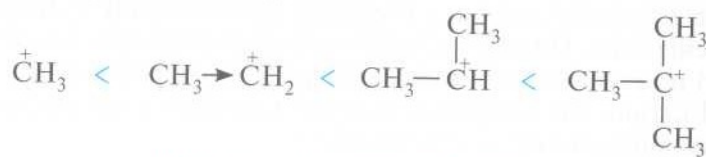
- просторові перешкоди для атаки нуклеофілом електронодефіцитного атома Карбону галогеналкану;
- здатність сполук утворювати дуже стійкі карбокатиони;
- висока іонізуюча і сольватуєча здатність розчинника.

За механізмом S_N1 відбувається нуклеофільне заміщення в третинних і за певних умов — у вторинних галогеналканах.

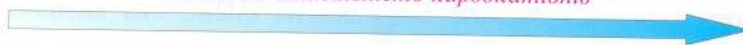
У молекулі третинного галогеналкану *трет*-бутилброміду $(CH_3)_3C-Br$ три метильні групи створюють просторову перешкоду для підступу нуклеофілу до електрофільного центру, і, отже, його атака з тилу стає неможливою. Разом з тим третинні галогеналкани в сильнополярних середовищах здатні до іонізації:



Як відомо, іонізація сполуки тим легша, чим стабільніші іони, що утворюються. Стійкість алкільних карбокатионів зумовлена делокалізацією позитивного заряду за рахунок $+I$ -ефекту алкільних груп:



Відносна стабільність карбокатионів



Тому утворення третинного карбокатиона для молекули енергетично вигідніше, ніж вторинного, і тим більше — первинного. Звідси третинні галогеналкани легше піддаються іонізації, ніж вторинні та первинні, і тому найбільше реакційноздатні в реакціях, які проходять за механізмом S_N1 .

Вплив розчинника на перебіг реакцій за механізмом S_N1 зумовлений ефектом сольватації. Протонні полярні розчинники, такі як вода, спирти, мурашина

кислота, оцтова кислота, сприяють іонізації галогеналкану і добре сольватують карбокатиони та аніони, що утворюються, підвищуючи їх стійкість. Ці розчинники прискорюють реакції, які проходять за механізмом S_N1 .

Таким чином, на підставі вищевикладеного можна зробити *висновок, що первинні галогеналкани зазвичай реагують за механізмом S_N2 , третинні — за механізмом S_N1 . Вторинні галогеналкани, залежно від природи нуклеофілу і розчинника, можуть реагувати як за механізмом S_N2 , так і за механізмом S_N1 .*

Сильні нуклеофільні реагенти і апротонні полярні розчинники (нітробензен, диметилформамід, ацетонітрил тощо) сприяють перебігу реакції за механізмом S_N2 , а протонні полярні розчинники (вода, метиловий спирт, етиловий спирт, мурашина кислота, оцтова кислота тощо), які мають високу сольватуючу здатність, сприяють взаємодії за механізмом S_N1 .

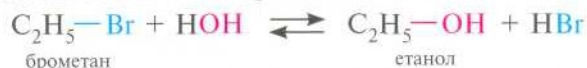
Деякі нуклеофільні реагенти містять аніони, що мають у своєму складі два і більше нуклеофільних центри: нітрит-іон $[\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}]^-$, ціанід-іон $[\text{C}\equiv\ddot{\text{N}}]^-$ тощо. Такі іони виявляють двояку реакційну здатність і називаються *амбідентними*.

У реакціях, які проходять за механізмом S_N2 , амбідентні іони атакують електрофільний реагент реакційним центром з більшою нуклеофільністю, тобто атомом Нітрогену в нітрит-іоні та атомом Карбону в ціанід-іоні.

У реакціях, які йдуть за механізмом S_N1 , утворений проміжний карбокатион активніше взаємодіє з реакційним центром з вищою електронною густиною, а саме атомом Оксигену в нітрит-іоні та атомом Нітрогену в ціанід-іоні. Досить часто заміщення в галогеналканах здійснюється паралельно за механізмами S_N2 і S_N1 .

Галогеналкани вступають у численні *реакції нуклеофільного заміщення (S_N)*.

Гідроліз галогеналканів. Галогеналкани при гідролізі утворюють спирти. Реакція з водою відбувається повільно і є оборотною:



Тому зазвичай гідроліз проводять у присутності водних розчинів лугів або карбонатів лужних металів:



Взаємодія з алкоголями та фенолями (реакція Вільямсона). При дії на галогеналкани алкоголів і фенолів утворюються етери. Третинні галогеналкани утворюють алкени як побічні продукти:



Александр Вільям ВІЛЬЯМСОН
(1824—1904)

Англійський хімік-органік. Навчався в Х. Г. Гмеліна (з 1840) і Ю. Лібіха (з 1844).

Основні наукові праці присвячені дослідженню реакцій одержання етерів. Довів (1851), що етери утворюються в результаті міжмолекулярної дегідратації спиртів. Розробив спосіб одержання етерів, який ґрунтується на взаємодії алкілгалогенідів з алкоголями та фенолями (синтез Вільямсона). Уперше синтезував (1851) змішані етери. Запропонував (1852) спосіб одержання кетонів нагріванням змішаних солей різних кислот. Президент Лондонського хімічного товариства (1863, 1865, 1869—1871).



Реакція відкрита 1851 року англійським хіміком Александером Вільямом Вільямсоном і використовується як один з кращих методів добування етерів.

Взаємодія із солями карбонових кислот. При дії на галогеналкани солей карбонових кислот у середовищі апротонного полярного розчинника (диметилформаміду, диметилсульфоксиду) з високим виходом утворюються естери (за механізмом S_N2):



Взаємодія з амоніаком, алкіл- і ариламинами. При взаємодії галогеналканів з надлишком амоніаку утворюється суміш первинних, вторинних і третинних амінів, а також солі четвертинних амонієвих основ (опис реакції див. на с. 282).

Утворення первинного аміну відбувається за схемою:



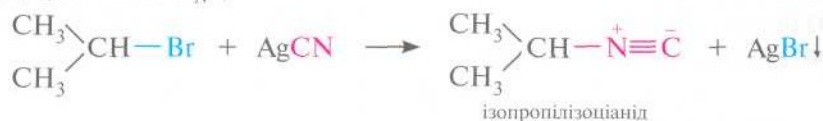
Аналогічно реагують галогеналкани з алкіл- і ариламинами (див. с. 286, 292).

Взаємодія із солями ціанідної кислоти. Оскільки ціанід-іон є амбідентним нуклеофілом, при взаємодії галогеналканів із солями ціанідної кислоти утворюються нітрили або ізонітрили (ізоціаніди) залежно від умов проведення реакції.

Первинні і вторинні галогеналкани із солями лужних металів ціанідної кислоти (KCN, NaCN) у середовищі апротонного полярного розчинника з високим виходом утворюють нітрили (механізм S_N2):



Основними продуктами реакції вторинних і третинних галогеналканів з аргентум ціанідом у середовищі протонного полярного розчинника є ізонітрили (ізоціаніди) (механізм S_N1).

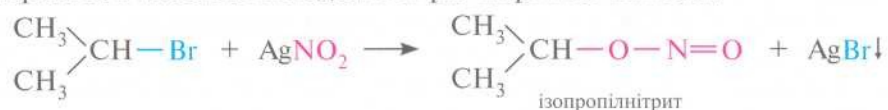


Взаємодія із солями нітритної кислоти. Взаємодія галогеналканів із солями нітритної кислоти, що містять амбідентний нітрит-іон, відбувається залежно від умов проведення реакції з утворенням нітросполук або естерів нітритної кислоти.

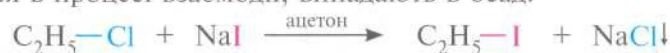
Первинні і вторинні галогеналкани з натрій нітритом в умовах реакції S_N2 утворюють переважно нітросполуки:



Вторинні і третинні галогеналкани з аргентум нітритом AgNO_2 в умовах реакції S_N1 утворюють з високим виходом естерів нітритної кислоти:



Взаємодія із солями галогенідних кислот (реакція Фінкельштейна). Ця реакція дозволяє замінити в молекулі галогеналкану один атом галогену іншим. Взаємодія галогенів із солями галогенідних кислот — процес оборотний. Для зсуву рівноваги вправо використовують різну розчинність вихідних речовин і продуктів реакції. Реакція має практичне значення для одержання первинних флуор- і йодалканів з більш доступних хлоро- і бромпохідних. Для одержання йодидів реакцію проводять в ацетоні, тому що натрій йодид розчинний в ацетоні, а NaCl або NaBr , які утворюються в процесі взаємодії, випадають в осад:

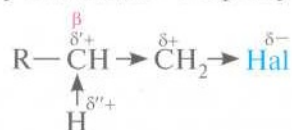


Взаємодія з гідросульфідами і сульфідами лужних металів. При дії на первинні і вторинні галогеналкани гідросульфідів лужних металів утворюються тіоспирти (меркаптани), при дії сульфідів — тіоетери.

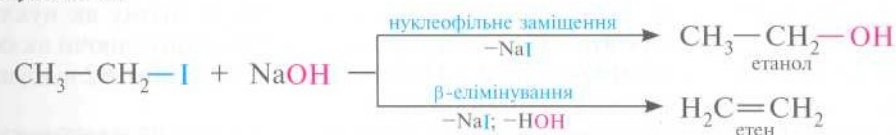


РЕАКЦІЇ ЕЛІМІНУВАННЯ (E)

Кожний реагент, що містить атом з неподіленою парою електронів або негативним зарядом, нарівні з нуклеофільними виявляє також і основні властивості (див. с. 93). Отже, він здатний не тільки надавати пари електронів для утворення зв'язку з електрофільним атомом Карбону, але і відщеплювати від молекули, яка має рухливі атоми Гідрогену, протон H^+ . У молекулі галогеналкану набувають рухливості атоми Гідрогену при β -атомі Карбону внаслідок $-I$ -ефекту атома галогену:



Тому в більшості випадків разом з реакцією нуклеофільного заміщення атома галогену паралельно проходить реакція відщеплення галогеноводню з утворенням алкену. Реакції відщеплення, в яких аніон галогену Hal^- і протон H^+ відщеплюються від сусідніх атомів Карбону з утворенням π -зв'язку між ними, називають β -елімінуванням.

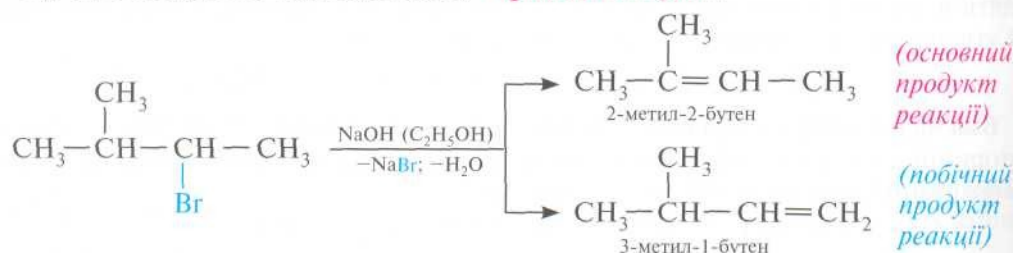


Реакції нуклеофільного заміщення та елімінування конкурують одна з одною і за певних умов кожна з них може стати домінуючою. Відщеплення галогеноводню від галогеналкану стає переважним процесом у присутності нуклеофільних

реагентів, які мають високу основність. До них належать спиртові розчини гідроксидів лужних металів (спиртовий розчин NaOH, KOH) або алкоголяти лужних металів (C_2H_5ONa , C_2H_5OK і т. ін.). Елімінуванню сприяють також підвищення температури реакційної суміші і концентрації реагентів. Сприятливо впливає збільшення кількості замісників біля електрофільного атома Карбону. Тому найлегше елімінування відбувається в ряду третинних галогеналканів.

Якщо в молекулі галогеналкану є кілька альтернативних шляхів відщеплення галогеноводню, то реалізується з них переважно той, на якому подвійний зв'язок утворюється при найбільш заміщеному атомі Карбону, тобто разом з галогеном відходить Гідроген від найменш гідрогенізованого сусіднього атома Карбону.

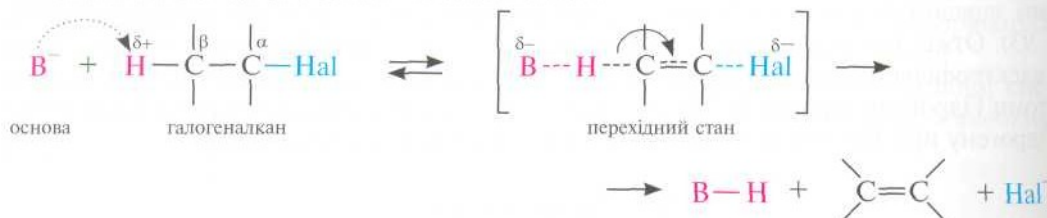
Ця закономірність отримала назву «**правило Зайцева**»:



Аналогічно нуклеофільному заміщенню елімінування галогеналканів може проходити за бімолекулярним ($E2$) і мономолекулярним ($E1$) механізмами.

Механізм $E2$ (бімолекулярне елімінування). Механізм бімолекулярного елімінування $E2$ подібний до механізму бімолекулярного нуклеофільного заміщення S_N2 .

Механізм $E2$ зображується такою схемою:



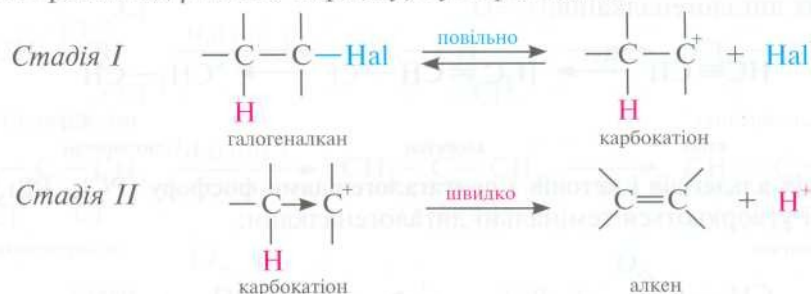
Як бачимо, реакція за механізмом $E2$ аналогічно механізму S_N2 проходить в одну стадію з утворенням перехідного стану, у формуванні якого беруть участь молекули двох реагентів. Тому швидкість такої реакції залежить від концентрації обох реагентів і описується кінетичним рівнянням другого порядку. Процеси розриву й утворення зв'язків у перехідному стані відбуваються синхронно.

Різниця між механізмами S_N2 і $E2$ полягає в тому, що в механізмі S_N2 частинка з неподіленою парою електронів або яка несе негативний заряд, атакує електрофільний атом Карбону молекули галогеналкану, діючи при цьому як нуклеофіл, а в механізмі $E2$ вона атакує атом Гідрогену при β -атомі Карбону, діючи як основа. Тому процеси S_N2 і $E2$ є конкурентними. Найлегше за механізмом $E2$ відбувається елімінування в ряду первинних галогеналканів.

Механізм $E1$ (мономолекулярне елімінування). Як механізм $E2$ подібний до механізму S_N2 , так і механізм $E1$ має велику схожість з S_N1 і конкурує з ним.

Реакція, яка проходить за механізмом $E1$, складається з двох стадій. На стадії I, як і в реакціях за механізмом S_N1 , під дією розчинника відбувається іонізація мо-

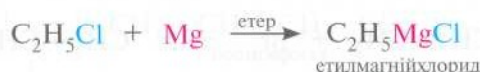
лекули галогеналкану з утворенням карбокатиона. Процес іонізації йде повільно і визначає швидкість реакції в цілому. На стадії II карбокатион стабілізується, відщеплюючи протон від β-атома Карбону, і утворює алкен:



Акцептором протона часто служить сам розчинник, наприклад вода, тому реакція, яка перебігає за механізмом E1, звичайно не вимагає присутності основи як реагенту. У реакції елімінування за механізмом E1 найлегше вступають третинні галогеналкани.

ВЗАЄМОДІЯ З МЕТАЛАМИ

Галогеналкани реагують з деякими металами (найчастіше — з магнієм), утворюючи металорганічні сполуки. При взаємодії галогеналканів з металічним магнієм у середовищі безводного діетилового етеру утворюються магнійорганічні сполуки, відомі як *реактиви Гриньяра*.

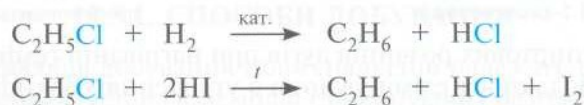


Реактиви Гриньяра — надто реакційноздатні речовини. Їх активність зумовлена полярністю зв'язку С—Mg. Оскільки атом Карбону має більшу електронегативність, ніж Магній, зв'язок поляризований таким чином, що на атомі Карбону локалізується частковий негативний заряд $\text{CH}_3-\overset{\delta-}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\delta+}{\text{Mg}}\text{Cl}$. Магнійорганічні сполуки є сильними нуклеофільними реагентами і сильними основами.

При взаємодії галогеналканів з металічним натрієм металорганічні сполуки утворюються як проміжний продукт (див. *реакцію Вюрца*, с. 131).

ВІДНОВЛЕННЯ ГАЛОГЕНАЛКАНІВ

При відновленні галогеналканів утворюються алкани. Як відновник використовують водень у присутності каталізаторів гідрування або йодоводень:

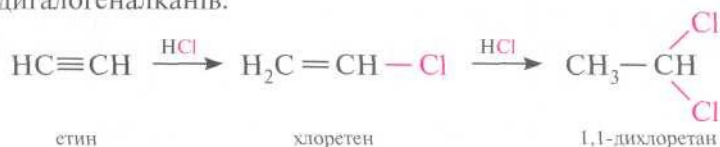


18.4. ДИГАЛОГЕНАЛКАНИ

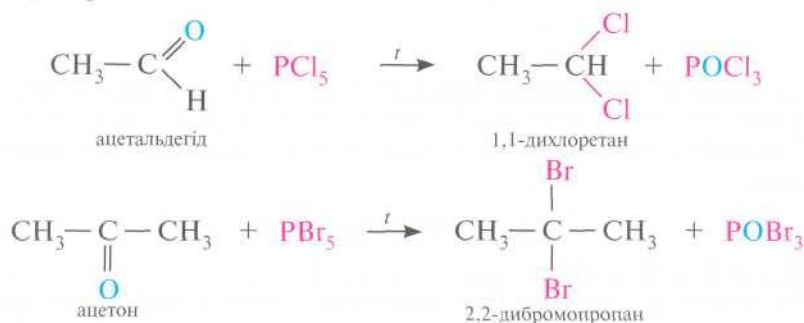
Дигалогеналкани містять у своєму складі два атоми галогену. Атоми галогенів можуть знаходитися біля одного і того ж атома Карбону (*гемінальні дигалогеналкани*), біля сусідніх атомів Карбону (*віцинальні дигалогеналкани*) або розділені кількома вуглець-вуглецевими зв'язками.

18.4.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

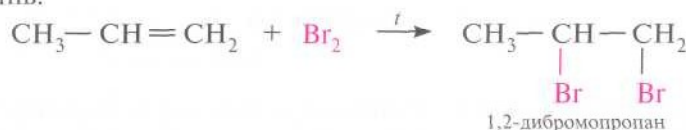
Приєднання галогеноводнів до алкінів (див. с. 169) призводить до утворення гемінальних дигалогеналканів:



Взаємодія альдегідів і кетонів з пентагалогенідами фосфору (PCl_5 , PBr_5). У процесі реакції утворюються гемінальні дигалогеналкани:



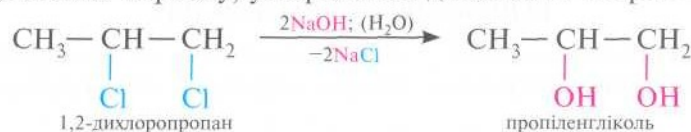
Приєднання галогенів до алкенів (див. с. 146) веде до утворення віцинальних дигалогеналканів.



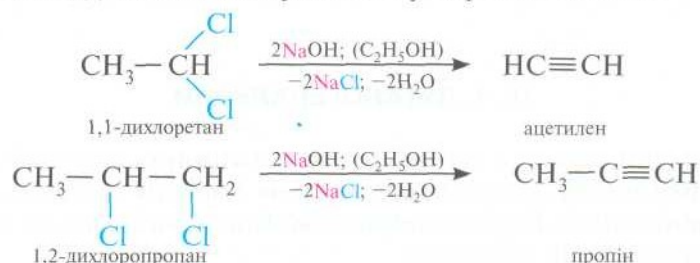
18.4.2. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Хімічні властивості дигалогеналканів аналогічні властивостям моногалогеналканів: вступають у реакції нуклеофільного заміщення і відщеплення.

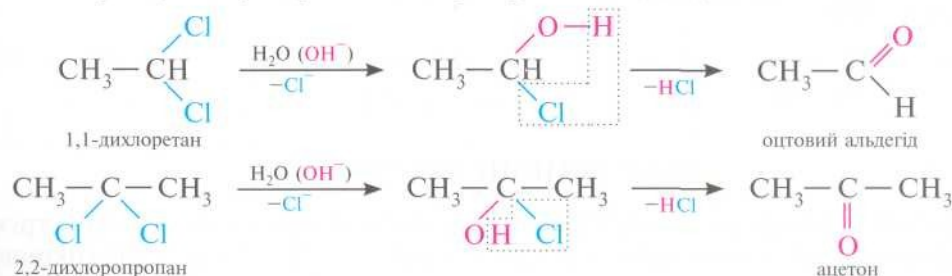
Так, при лужному гідролізі дигалогеналканів, в яких атоми галогену перебувають при різних атомах Карбону, утворюються двоатомні спирти — гліколі:



У присутності спиртових розчинів лугів при нагріванні гемінальні і віцинальні дигалогеналкани піддаються елімінуванню з утворенням алкінів:



Однак гемінальні дигалогеналкани в хімічному поведженні мають деякі особливості — при лужному гідролізі вони утворюють альдегіди або кетони:



18.5. ГАЛОГЕНАЛКЕНИ

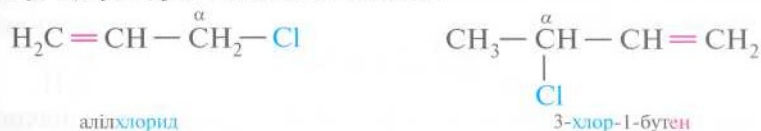
Галогеналкенами називають похідні алкенів, в яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені атомами галогенів.

За взаємним розміщенням подвійного зв'язку й атома галогену галогеналкени можна умовно розділити на три групи:

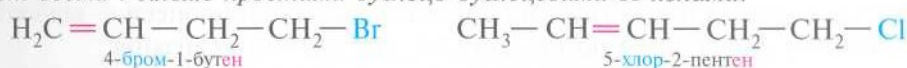
➤ *вінілгалогеніди* — сполуки, що містять атом галогену біля атома Карбону, який утворює подвійний зв'язок:



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



➤ *сполуки, в яких атом галогену й атом Карбону, що утворює подвійний зв'язок, розділені двома і більше простими вуглець-вуглецевими зв'язками:*



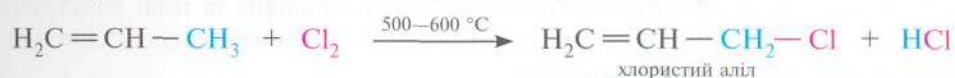
18.5.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

До основних способів добування галогеналкенів належать гідрогалогенування алкінів, галогенування алкенів і взаємодія галогенуючих реагентів з ненасиченими спиртами.

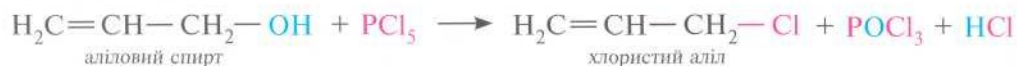
Гідрогалогенування алкінів (див. с. 169):



Галогенування алкенів в алільне положення (див. с. 155):



Взаємодія галогенуючих реагентів (PCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 тощо) з ненасиченими спиртами (див. взаємодію з галогенідами фосфору і галогенангідрідами неорганічних кислот, с. 327):



18.5.2. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Хімічні властивості галогеналкенив обумовлені наявністю в їхній структурі подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку і зв'язку $\text{C}-\text{Hal}$. Будучи біфункціональними сполуками, галогеналкени по подвійному зв'язку здатні вступати в реакції, характерні для алкенів (приєднання, полімеризація тощо, див. с. 146), а по зв'язку $\text{C}-\text{Hal}$ — у реакції заміщення і відщеплення, властиві галогеналканам. Однак *реакційна здатність галогеналкенив переважно залежить від взаємного розташування функціональних груп у молекулі*. Якщо в сполуці атом галогену та подвійний зв'язок досить віддалені один від одного (розділені двома і більше простими вуглець-вуглецевими зв'язками), то кожна з цих функціональних груп поводить себе незалежно від іншої.

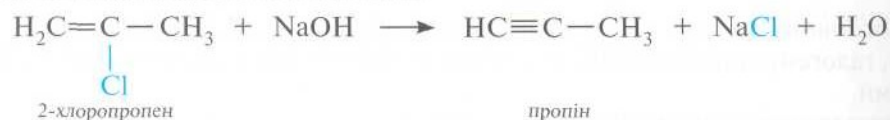
Разом з тим галогеналкени, що містять атом галогену біля атома Карбону, який утворює подвійний зв'язок (*вінілгалогеніди*), *унаслідок взаємного впливу функціональних груп характеризуються низькою реакційною здатністю зв'язку $\text{C}-\text{Hal}$ і подвійного зв'язку*. Атом галогену в цих сполуках малорухливий і дуже важко заміщується на інші атоми та групи. Реакції приєднання по подвійному зв'язку також йдуть гірше, ніж в алкенах.

Причиною низької реакційної здатності зв'язку $\text{C}-\text{Hal}$ є кон'югація неподіленої пари електронів атома галогену з π -електронами подвійного зв'язку (атом галогену виявляє +M-ефект):

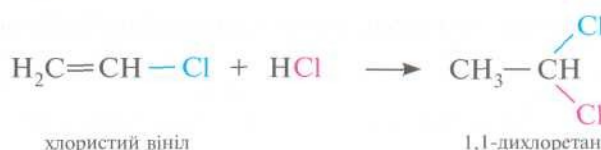


У результаті кон'югації зв'язок $\text{C}-\text{Hal}$ вкорочується і стає значно міцнішим, ніж у галогеналканів. Тому *реакції нуклеофільного заміщення для вінілгалогенідів у більшості випадків здійснити не вдається*. При звичайній температурі вони практично не проходять, а при нагріванні перебігають побічні процеси — відщеплення галогеноводню, приєднання по подвійному зв'язку, полімеризація.

У присутності концентрованих розчинів лугів вінілгалогеніди, які містять атом Гідрогену біля атома Карбону, що утворює подвійний зв'язку, відщеплюють галогеноводень і перетворюються в алкіни:



Поряд з цим у молекулі вінілгалогеніду атом галогену за рахунок сильного негативного індуктивного ефекту зменшує електронну густину подвійного зв'язку і тим самим знижує її реакційну здатність у реакціях електрофільного приєднання (A_E). Тому вінілгалогеніди приєднують галогени, галогеноводні та інші електрофільні реагенти важче, ніж відповідні алкени. Приєднання галогеноводнів здійснюється відповідно до правила Марковникова:



У присутності каталізаторів вінілгалогеніди легко вступають у реакції полімеризації, які широко використовуються у виробництві полімерних матеріалів:

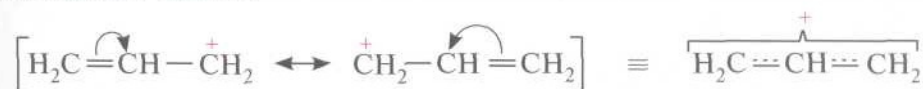


У молекулах алілгалогенідів, на відміну від вінілгалогенідів, атом галогену має підвищену рухливість. Алілгалогеніди вступають у реакції нуклеофільного заміщення легше, ніж галогеналкани. Заміщення, як правило, відбувається за механізмом S_N1 .

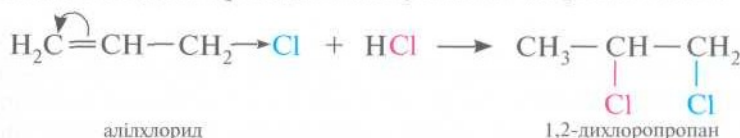
Висока активність алілгалогенідів у реакціях нуклеофільного заміщення пояснюється їх схильністю до іонізації, оскільки при цьому утворюється досить стійкий алільний катіон:



Стабільність алільного катіона зумовлена делокалізацією позитивного заряду по кон'югованій системі:



Унаслідок електроніоакцепторного впливу атома галогену реакційна здатність подвійного зв'язку в алілгалогенідах трохи нижча, ніж у відповідних алкенах, однак приєднання галогеноводнів проходить за правилом Марковникова:

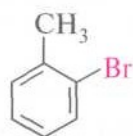


18.6. АРОМАТИЧНІ ГАЛОГЕНОВУГЛЕВОДНІ

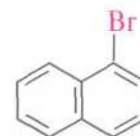
Ароматичними галогеновуглеводнями називають похідні ароматичних вуглеводнів, в яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені атомами галогенів.

Залежно від положення атомів галогену ароматичні галогеновуглеводні поділяють на дві групи:

➤ **галогенарени** — сполуки, в яких атоми галогену безпосередньо зв'язані з ароматичним ядром:

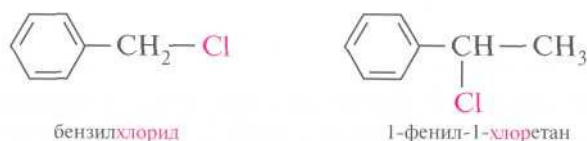


o-бромотолуен



α-бромонафтален

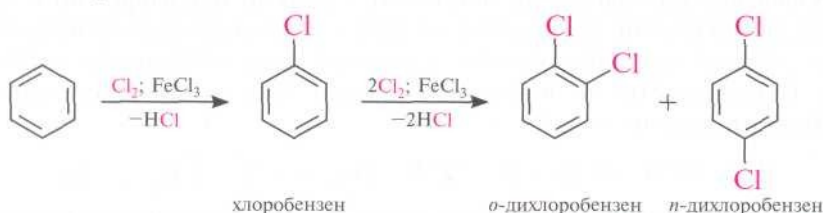
➤ **арилалкілгалогеніди** — сполуки, які містять атоми галогену в боковому вуглецевому ланцюзі:



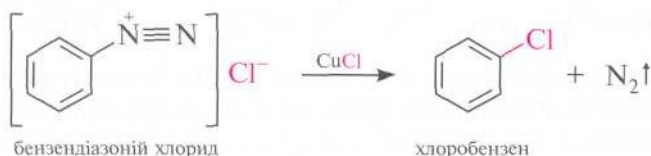
18.6.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Для добування галогенаренів найчастіше використовують два методи.

Пряме галогенування ароматичних вуглеводнів (див. с. 201). Реакція проходить за механізмом S_E . У надлишку галогену утворюються ди- і тригалогенарени:

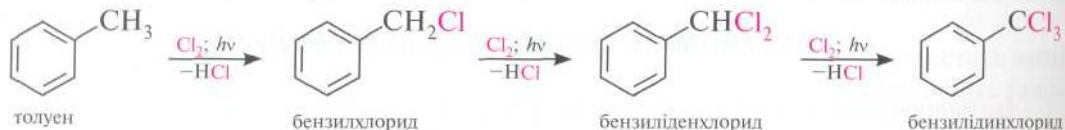


Заміщення діазогрупи в солях арилдіазонію на атом галогену (реакція Зандмейєра, див. с. 307):

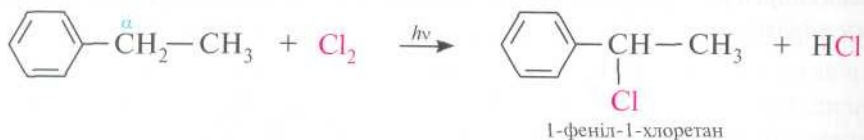


Для введення атома галогену в боковий вуглецевий ланцюг аренив застосовують такі методи, як галогенування алкіларенів і реакцію хлорометилування.

Галогенування алкіларенів. На відміну від галогенування в ароматичне ядро, галогенування в боковий ланцюг відбувається без каталізатора при високих температурах або при УФ-опроміненні. Реакція перебігає за механізмом S_R (див. с. 133):



Галогенування в боковий ланцюг іде, як правило, в α -положення відносно бензенового ядра, оскільки в цьому разі утворюється стійкий вільний радикал бензильного типу (див. с. 124):

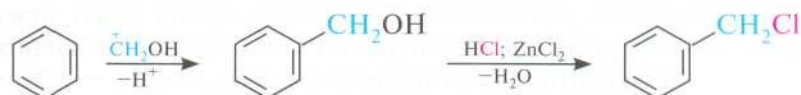
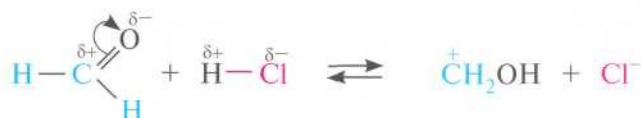


У надлишку галогену всі атоми Гідрогену при α -атомі Карбону в молекулі можуть бути заміщені на атоми галогену.

Реакцію хлорометилування використовують для одержання арилметилхлоридів. Вона ґрунтується на взаємодії аренів з формальдегідом і хлороводнем у присутності каталізатора (AlCl_3 , ZnCl_2). У процесі реакції атом Гідрогену бензенового кільця заміщується на хлорометильну групу:



Хлорометилування належить до реакцій електрофільного заміщення в ароматичному ряду. Атакуючою електрофільною частинкою є гідроксиметил-катион CH_2OH^+ :



Для добування ароматичних галогеновуглеводнів з атомами галогену в боковому ланцюзі придатні всі способи одержання галогенопохідних аліфатичного ряду.

18.6.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Галогенопохідні бензолу та його гомологів — це рідини або кристалічні речовини. Температури кипіння галогенаренів зростають у ряду: флуоро-, хлоро-, бромо-, йодопохідні. Усі сполуки цього ряду нерозчинні у воді, але легко розчиняються в органічних розчинниках. Арилалкілгалогеніди з атомами галогену в α -положенні бокового ланцюга, маючи подразнюючу дію на слизові оболонки, викликають сльозотечу.

18.6.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Для ароматичних галогеновуглеводнів характерні реакції нуклеофільного заміщення (S_N) за участю зв'язку $\text{C}-\text{Hal}$, реакції електрофільного заміщення (S_E) по ароматичному ядру і реакції з металами (металювання).

РЕАКЦІЇ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ (S_N)

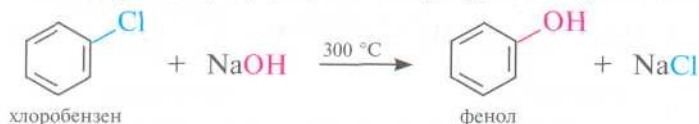
Галогеновуглеводні, які містять атом галогену, безпосередньо зв'язаний з бензеновим кільцем, характеризуються низькою реакційною здатністю зв'язку $\text{C}-\text{Hal}$. Атом галогену в цих сполуках малорухливий і заміщується дуже важко. У цьому відношенні галогенарени подібні до вінілгалогенідів.



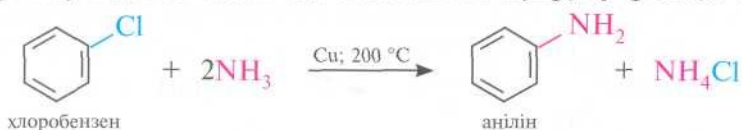
Низька активність зв'язку $\text{C}-\text{Hal}$ у галогенаренів, як і у вінілгалогенідів, зумовлена взаємодією неподіленої пари електронів атома галогену з π -електронною системою бензенного кільця (p, π -кон'югація).

Унаслідок кон'югації відбувається укорочення або зменшення полярності зв'язку C—Hal, що приводить до його зміцнення. Тому нуклеофільне заміщення атома галогену в галогенаренах відбувається лише за дуже жорстких умов.

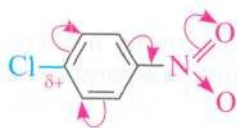
Так, у молекулі хлоробензену атом Хлору заміщується на гідроксильну групу під дією концентрованого розчину лугу при температурі понад 300°C і тиску 150 атм:



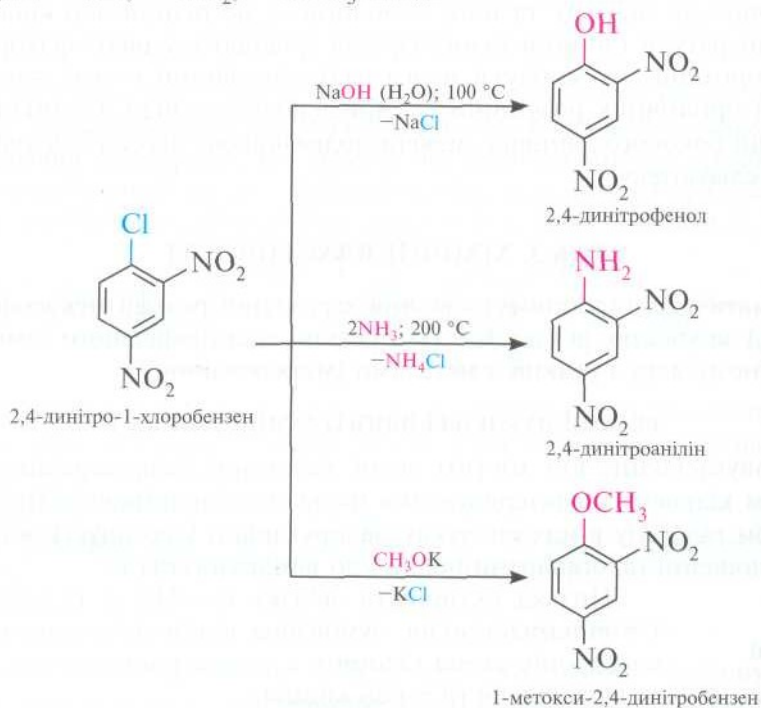
Реакція з амоніаком відбувається при температурі 200°C в присутності каталізатора — порошку міді або солей одновалентного Купруму (реакція Ульмана):



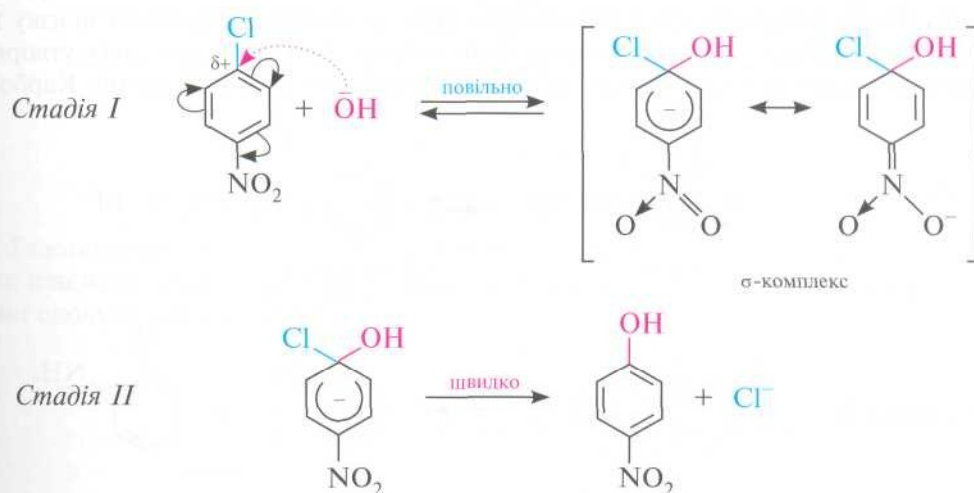
Разом з тим рухливість атома галогену в галогенаренах різко зростає за наявності в *орто*- або *пара*-положеннях відносно атома галогену сильних електроноакцепторних замісників (—NO₂, —NO, —CN, —COOH, —SO₃H тощо). Такі сполуки називають *активованими галогенаренами*. Підвищення реакційної здатності зв'язку C—Hal в активованих галогенаренах пов'язане зі збільшенням часткового позитивного заряду на атакованому атомі Карбону під дією електроноакцепторного замісника.



Так, у молекулі 2,4-динітро-1-хлоробензену атом Хлору досить легко заміщується на групи —OH, —NH₂, —OCH₃ тощо:

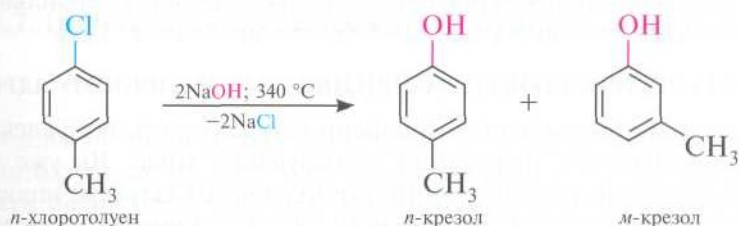


Реакції нуклеофільного заміщення активованого атома галогену перебігають за механізмом S_N2 . Однак на відміну від реакцій S_N2 в аліфатичному ряду, які проходять в одну стадію і супроводжуються синхронними процесами розриву зв'язку $C-Hal$ і утворення зв'язку $C-Nu$, бімолекулярне нуклеофільне заміщення в ароматичному ряду відбувається в дві стадії. На стадії I атакуюча нуклеофільна частинка приєднується до електрофільного атома Карбону, зв'язаного з атомом галогену, утворюючи карбаніон (σ -комплекс). Електроноакцепторні групи в складі карбаніона беруть участь у делокалізації негативного заряду і тим самим підвищують його стійкість. Стадія I проходить повільно і лімітує швидкість усього процесу. На стадії II реакції карбаніон відщеплює галогенід-іон з утворенням продукту заміщення:

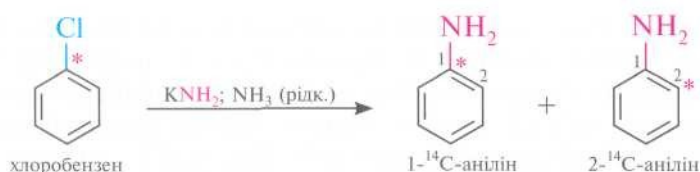


На відміну від реакцій S_N2 в аліфатичному ряду, при бімолекулярному нуклеофільному заміщенні в ароматичному ряду процеси утворення зв'язку $C-Nu$ і розриву зв'язку $C-Hal$ відбуваються несинхронно, оскільки новий зв'язок утворюється раніше, ніж розривається старий.

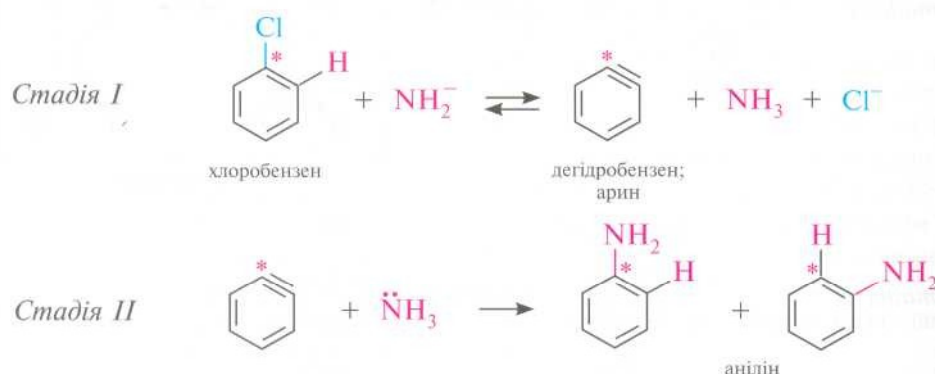
Якщо атом галогену в галогенарені не активований електроноакцепторною групою, то при нуклеофільному заміщенні атакуюча частинка не завжди займає місце галогену. Так, при лужному гідролізі *n*-хлоротолуєну утворюється еквімолярна суміш двох ізомерних продуктів — *мета*- і *пара*-крезолів:



При взаємодії калій аміду KNH_2 з міченим $1-^{14}C$ -хлоробенzenом утворюється майже рівна кількість аніліну, міченого в положеннях 1 і 2:



Усі ці факти можна пояснити з позицій так званого *аринового механізму* взаємодії. За цим механізмом заміщення атома галогену на нуклеофіл іде не прямо, а через попереднє відщеплення галогеноводню і наступне приєднання нуклеофілу. Спочатку нуклеофільний реагент, будучи сильною основою, відщеплює від молекули галогенарену галогеноводень, утворює нестійкий, досить реакційноздатний проміжний продукт — *дегідробензен (арин)*, що містить у своєму складі потрійний зв'язок. Потім дегідробензен миттєво приєднує за місцем потрійного зв'язку нуклеофільний реагент, причому ковалентний зв'язок з нуклеофілом може утворити однаковою мірою кожний із двох зв'язаних потрійним зв'язком атомів Карбону:



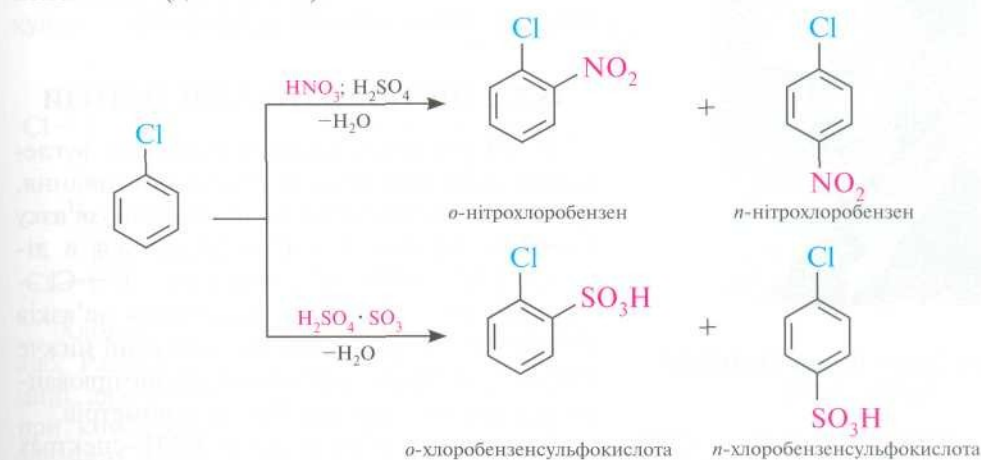
Цей механізм називають ще *механізмом елімінування—приєднання*.

Ароматичні галогеновуглеводні з атомом галогену в боковому ланцюзі легко вступають у різні реакції нуклеофільного заміщення. Сполуки, в яких атом галогену ізольований від бензенового кільця двома і більше вуглець-вуглецевими зв'язками, за активністю в реакціях S_N нагадують галогеналкани. Галогеновуглеводні, які містять атом галогену при α -атомі Карбону бокового ланцюга (бензилгалогеніди), мають підвищену реакційну здатність зв'язку $\text{C}-\text{Hal}$. За активністю в реакціях S_N бензилгалогеніди подібні до алілгалогенідів. Нуклеофільне заміщення атома галогену відбувається в них за механізмом S_N1 . Висока рухливість атома галогену в бензилгалогенідах зумовлена більшою стійкістю бензильного катіона, який утворюється після відщеплення галогенід-іона (див. с. 119).

РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ В АРОМАТИЧНОМУ ЯДРІ (S_E)

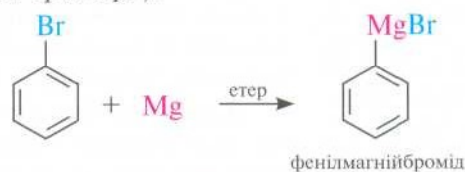
За участі ароматичного ядра галогенарени вступають у реакції електрофільного заміщення: галогенування, нітрування, сульфонування тощо. Як уже зазначалося, атом галогену, безпосередньо зв'язаний з ароматичним кільцем, виявляє негативний індуктивний і позитивний мезомерний ефекти, причому в статичному стані $-I$ -ефект $>$ $+M$ -ефекту. Тому атоми галогену в цілому виявляють електроноакцепторні властивості відносно бензенового кільця і тим самим знижують його реакційну здатність у реакціях S_E . Беручи участь у стабілізації σ -комплексів, які утворюються при заміщенні в *орто*- і *пара*-положеннях, атоми галогенів виступа-

ють як замісники I роду і спрямовують електрофільне заміщення в *орто*- і *пара*-положення (див. с. 210):

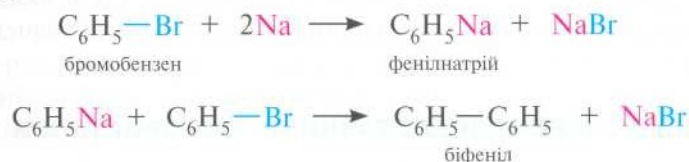


РЕАКЦІЇ З МЕТАЛАМИ (МЕТАЛЮВАННЯ)

Галогенарени легко вступають у реакцію з металами — літійом, натрієм, магнієм. При взаємодії з магнієм у середовищі діетилового етеру утворюються магнійорганічні сполуки (*реактиви Гриньяра*):



В умовах *реакції Вюрца—Фіттіга* металорганічні сполуки утворюються як проміжний продукт:



18.7. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ГАЛОГЕНОПОХІДНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

18.7.1. ХІМІЧНІ МЕТОДИ

Найпростішим методом виявлення галогену в органічній сполуці є *проба Бейльштейна*. Вона базується на здатності галогеновуглеводнів при нагріванні з міддю утворювати леткі купрум(II) галогеніди, які забарвлюють полум'я пальника в зелений колір. Проба Бейльштейна дуже чутлива, проте не дозволяє визначити природу галогену. Не можна також з її допомогою відкрити Флуор, оскільки купрум(II) флуориди нелеткі.

Для визначення природи галогену в органічній речовині застосовують метод сплавлення з металічним натрієм. При сплавленні галогеновуглеводнів з натрієм



Франсуа Огюст Віктор ГРИНЬЯР
(1871—1935)

Французький хімік-органік. Основні наукові дослідження присвячені синтезу і вивченню органічних сполук. Здійснив (1900) синтези органічних сполук за допомогою змішаних магнійорганічних сполук, одержуваних з алкілгалогенідів і магнію в етерному середовищі. Установив (1901), що основним реагентом у таких синтезах є реактив, що складається з алкіл-магнійгалогенідів, розчинених в етері (реактив Гриньяра). Використовував магнійорганічні сполуки для синтезу вуглеводнів, спиртів (1901—1903), кетонів, альдегідів (1906), етерів, нітрилів, амінів (1920), кислот тощо. Ці синтези (реакція Гриньяра) широко застосовуються в хімічній практиці.

Лауреат Нобелівської премії (1912).

рієм утворюються натрій галогеніди, в яких галогенід-іон визначають реакцією з аргентум нітратом в кислому середовищі.

18.7.2. ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ

У ІЧ-спектрах галогенопохідних вуглеводнів спостерігаються смуги поглинання, зумовлені валентними коливаннями зв'язку C—Hal. Зв'язок C—F виявляється в ділянці 1350—1000 cm^{-1} , зв'язок C—Cl — 800—600 cm^{-1} . Валентні коливання зв'язків C—Br і C—I знаходяться в діапазоні нижче 600 cm^{-1} , який не доступний для вимірювання більшістю існуючих ІЧ-спектрометрів.

Хімічні зсуви протонів у ПМР-спектрах галогеналканів залежать від природи галогену і розгалуження вуглецевого ланцюга при атомі Карбону, з яким зв'язаний атом галогену. Унаслідок дезекрануючого ефекту атомів галогену сигнали протонів, які знаходяться при тому ж атомі Карбону, що й атом галогену, зміщені в слабке поле і характеризуються хімічним зсувом 2,8—4,2 млн^{-1} .

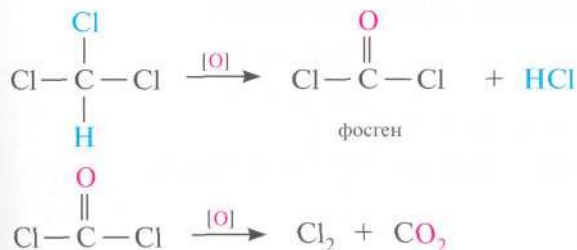
Для ідентифікації галогенаренів широко застосовують метод мас-спектрометрії. Ароматичний характер цих сполук сприяє утворенню досить стабільних молекулярних іонів, інтенсивність піків яких достатня для якісного і кількісного визначення галогену.

18.8. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Хлоретан (етилхлорид) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Газоподібна речовина, у звичайних умовах при температурі нижче 12°C безбарвна рідина. Змішується з етанолом і діетиловим етером. Вогнєнебезпечний. Має сильну наркотичну дію. При контакті зі шкірою хлоретан, унаслідок швидкого випаровування, викликає сильне охолодження ділянки шкіри і втрату больової чутливості, що дозволяє використовувати його в медицині для місцевого знеболювання при невралгіях, нейроміозитах, невеликих поверхневих порізах.

Хлороформ (трихлорометан) CHCl_3 . Безбарвна рідина з характерним солодкуватим запахом (т. кип. 61,2°C). Хлороформ малорозчинний у воді, добре розчинний в органічних розчинниках. Розчиняє багато органічних речовин і широко застосовується як розчинник у хімічних виробництвах, а також для екстракції багатьох речовин з рослинної сировини, зокрема жирів, алкалоїдів, смол тощо. На світлі хлороформ повільно окиснюється киснем повітря з утворенням високотоксичної

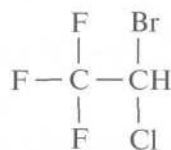
речовини — фосгену і хлороводню. Фосген може окиснюватися далі, утворюючи молекулярний хлор і карбон(IV) оксид:



Хлороформ виявляє сильну наркотичну дію. Раніше його використовували в медицині для посилення дії нітроген(I) оксиду при комбінованому інгаляційному наркозі, але нині через високу токсичність не використовується.

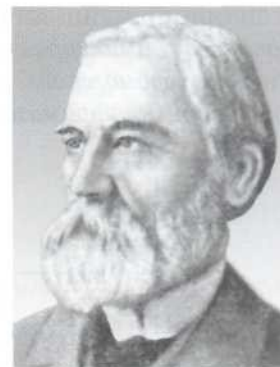
Йодоформ (трийодометан) CHI_3 . Тверда кристалічна речовина лимонно-жовтого кольору з різким характерним стійким запахом (т. пл. 116°C). Практично нерозчинний у воді, добре розчинний у хлороформі і діетиловому етері. Йодоформ здавна використовується як антисептичний засіб у стоматології, а також у формі присипок і мазей для лікування інфікованих ран та виразок.

Флуоретан (2-бром-1,1,1-трифлуор-2-хлоретан). Безбарвна рухлива рідина з запахом, що нагадує запах хлороформу (т. кип. $49\text{--}51^\circ\text{C}$). Малорозчинний у воді, добре розчиняється в етанолі, діетиловому етері, хлороформі. Флуоретан має сильну наркотичну дію і низьку токсичність. Він широко використовується в медичній практиці як засіб для комбінованого інгаляційного наркозу.



Дифлуородихлорометан (фреон-12) CF_2Cl_2 . За звичайних умов дифлуородихлорометан є газоподібною речовиною без запаху. Він не горючий, не вибухо-небезпечний, не токсичний і не викликає корозії металів. Зазначені властивості дозволяють використовувати фреон-12 як холодоагент в холодильних установках, а також як пропелент у виробництві аерозольних лікарських препаратів.

Хлоробензен $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. Безбарвна рідина зі своєрідним запахом (т. кип. 132°C). З водою утворює азеотропну суміш, яка містить 71,6% хлоробензену. Розчиняється в бензені, етанолі, хлороформі та інших органічних розчинниках. Хлоробензен використовується у виробництві фенолу, аніліну, лікарських засобів.

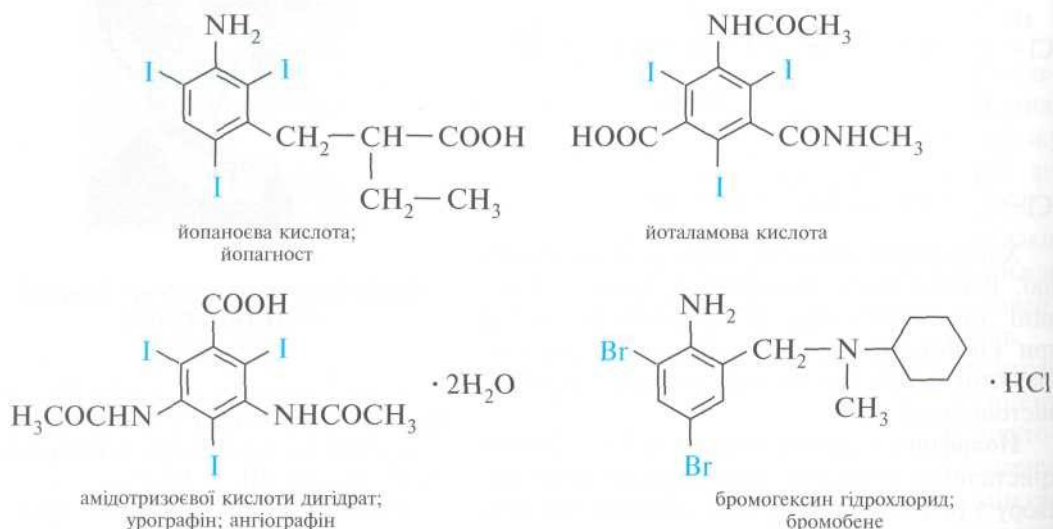


Федір Федорович (Фрідріх Конрад) БЕЙЛЬШТЕЙН
(1838—1906)

Хімік-органік, академік Петербурзької академії наук з 1886 року. Вивчав хімію під керівництвом Р. Бунзена, Ф. Велера, Ш. А. Вюрца.

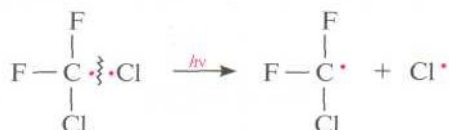
Основна сфера наукових досліджень — хімія ароматичних сполук. Запропонував (1872) якісну реакцію відкриття галогенів в органічних сполуках (проба Бейльштейна). Досліджував кавказьку нафту. Ініціатор створення і перший укладач багатотомного довідника, який включав інформацію про всі відомі на час випуску чергового тому органічні сполуки.

У медичній практиці широко застосовують йодовмісні рентгеноконтрастні засоби (йопаноеву, амідотризоєву, йоталамову кислоти). Відомі лікарські препарати муколітичної (бромогексин гідрохлорид), седативної (бромокамфора, бромізовал), протигрибкової (клотримазол) та інших видів фармакологічної дії.



Руйнування озонового шару

Озоновий шар знаходиться над поверхнею Землі на відстані 15–30 км. Він оберігає планету і все живе від небезпечного впливу УФ-променів Сонця. Уперше в сімдесяті роки минулого століття були виявлені «озонові діри». Припускають, що основною причиною, яка викликає зменшення озонового шару, є група хімічних сполук — флуорохлорокарбони (ФХК). Вони широко використовуються у виробництві холодильників, кондиціонерів, аерозолей, а також як розчинники і піноутворювачі. Для них характерна термічна та окиснюча стійкість. ФХК не здатні розкладатися в нижніх шарах атмосфери і, потрапляючи в стратосферу, беруть участь у фотохімічних реакціях.



Вільний радикал, що утворився, ініціює перебіг ланцюгової радикальної реакції, в якій можуть брати участь молекули озону:



У 1987 році був підписаний Монреальський протокол про захист озонового шару, який закликає до припинення виробництва ФХК. Як заміники були запропоновані флуорохлоровуглеводні; вони менш стійкі і руйнуються в тропосфері. Однак флуорохлоровуглеводні належать до парникових газів, які сприяють посиленню парникового ефекту. Проблема руйнування озонового шару і глобального потепління клімату Землі нині залишається надзвичайно актуальною.

Глава 19

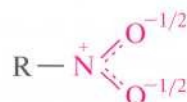
НІТРОСПОЛУКИ

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

Нітрогрупа має планарну (плоску) будову. Атоми Нітрогену та Оксигену знаходяться в стані sp^2 -гібридизації. Електронну будову нітрогрупи можна показати за допомогою двох граничних структур, в яких один з атомів Оксигену утворює з атомом Нітрогену подвійний, а інший — семіполярний зв'язок:



Однак у реальній молекулі хімічні зв'язки обох атомів Оксигену з атомом Нітрогену рівноцінні.



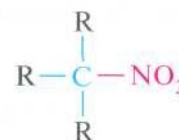
Залежно від природи вуглеводневого радикала, з яким зв'язана нітрогрупа, розрізняють **аліфатичні** і **ароматичні нітросполуки**. Аліфатичні можуть бути **насиченими** (нітроалкани) і **ненасиченими** (нітроалкени, нітроалкіни). Ароматичні нітросполуки можуть містити нітрогрупу, безпосередньо зв'язану з бензеновим ядром (нітроарени), і нітрогрупу в боковому ланцюзі (нітроалкіларени). За розміщенням нітрогрупи у вуглецевому ланцюзі нітроалкани і нітроарени з нітрогрупою в боковому ланцюзі поділяють на **первинні**, **вторинні** і **третинні**:



первинна
нітросполука



вторинна
нітросполука

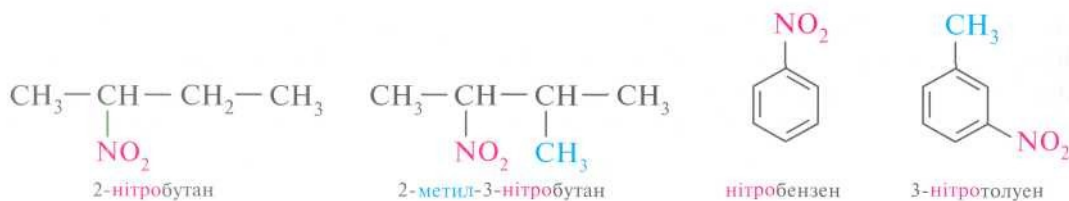


третинна
нітросполука

У цій главі розглянуто нітроалкани, нітроарени з нітрогрупою в бензеновому кільці і нітроарени з нітрогрупою в боковому ланцюзі.

19.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

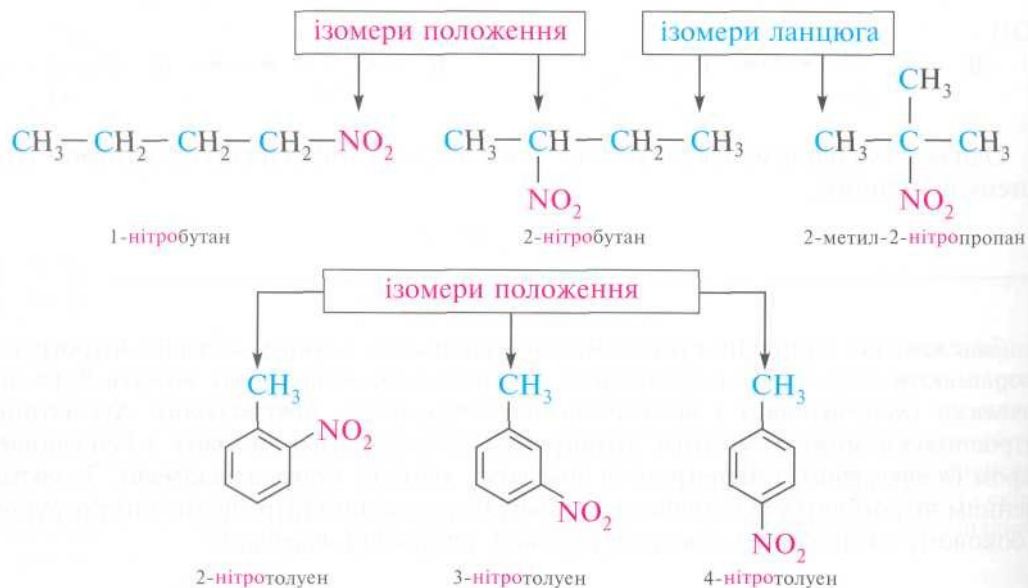
За **замісничовою номенклатурою** назви нітроалканів і нітросполук з нітрогрупою в бензеновому кільці утворюють додаванням префікса **нітро-** до назви родоначального вуглеводню з указівкою положення нітрогрупи у вуглецевому ланцюзі:



Нітросполуки з нітрогрупою в боковому ланцюзі розглядають як похідні нітроалканів, що містять як замісник ароматичний радикал:



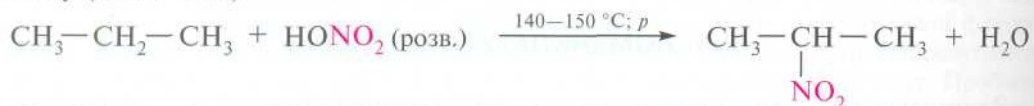
Ізомерія нітросполук може бути зумовлена різною структурою вуглецевого скелета (*ізомерія ланцюга*) і різним положенням нітрогрупи у вуглецевому ланцюзі (*ізомерія положення*):



19.2. НІТРОАЛКАНИ

19.2.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Нітрування алканів (реакція Коновалова). Реакція перебігає при дії на алкани розведеною нітратною кислотою (10–25%-вою) при підвищених температурі і тиску (див. с. 136):

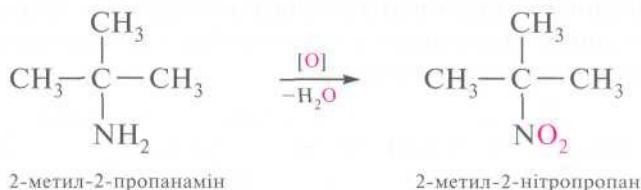


Взаємодія галогеналканів із солями нітритної кислоти. Цей метод дозволяє одержати первинні і вторинні нітроалкани (див. с. 252). Для зменшення домішок

естерів нітритної кислоти, які утворюються в процесі реакції, взаємодію первинних і вторинних галогеналканів із солями нітритної кислоти (AgNO_2 , NaNO_2 , KNO_2) здійснюють у середовищі апротонного розчинника — диметилсульфоксиду $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ або диметилформаміду $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$:



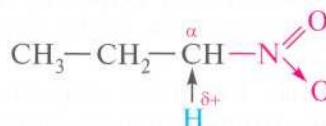
Окиснення трет-алкіламінів. Цим способом одержують тільки третинні нітросполуки. Первинні аміни, що містять трет-алкільний вуглеводневий залишок, у присутності органічних пероксикислот окиснюються, утворюючи нітроалкани:



Зазвичай нітроалкани — безбарвні або ледь жовтуваті рідини з приємним запахом, отруйні. Вони малорозчинні у воді, розчинні в більшості органічних розчинників. Це полярні сполуки, для яких характерні великі дипольні моменти (3,15—3,7 Db). Температури кипіння нітроалканів вищі, ніж відповідних спиртів або карбонільних сполук.

19.2.2. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

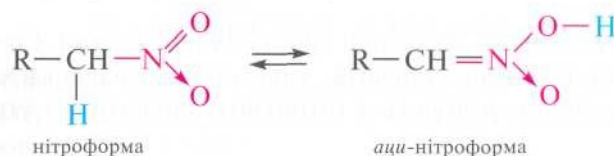
Реакційна здатність нітроалканів визначається наявністю в їх структурі нітрогрупи. Завдяки сильним електроноакцепторним властивостям нітрогрупа активує атоми Гідрогену при α -атомі Карбону вуглеводневого радикала



Тому первинні і вторинні нітроалкани є СН-кислотами.

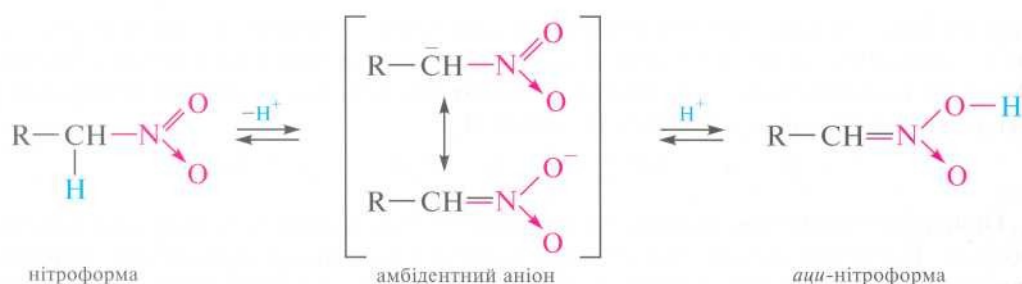
Хімічні перетворення нітроалканів відбуваються за участі нітрогрупи та α -атома Карбону.

Таутомерія та утворення солей. Первинні і вторинні нітроалкани є таутомерними сполуками, в яких нітроформа (нітроалкан) знаходиться в рухомій рівновазі з аци-нітроформою (нітроною кислотою):



Така таутомерія одержала назву «*аци-нітротаутомерія*».

У нейтральному середовищі рівновага зазвичай майже повністю зміщена убік нітроформи. Перетворення нітроформи в аци-нітроформу проходить через стадію утворення амбідентного (двоїстого) аніона, стабілізованого за рахунок кон'югації:



У лужному середовищі таутомерна рівновага зміщується вбік *аци*-нітроформи. Так, первинні і вторинні нітроалкани розчиняються у водному розчині луку, утворюючи *солі нітронових кислот (нітронати)*:



Солі нітронових кислот вибухонебезпечні.

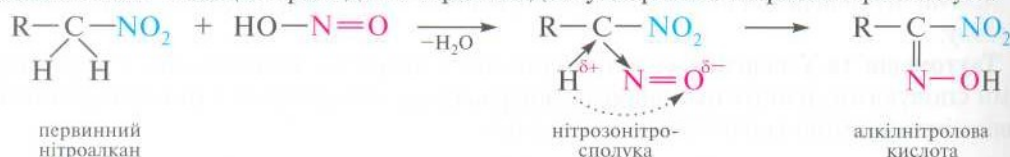
Якщо лужний розчин нітроалкана обробити мінеральною кислотою, спочатку утворюється розчинна у воді нестійка нітронова кислота, яка потім перетворюється в нерозчинний у воді нітроалкан:



Третинні нітроалкани не мають атомів Гідрогену при α -атомі Карбону, а отже, для них не характерна *аци*-нітотаутомерія, і тому вони не розчиняються у водних розчинах лугів.

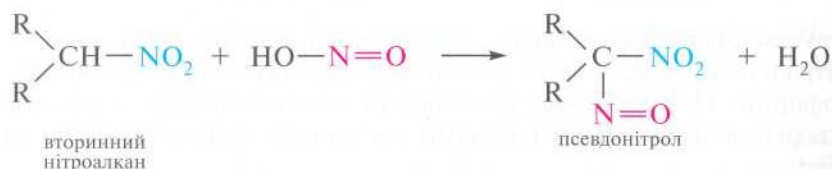
Реакція з нітритною кислотою. Взаємодія нітроалканів з нітритною кислотою відбувається за участі рухливих атомів Гідрогену при α -атомі Карбону.

Первинні нітроалкани реагують з нітритною кислотою з утворенням *алкілнітролових кислот*. Реакція проходить через стадію утворення нітронітросполуки:



Алкілнітролові кислоти — безбарвні кристалічні речовини. Солі, утворені нітроловими кислотами і лужними металами, у розчині забарвлені в червоний колір.

Вторинні нітроалкани реагують з нітритною кислотою з утворенням *псевдонітролів*:

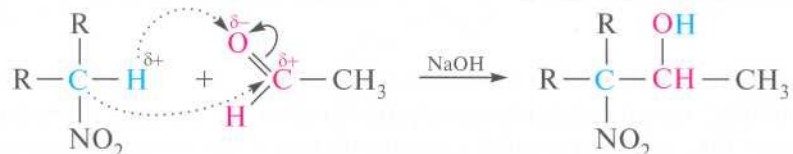


Розчини і розплави псевдонітролів забарвлені в синій колір.

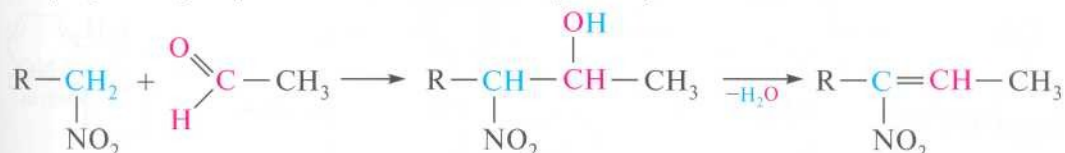
Третинні нітросполуки з нітритною кислотою не реагують.

Первинні, вторинні та третинні нітросполуки можна відрізнити одна від одної реакцією з нітритною кислотою.

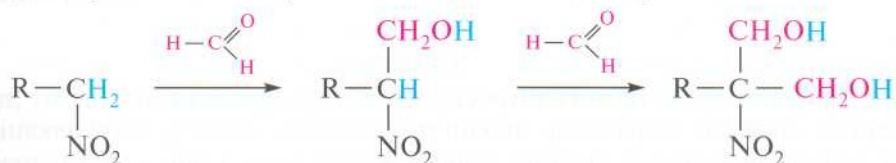
Реакція з альдегідами і кетонами. Первинні і вторинні нітроалкани в слабколужному середовищі вступають у реакцію конденсації з альдегідами і кетонами, утворюючи нітроалканоли. Ця реакція проходить за типом альдольної конденсації.



При конденсації первинних нітроалканів з карбонільними сполуками нітроалканоли, які утворюються, здебільшого відщеплюють молекулу води, і реакція завершується утворенням ненасичених нітросполук:



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



Відновлення нітроалканів. При відновленні нітроалканів утворюються алканаміни:

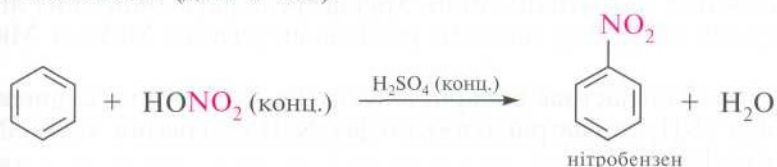


Як відновники використовують станум(II) хлорид, ферум у присутності хлоридної кислоти, сульфіді лужних металів тощо.

19.3. АРОМАТИЧНІ НІТРОСПОЛУКИ

19.3.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Нітрування аренів. Нітросполуки, що містять нітрогрупу, зв'язану з ароматичним радикалом, одержують нітруванням аренів сумішшю концентрованих нітратної і сульфатної кислот (див. с. 200):



Для введення другої нітрогрупи потрібні більш жорсткі умови: висока температура, концентровані кислоти, тривале нагрівання. Уведення третьої нітрогрупи в молекулу бензену відбувається надзвичайно важко при надлишку димучої нітратної і сульфатної кислот:



При наявності в ядрі електродонорних замісників реакція нітрування значно полегшується. Так, при нітруванні толуену можна в звичайних умовах увести три нітрогрупи за схемою:



Для одержання ароматичних нітросполук з нітрогрупою в боковому ланцюзі застосовують способи добування, аналогічні методам синтезу нітроалканів: нітрування гомологів бензену за умов реакції Коновалова (див. с. 136); взаємодія арилалкілгалогенідів із солями нітритної кислоти (див. с. 252) і т. д.

19.3.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Нітроарени, що містять у своєму складі одну нітрогрупу, є рідинами або кристалічними речовинами. Вони безбарвні або забарвлені в блідо-жовтий колір, нерозчинні у воді. Рідкі нітросполуки важчі за воду. Нітроарени мають запах гіркої мигдалю. Це полярні речовини, що мають високі температури плавлення.

Нітроарени, які містять кілька нітрогруп (полінітросполуки), — кристалічні речовини, забарвлені в жовтий колір. Вибухові.

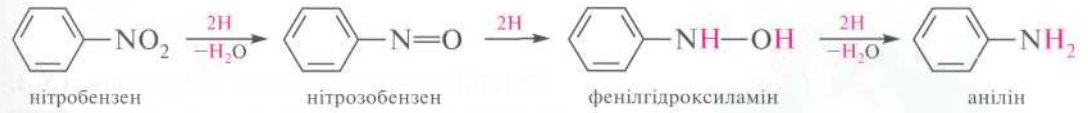
19.3.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Відновлення нітроаренів (реакція Зініна). При відновленні ароматичних нітросполук утворюються ароматичні аміни. Уперше реакцію відновлення нітробензену в анілін здійснив 1842 року відомий російський учений Микола Миколайович Зінін.

Як відновники найчастіше використовують Fe, Sn або Zn у хлоридній кислоті, амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, натрій гідросульфід NaHS, гідазин $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ у присутності нікелю Ренея.

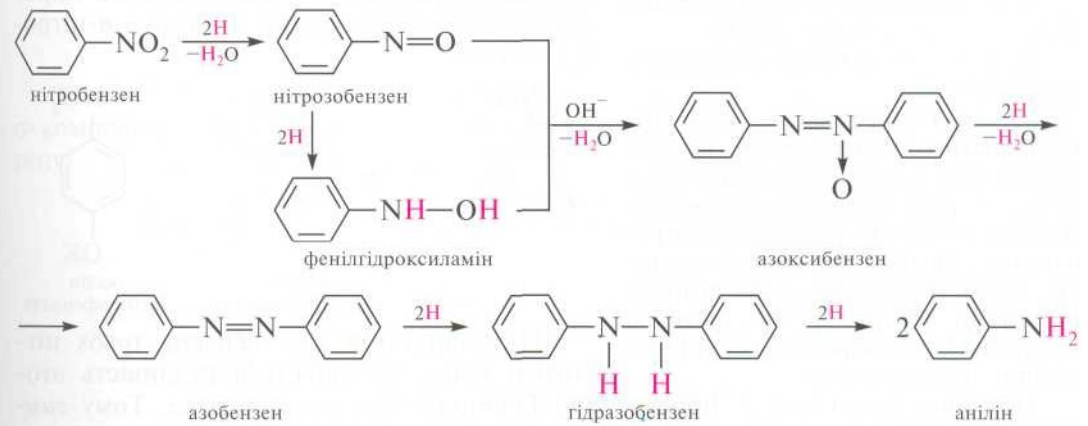
Залежно від рН реакційного середовища процес відновлення може проходити у двох напрямках, які відрізняються утворенням різних проміжних сполук.

У нейтральному і кислому середовищах як проміжні сполуки утворюються ароматичні нітросполуки та арилгідроксиламіни:



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

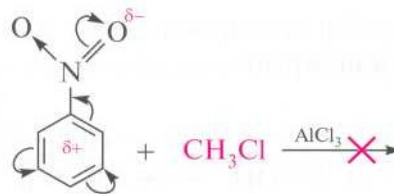
У лужному середовищі відбувається конденсація проміжних продуктів відновлення — нітросполуки з арилгідроксиламіном. Це приводить до появи азокси-сполук, що відновлюються до азосполук. Останні, приєднуючи водень, перетворюються в гідрозполуки, які, у свою чергу, легко перетворюються в ариламіни:



Реакцію відновлення нітроаренів у лужному середовищі можна зупинити на кожній із наведених стадій. Вона слугує основним способом добування азо- і гідрозсполук.

РЕАКЦІЇ ПО АРОМАТИЧНОМУ ЯДРУ

Реакції електрофільного заміщення (S_E). Нітрогрупа, маючи електроноакцепторний вплив ($-I$, $-M$ -ефект), дезактивує бензенове ядро в реакціях електрофільного заміщення. Так, нітробензен не алкілюється в умовах реакції Фріделя—Крафтса:



Тому часто нітробензен у цих реакціях використовується як розчинник.

Однак він може вступати в реакції нітрування, галогенування, сульфування з утворенням відповідних *meta*-заміщених продуктів:



Микола Миколайович ЗІНІН
(1812—1880)

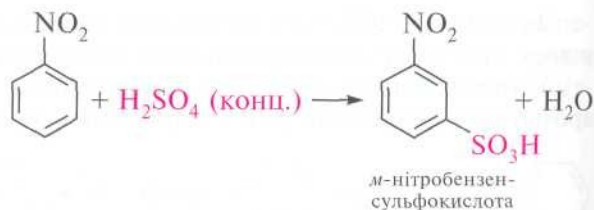
Російський хімік-органік. Закінчив Казанський університет (1833).

Наукові дослідження присвячені органічній хімії.

Відкрив (1842) реакцію відновлення ароматичних нітросполук (реакція Зініна), яка заклала фундамент нової галузі — хімії анілінових барвників. Відкрив (1845) «бензидинове перегрупування». Виявив, що аміни — основи, здатні утворювати солі з різними кислотами. Вивчив (1854) реакцію утворення і перетворення похідних сечовини. Відкрив уреїди.

Засновник (разом з О. А. Воскресенським) школи російських хіміків. Серед його учнів були О. М. Бутлеров, М. М. Бекетов, О. П. Бородин та ін.

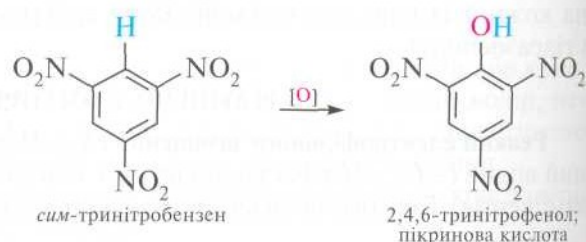
Один з організаторів Російського фізико-хімічного товариства і перший його президент (1868—1877).



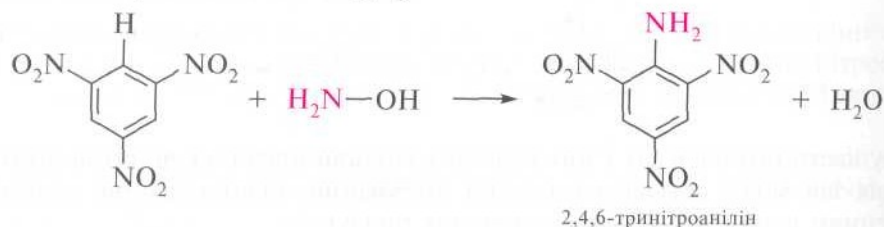
Реакції нуклеофільного заміщення (S_N). Електроноакцепторний вплив нітрогрупи приводить до зниження електронної густини в ароматичному радикалі і створює можливість для перебігу реакцій, які проходять за механізмом нуклеофільного заміщення в аренах. У реакціях S_N нітрогрупа направляє замісник в *орто*- і *пара*-положення. При нагріванні нітробензену з твердим калій гідроксидом одержують суміш калій *о*- і *п*-нітрофенолятів:



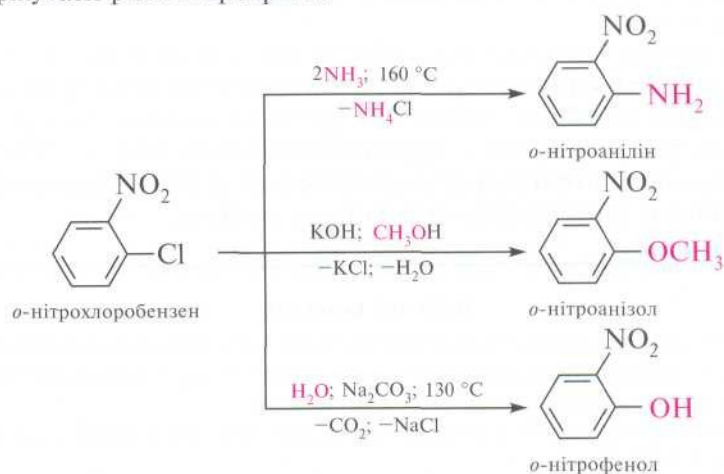
За наявності в ядрі бензену трьох нітрогруп різко збільшується рухливість атомів Гідрогену бензенового ядра. Тому *сим*-тринітробензен легко окиснюється до пікринової кислоти:



При дії на 2,4,6-тринітробензен гідроксиламіну атом Гідрогену ароматичного ядра легко заміщується на аміногрупу:



Нітрогрупа, зменшуючи електронну густину в бензеновому ядрі, збільшує рухливість замісників, що знаходяться в *орто*- або *пара*-положенні відносно неї. Це дозволяє одержувати різні нітроарени:



У цьому випадку нітрогрупа бере участь у делокалізації негативного заряду σ -комплексу, який утворюється, полегшуючи тим самим заміщення атома галогену:



Реакція заміщення атома галогену в аренагалогенідах також проходить за механізмом $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$.

Ароматичні нітросполуки, що містять нітрогрупу в боковому ланцюзі, у реакціях, які відбуваються за участі нітрогрупи, нагадують нітроалкани. Вони легко відновлюються до амінів, розчиняються в лугах з утворенням солей *аци*-нітроформи (див. с. 272).

Наявність ароматичного радикала дозволяє їм вступати в різні реакції заміщення по ароматичному ядру.

19.4. ІДЕНТИФІКАЦІЯ НІТРОСПОЛУК

Для ідентифікації нітросполук використовують інструментальні (ІЧ-, УФ-спектроскопії, мас-спектрометрію) та хімічні методи аналізу.

ІЧ-Спектри нітросполук характеризуються наявністю інтенсивних смуг поглинання, які відповідають валентним коливанням нітрогрупи. Для нітроалканів відмічається смуга в ділянці 1580 і 1375 см^{-1} . В ІЧ-спектрах нітроаренів спостерігаються дві сильні смуги поглинання в ділянках $1560\text{—}1490$ і $1380\text{—}1320\text{ см}^{-1}$.

В УФ-спектрах нітросполук присутні смуги поглинання, що відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу. У нітроалканів такий перехід спостерігається в ділянці 210 нм ($\epsilon = 1500$). В УФ-спектрах нітроаренів присутня смуга поглинання в ділянці 250–300 нм ($\epsilon = 6000$).

Як хімічні методи ідентифікації зазвичай використовують хімічні реакції, які дозволяють відрізнити одну сполуку від іншої або розрізнити групи сполук.

Щоб відрізнити первинні, вторинні і третинні нітроалкани один від одного, використовують реакції з лугом і нітритною кислотою (див. с. 272). Ці ж реакції дозволяють відрізнити нітроалкани від нітроаренів, а також нітроарени від ароматичних нітросполук з нітрогрупою у боковому ланцюзі.



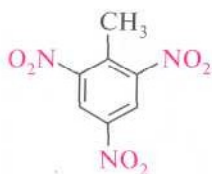
Вибухові речовини

Речовини або суміші, здатні під дією різних зовнішніх впливів (нагрівання, тертя, удару тощо) до швидкої самопоширювальної хімічної реакції, яка супроводжується виділенням значної кількості енергії і газів, називають вибуховими.

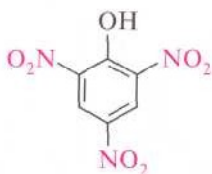
Першою такою речовиною був димний порох, винайдений у Китаї в VII столітті. У Європі він відомий з XIII століття.

Одна з численних груп вибухових речовин — сполуки, що містять угруповання $-\text{NO}_2$:

Ароматичні нітросполуки

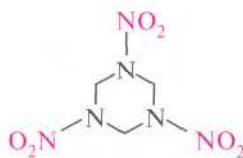


тринітротолуен
(тротил, тол)

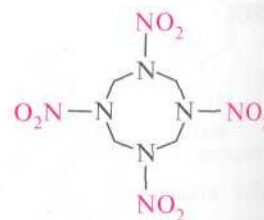


пiкринова кислота
(2,4,6-тринітрофенол)

Нітроаміни

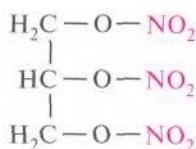


гексоген

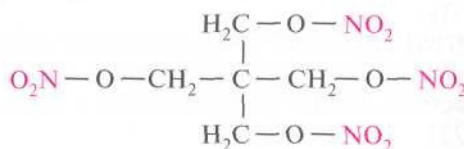


октоген

Нітроестери

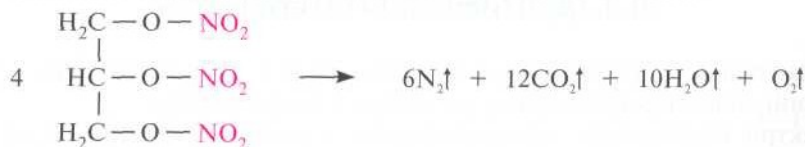


нітрогліцерин



тетранітропентаеритрит
(пентаеритриттетранітрат)

Молекули таких речовин під час вибуху розкладаються з утворенням газоподібних продуктів. Так, з 4 моль нітрогліцерину утворюється 29 моль різних газів.



Реакція супроводжується вивільненням великої кількості енергії (1415 кДж/моль на 1 моль нітрогліцерину).

Для ідентифікації ароматичних нітросполук, що містять нітрогрупу в ядрі, застосовують реакцію відновлення до амінів з подальшим діазотуванням і азосполученням (див. с. 299).

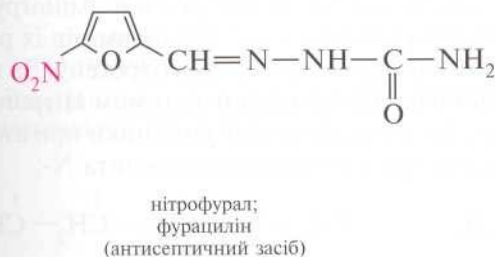
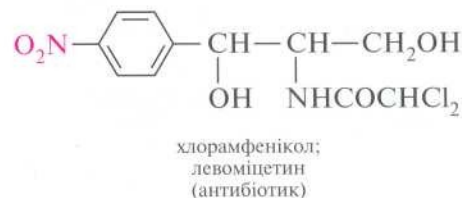
19.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Нітрометан $\text{CH}_3\text{—NO}_2$. Найпростіший представник нітроалканів. Безбарвна рідина з т. кип. $101,2^\circ\text{C}$. Використовується як розчинник естерцелюлозних лаків, різних вінілових полімерів, вибухових речовин, хлорпикрину $\text{Cl}_3\text{C—NO}_2$.

Нітробензен $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NO}_2$. Рідина з т. кип. 210°C , має запах гіркого мигдалю. Використовується для добування аніліну, бензидину, у виробництві барвників, як розчинник і окисник у хімічних реакціях.

Нітротолуени $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NO}_2$. *n*-Нітротолуен являє собою кристалічну речовину (т. пл. 52°C), *o*- і *m*-нітротолуени — рідкі речовини (т. кип. $221,7$ і $232,6^\circ\text{C}$ відповідно). Використовують нітротолуени для синтезу барвників та інших ароматичних сполук.

Ряд синтетичних лікарських препаратів містять у своїй структурі нітрогрупу:



Глава 20

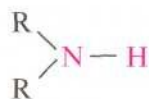
АМІНИ

Амінами називають похідні амоніаку, у молекулі якого один, два або три атоми Гідрогену заміщені вуглеводневими радикалами.

Відповідно до кількості вуглеводневих залишків розрізняють *первинні*, *вторинні* і *третинні* аміни.



первинний амін



вторинний амін



третинний амін

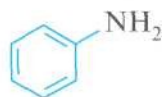
Залежно від природи вуглеводневих радикалів біля атома Нітрогену аміни поділяють на *аліфатичні*, *аліциклическі* та *ароматичні* (*аренаміни*); аміни, в яких атом Нітрогену зв'язаний з аліфатичним і ароматичним вуглеводневим радикалами, називають *змішаними*:



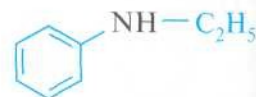
аліфатичний амін



аліциклический амін



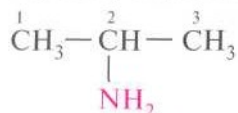
ароматичний амін



змішаний амін

20.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

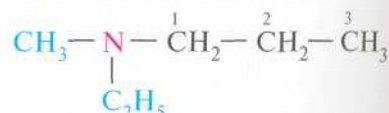
За *замісною номенклатурою IUPAC* назви первинних амінів утворюють шляхом додавання до назви вуглеводню суфікса **-амін**, указуючи положення аміногрупи у вуглецевому ланцюзі. При складанні назв вторинних і третинних амінів їх розглядають як похідні первинного аміну з замісниками при атомі Нітрогену. За вихідний первинний амін у цьому випадку приймають зв'язаний з атомом Нітрогену найбільш складний за структурою радикал. Інші вуглеводневі замісники при атомі Нітрогену перелічують за алфавітним порядком із зазначенням локанта **N-**:



2-пропанамін

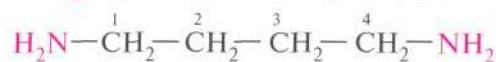


N-метилетанамін



N-етил-N-метил-1-пропанамін

Якщо сполука містить дві або три аміногрупи, то в назві їх позначають множними префіксами **ди-** або **три-**, які ставлять перед суфіксом **-амін**:

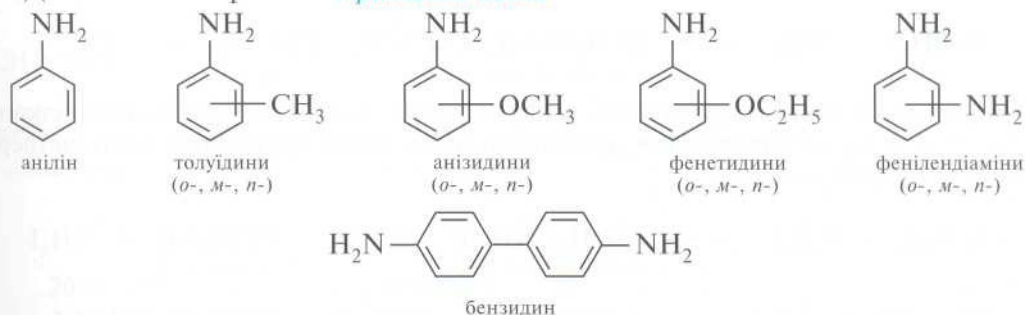


1,4-бутандіамін

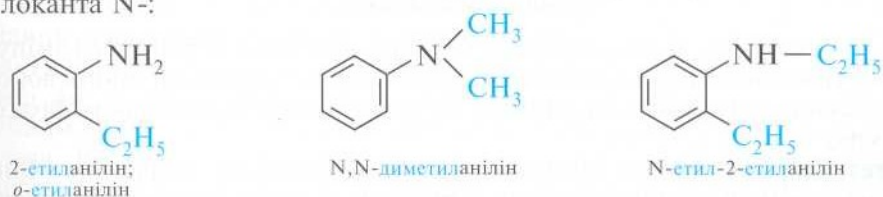
Найпростіші аміни найчастіше називають за *радикало-функціональною номенклатурою*. За цією номенклатурою назви амінів утворюють з назв вуглеводневих радикалів, які перелічують за алфавітним порядком, і суфікса **-амін**:



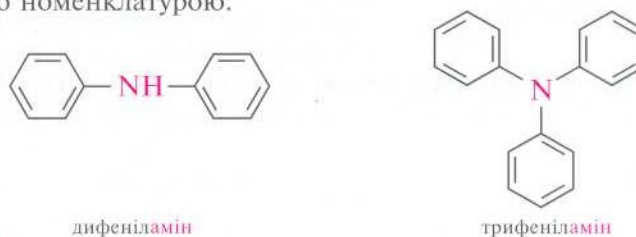
Деякі аміни зберігають *тривіальні назви*:



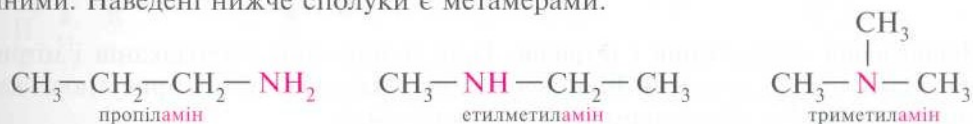
Назви первинних ароматичних амінів, а також змішаних амінів зазвичай утворюють на основі назви представника родоначальної структури — аніліну. У разі змішаних амінів положення замісників при атомі Нітрогену позначають за допомогою локанта N-:



Вторинні і третинні ароматичні аміни, як правило, називають за радикало-функціональною номенклатурою:



Ізомерія амінів зумовлена різною структурою вуглеводневих радикалів, різним положенням аміногрупи і метамерією. Суть метамерії полягає в тому, що аміни з однією і тією ж брутто-формулою можуть бути первинними, вторинними і третинними. Наведені нижче сполуки є метамерами:



20.2. АЛКІЛАМІНИ

Алкиламінами називають продукти заміщення одного, двох або трьох атомів Гідрогену в амоніаку алкільними групами.

20.2.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Взаємодія галогеналканів з амоніаком (реакція Гофмана). При нагріванні спиртового розчину амоніаку з галогеналканами утворюється суміш первинного, вторинного та третинного амінів і сіль четвертинної амонієвої основи. Цю реакцію відкрив 1850 року німецький хімік Август Вільгельм Гофман.

Спочатку амоніак з галогеналканом утворює сіль алкіламонію, яка в надлишку амоніаку перетворюється в первинний алкіламін:

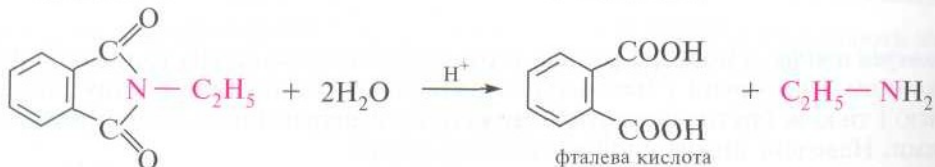
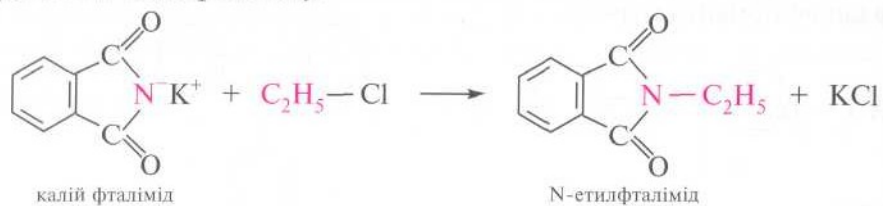


Первинний амін, що утворився, реагує з наступною молекулою галогеналкану і т. д. У результаті утворюється вторинний амін, потім третинний і сіль четвертинної амонієвої основи:

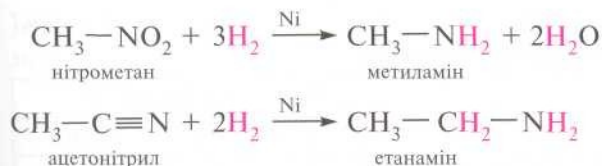


При значному надлишку амоніаку збільшується вихід первинного аміну, у разі надлишку галогеналкану в суміші переважає сіль четвертинної амонієвої основи. Утворену суміш первинних, вторинних і третинних амінів розділяють фракційною перегонкою.

Синтез Габрієля. Метод дозволяє одержати первинні алкіламіни. Він ґрунтується на взаємодії калій фталіміду з галогеналканами і подальшим гідролізом утвореного N-алкілфталіміду:



Відновлення нітроалканів і нітрилів. При відновленні нітроалканів і нітрилів утворюються первинні аміни. Відновлення проводять воднем у присутності каталізатора (Ni, Pd, Pt) або воднем у момент виділення.



Розщеплення незаміщених амідів карбонових кислот натрій гіпобромітом (перегрупування Гофмана). При обробці незаміщених амідів карбонових кислот натрій гіпобромітом (або сумішшю броміду і натрій гідроксиду) утворюються первинні аміни, в яких на один атом Карбону менше, ніж у вихідному аміді:



20.2.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ. ПРОСТОРОВА БУДОВА

За звичайних умов метиламін, диметиламін і триметиламін безбарвні гази; алкіламіни, які містять від 4 до 15 атомів Карбону, — рідини; вищі аміни — тверді речовини (табл. 20.1).

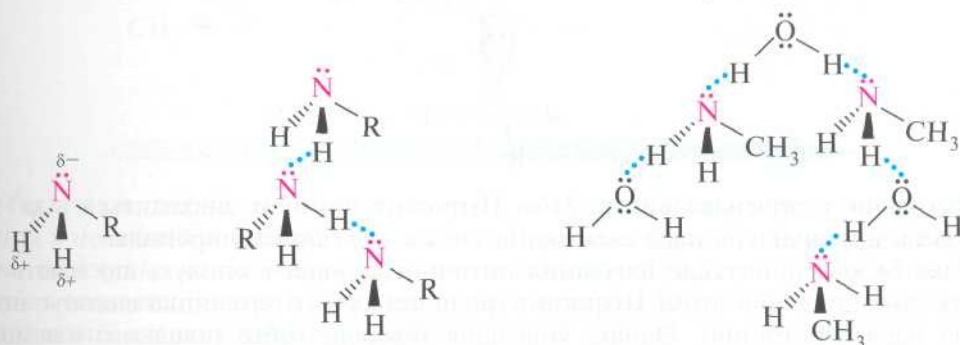
Нижчі аміни добре розчинні у воді, зі збільшенням молекулярної маси розчинність знижується. Вищі аміни не розчинні у воді. Газоподібні аміни мають запах амоніаку, рідкі аміни — різкий неприємний запах, який дещо нагадує запах оселедцевого розсолу, тверді — без запаху. Температури кипіння третинних амінів значно нижчі, ніж первинних і вторинних з однією і тією ж кількістю атомів Карбону. Це зв'язано зі здатністю первинних і вторинних амінів утворювати, подібно до спиртів, водневі зв'язки:



Август Вільгельм ГОФМАН
(1818—1892)

Німецький хімік-органік. Основні наукові дослідження присвячені ароматичним сполукам. Виділив (1841) з кам'яновугільної смоли анілін і кінолін. Після знайомства зі способом одержання аніліну, розробленим М. М. Зініним, усі свої дослідження присвятив синтезам анілінових барвників. Спостерігав (1845) полімеризацію стирену. Відкрив толуїдини (1845), тетраалкіловані амонієві основи. Запропонував (1850) спосіб синтезу аліфатичних амінів дією амоніаку на галогеналкани (реакція Гофмана). Уперше (1867) разом з Кауром одержав аліловий спирт і продукт його окиснення — акролеїн. Синтезував (1858) фуксин. Відкрив (1868) перетворення первинних амінів в ізонітрили. Запропонував (1881) спосіб одержання з незаміщених амідів кислот первинних амінів (перегрупування Гофмана).

Засновник і перший президент Німецького хімічного товариства.



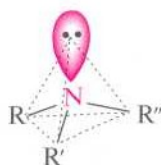
Таблиця 20.1

Фізичні характеристики алкіламінів

Сполука	Назва	Температура, °C	
		плавлення	кипіння
$\text{CH}_3\text{—NH}_2$	Метиламін	–93	–6
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	Етиламін	–81,2	17
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	Пропіламін	–83	48
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ізопропіламін	–95	32
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	Бутиламін	–50	78
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Бутиламін	–73	44
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	Пентиламін	–55	104
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	Гексиламін	–19	130
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Диметиламін	–92	7
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	Діетиламін	–48	56
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	Триметиламін	–117	3
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	Триетиламін	–115	89

Аміни утворюють менш міцні асоціати, ніж відповідні спирти, у зв'язку з тим, що електронегативність атома Нітрогену менша, ніж атома Оксигену. Третинні аміни не мають атома Гідрогену при атомі Нітрогену, тому вони не здатні до асоціації.

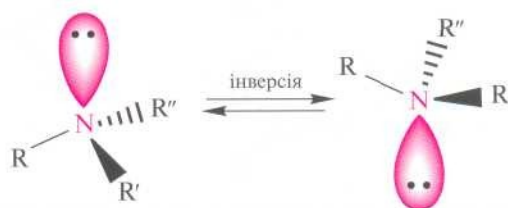
Просторова модель молекули алкіламіну має форму чотиригранної піраміди, у вершині якої знаходиться атом Нітрогену. Валентні кути між зв'язками в середньому становлять $107\text{—}108^\circ$, тобто близькі до тетраедричного. Умовно прийнявши неподілену пару електронів атома Нітрогену за четвертий замісник, можна показати конфігурацію атома Нітрогену в амінах аналогічно тетраедричній конфігурації атома Карбону:



Виходячи з вищенаведеного, атом Нітрогену в амінах знаходиться в sp^3 -гібридизації, а неподілена пара електронів займає sp^3 -гібридну орбіталь.

Така будова припускає існування оптичної ізомерії в сполук, що мають три різних замісники при атомі Нітрогену (роль четвертого замісника виконує неподілена пара електронів). Однак, унаслідок інверсії, тобто швидкого взаємного

перетворення однієї тетраедричної конфігурації в іншу, розділити оптичні ізомери неможливо:



Саме тому алкіламіни не виявляють оптичної активності.

20.2.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

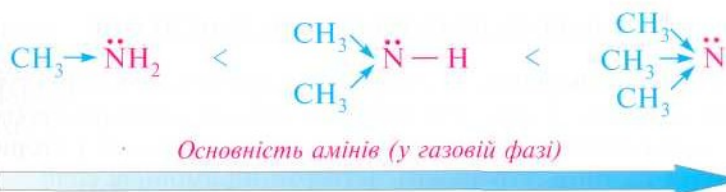
Реакційна здатність алкіламінів визначається головним чином наявністю при атомі Нітрогену неподіленої пари електронів. *За рахунок пари електронів атома Нітрогену аміни, з одного боку, здатні приєднувати протон від кислоти, виявляючи при цьому **основні властивості**, а з іншого — можуть атакувати в молекулі реагенту електрофільний центр (частіше атом Карбону, який несе частковий або повний позитивний заряд) і утворювати хімічний зв'язок з ним, виявляючи **нуклеофільні властивості**.*

Через порівняно низьку електронегативність атома Нітрогену та $+I$ -ефекту з боку алкільних груп поляризованість зв'язку N—H в алкіламінах невелика. Тому первинні і вторинні алкіламіни дуже слабкі NH-кислоти.

ОСНОВНІСТЬ

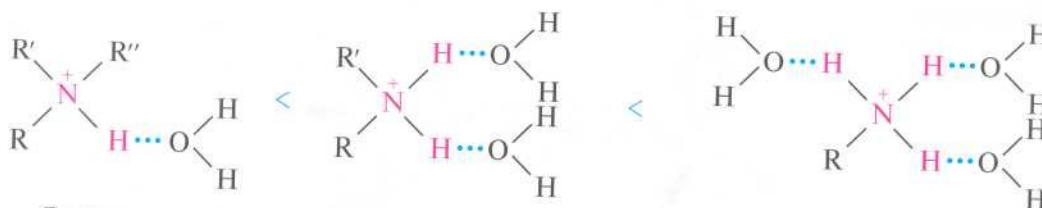
Будучи похідними амоніаку, алкіламіни, подібно до амоніаку, виявляють яскраво виражені основні властивості, зумовлені наявністю на атомі Нітрогену неподіленої пари електронів. Причому алкіламіни сильніші основи, ніж амоніак.

Як відомо, *сила основи визначається стійкістю катіона, який утворюється внаслідок приєднання протона*. Чим стійкіший катіон, тим сильніша основа. На стійкість катіона впливає електронна природа замісників при катіонному центрі і природа розчинника. Алкільні замісники, виявляючи $+I$ -ефект, сприяють делокалізації позитивного заряду катіона і тим самим підвищують його стійкість. Тому можна припустити, що третинні алкіламіни, маючи три електронодонорні замісники, є сильнішими основами, ніж вторинні, а вторинні, у свою чергу, більш сильними, ніж первинні аміни та амоніак:



Така закономірність зміни основності алкіламінів спостерігається в газовій фазі та в неводних розчинах. Однак у водних розчинах, поряд з електронними ефектами замісників, на стійкість катіона впливає сольватаційний ефект розчинника. Ступінь сольватації катіона тим вищий, чим менший його об'єм і нижчий ступінь делокалізації в ньому заряду.

Здатність до сольватації алкіламонієвих катіонів зростає в ряду:



Як бачимо, електронні ефекти замісників і сольватаційний ефект розчинника здійснюють на основність протилежний вплив. Тому внаслідок сумісного виявлення цих двох факторів у водних розчинах основність третинних амінів зазвичай нижча за основність первинних і вторинних:



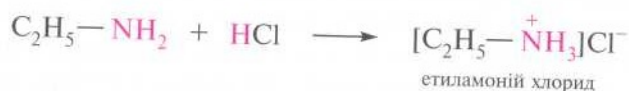
Основність амінів (у водних розчинах)



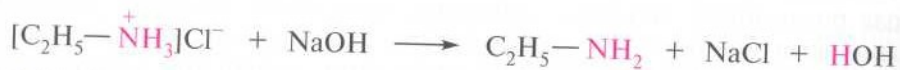
Водні розчини алкіламінів мають лужне середовище:



З кислотами алкіламіни утворюють солі алкіламонію:



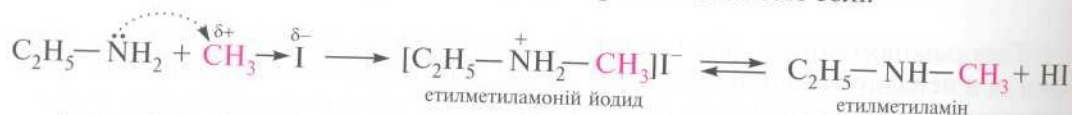
При дії на амонієву сіль сильної основи — натрій гідроксиду вивільнюється вихідний амін:



Реакцію солеутворення з подальшим виділенням вільного аміну часто використовують для очищення амінів.

РЕАКЦІЇ З ЕЛЕКТРОФІЛЬНИМИ РЕАГЕНТАМИ

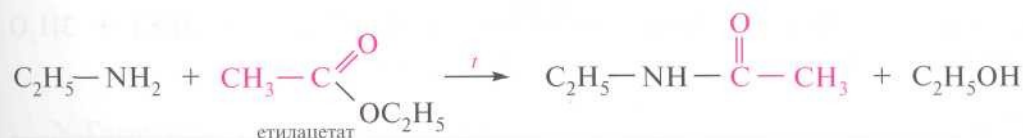
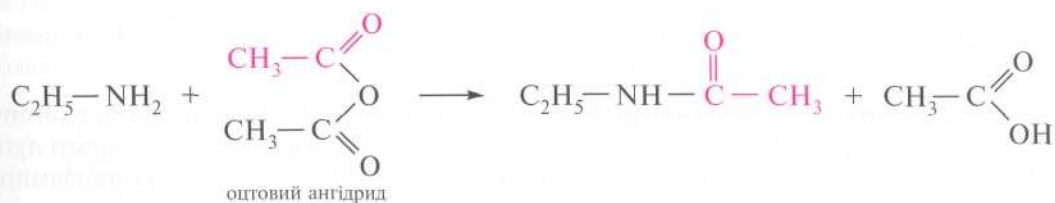
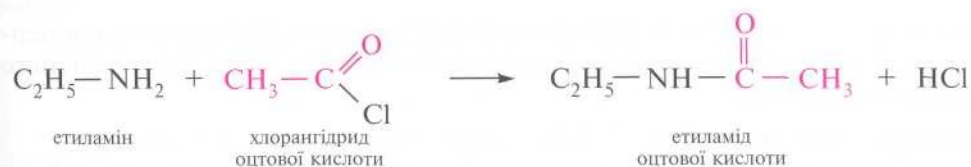
Взаємодія з галогеналканами. За допомогою цієї реакції в структуру аміну вводять алкільний замісник, і тому вона отримала назву «*реакція алкілювання*». При взаємодії з галогеналканами первинні аміни перетворюються у вторинні, вторинні — у третинні, а третинні утворюють четвертинні амонієві солі:



Аналогічно вторинний амін алкілюється з утворенням третинного, а третинний — з утворенням четвертинної амонієвої солі (див. *реакція Гофмана*, с. 282).

Залежно від природи галогеналкану та алкіламіну реакція може перебігати за механізмом S_N1 або S_N2 (див. с. 245).

Ацилювання. Первинні і вторинні алкіламіни вступають у реакцію з функціональними похідними карбонових кислот — галогенангідритами, ангідридами або естерами, утворюючи відповідні аміді (див. розд. 26.4.2).



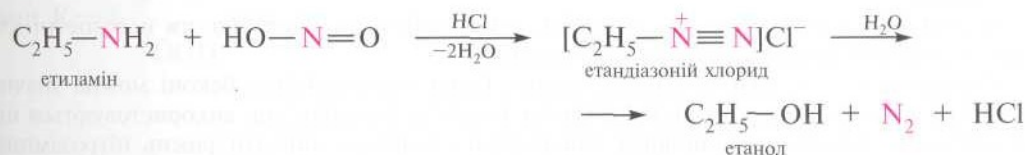
У процесі реакції атом Гідрогену при атомі Нітрогену в молекулі аміну заміщується на залишок карбонової кислоти $\text{R—C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$, названий *ацильною групою*.

Реакції, за допомогою яких у молекулу органічної речовини вводиться ацильна група, називають *реакціями ацилювання*.

Третинні аміни не містять при атомі Нітрогену атома Гідрогену і тому в реакцію ацилювання не вступають.

Взаємодія з нітритною кислотою. З нітритною кислотою реагують первинні і вторинні алкіламіни. Нітритна кислота дуже нестійка, зазвичай її одержують безпосередньо в процесі реакції взаємодією солей нітритної кислоти (NaNO_2 , KNO_2) з будь-якою сильною мінеральною кислотою, частіше хлоридною або сульфатною.

При дії нітритної кислоти на первинні алкіламіни виділяється вільний азот і утворюються спирти. Реакція проходить через стадію утворення нестійких солей алкідіазонію, які у водному середовищі розкладаються з виділенням азоту та утворенням спиртів:



Механізм утворення солі діазонію викладений на с. 305.

Як побічні продукти реакції часто утворюються алкени і галогеналкани.

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



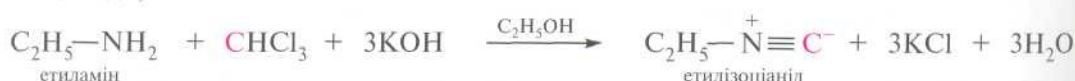
Нітрозаміни — це жовті або оранжеві маслянисті рідини. При обробці концентрованими мінеральними кислотами вони розщеплюються з утворенням вихідного аміну і нітритної кислоти:



Третинні алкіламіни за звичайних умов з нітритною кислотою не реагують.

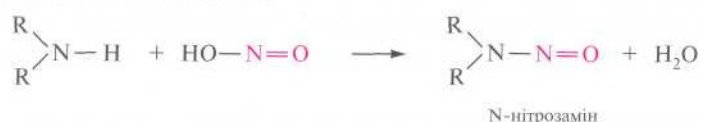
Первинні, вторинні та третинні алкіламіни можна відрізнити один від одного реакцією з нітритною кислотою.

Ізонітрильна (карбіламінна) реакція. Реакція характерна тільки для первинних амінів. При нагріванні первинних алкіламінів із хлороформом у присутності лугів (NaOH, KOH) у спиртовому середовищі утворюються *ізонітрили* (карбіламіни, ізоціаніди):



Нітрозаміни

У 1962 році масове харчове отруєння овець у Норвегії було наслідком уживання риб'ячого м'яса з підвищеним вмістом нітритів. Цей інцидент відразу ж викликав у суспільстві стурбованість, пов'язану зі споживанням подібних продуктів людьми. Натрій нітрит широко використовують як консервант (у сосисках, шинці, беконі тощо). Нітрити надають м'ясу приємного рожевого відтінку і запобігають змінам (псуванню), інгібують ріст деяких небезпечних бактерій. Цілком можливо, що нітрити, які знаходяться в їжі, можуть реагувати з кислотами, які містяться в слині і шлунковому соку, утворюючи нітритну кислоту HNO₂. Подальша взаємодія нітритної кислоти з вторинними амінами, які входять до складу їжі, призводить до утворення нітрозамінів.



Нітрозаміни — сильні мутагени. Вони високотоксичні, легко метаболізуються в організмі.

Копчена риба, консервовані м'ясні продукти, пиво і низка інших продуктів містять нітрозаміни.

Незважаючи на численні дослідження, так і не було встановлено: чи небезпечні для нашого здоров'я незначні кількості нітрозамінів.

Насамкінець — кілька непоганих новин. Вміст нітрозамінів у беконі можна значно зменшити додаванням аскорбінової кислоти до суміші речовин, що використовуються під час копчення. Оптимізація процесу пивоваріння дозволяє знизити рівень нітрозамінів, утворених в ході промислового виробництва пива.

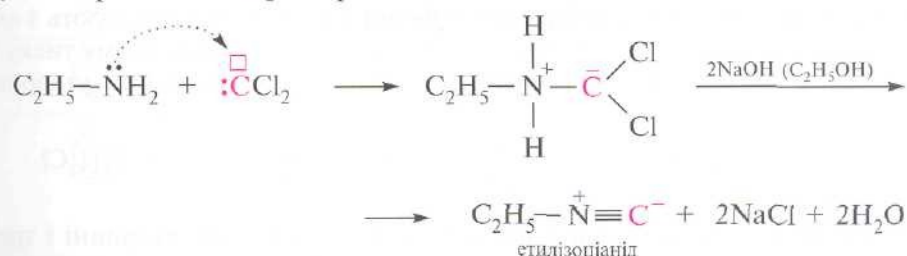
Ізоціаніди мають різкий неприємний нудотний запах. На цій властивості ґрунтується *використання ізонітрильної реакції в аналітичних цілях для якісного виявлення первинних амінів.*

Реакція перебігає за механізмом нуклеофільного заміщення.

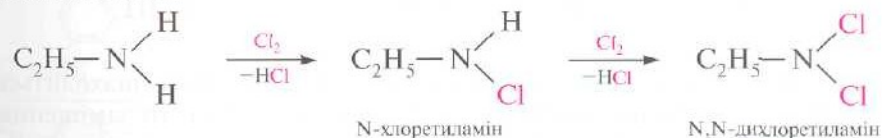
При взаємодії хлороформу з лугом утворюється як проміжний продукт *дихлорокарбен*:



Дихлорокарбен — двовалентний радикал, що має вакантну орбіталь, яка піддається атаці неподіленою парою електронів атома Нітрогену аміну. Продукт приєднання, який утворюється, відщеплює в присутності спиртового розчину лугу дві молекули хлороводню і перетворюється в ізоціанід:



N-Галогенування. При взаємодії первинних і вторинних алкіламінів з галогенами (Cl₂, Br₂) або гіпогалогенітами (NaOCl, NaOBr) атоми Гідрогену аміногрупи заміщуються на атоми галогену і утворюються N-галогено- або N,N-дигалогенаміни:



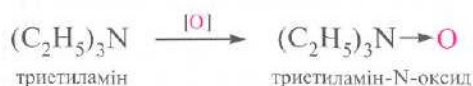
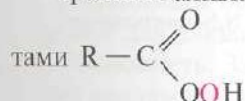
N-Галогеналкіламіни нестійкі сполуки.

ОКИСНЕННЯ АЛКІЛАМІНІВ

Первинні алкіламіни при окисненні озоном утворюють з високим виходом нітроалкани:



Третинні алкіламіни при окисненні гідрогену пероксидом або пероксикислотами R-C(=O)OOH утворюють N-оксиди амінів:



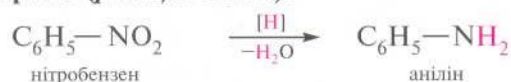
При окисненні в більш жорстких умовах первинні, вторинні і третинні алкіламіни утворюють альдегіди, кетони або карбонові кислоти.

20.3. АРИЛАМІНИ

Арилами́нами називають похідні амоніаку, у молекулі якого один, два або три атоми Гідрогену заміщені залишками ароматичних вуглеводнів.

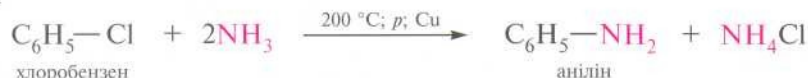
20.3.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Відновлення нітроаренів (реакція Зініна):

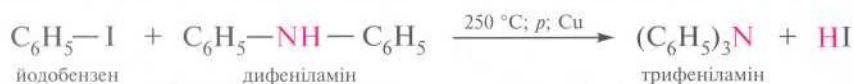
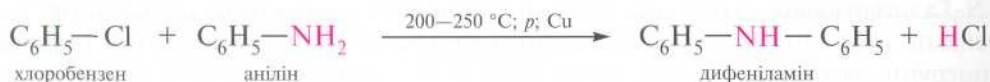


Як відновники використовують метали (Fe, Zn, Sn) у середовищі хлоридної кислоти, натрій сульфід, водень у присутності каталізатора тощо. Залежно від рН реакційного середовища процес відновлення супроводжується утворенням різних проміжних продуктів (див. с. 275).

Взаємодія галогенаренів з амоніаком і амінами. Галогенарени реагують з амоніаком, первинними і вторинними амінами за жорстких умов (високому тиску і температурі, за присутності каталізатора). При взаємодії з амоніаком утворюються первинні арилами́ни:



При взаємодії галогенаренів з арилами́нами утворюються вторинні і третинні арилами́ни:



Якщо в *орто*- або *пара*-положенні молекули галогенарену знаходиться електроноакцепторний замісник (—NO_2 , —CN , —COR тощо), то заміщення атома галогену здійснюється значно легше (див. с. 262).

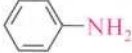

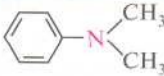
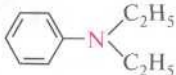
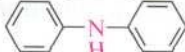
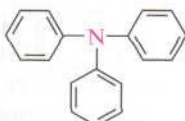
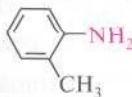
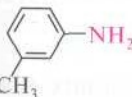

Алкілювання первинних арилами́нів. Цей метод дозволяє одержати змішані N-алкіл- і N,N-діалкілариламіни. Як алкілюючі реагенти найчастіше використовують галогеналкани або спирти в присутності кислот. У процесі реакції утворюється суміш вторинного і третинного амінів:



20.3.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За звичайних умов арилами́ни — це безбарвні висококиплячі рідини або тверді кристалічні речовини зі слабким неприємним запахом (табл. 20.2). Вони малорозчинні у воді, сильнотоксичні, окиснюються киснем повітря, через що при зберіганні набувають жовтого забарвлення.

Фізичні характеристики ариламінів

Сполука	Назва	Температура, °C	
		плавлення	кипіння
	Анілін	-6	184
	N-Метиланілін	-57	196
	N,N-Диметиланілін	2,5	194
	N,N-Діетиланілін	-21,3	217
	Дифеніламін	54	302
	Трифеніламін	127	365
	o-Толуїдин	-24	200
	m-Толуїдин	-32	203
	p-Толуїдин	45	200

20.3.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

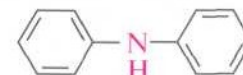
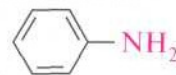
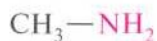
Для ариламінів характерні реакції за участі аміногрупи і реакції за участі атомів Карбону ароматичного ядра.

РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТІ АМІНОГРУПИ

Ариламіни по атому Нітрогену вступають практично в усі реакції, розглянуті раніше для алкіламінів, проте перебіг деяких з них має свої особливості.

Основність. За рахунок наявності неподіленої пари електронів на атомі Нітрогену ариламіни, як і алкіламіни, виявляють основні властивості. Однак основність ариламінів значно нижча за основність алкіламінів:

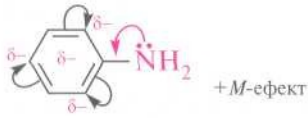
Основа

 pK_{BH^+}

10,6

4,6

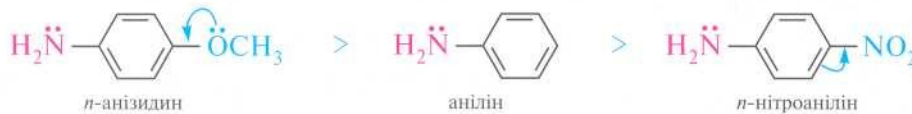
0,78



Значне зниження основності ариламінів порівняно з алкіламінами зумовлено кон'югацією неподіленої пари електронів атома Нітрогену з π -електронною системою ароматичного ядра.

Завдяки кон'югації неподілена пара електронів частково делокалізується по ароматичному ядру, і тому вона стає менш доступною для координації з протоном.

На основність ариламінів істотно впливають замісники в бензеновому кільці. Електронодонорні замісники збільшують основність, а електроноакцепторні — зменшують її. Анілін сильніша основа, ніж *m*-нітроанілін, але слабша, ніж *p*-анізидин:



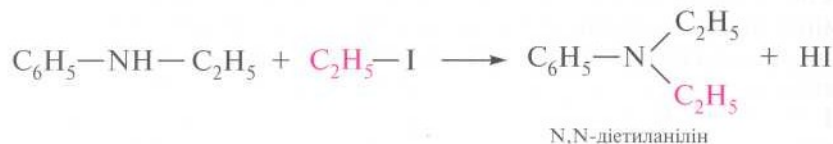
Основність ариламінів значно знижується при переході від первинних до третинних:



Завдяки електроноакцепторним властивостям трьох бензенових кілець трифеніламін практично не має основних властивостей. Будучи слабкими основами, ариламіни утворюють солі лише із сильними мінеральними кислотами:

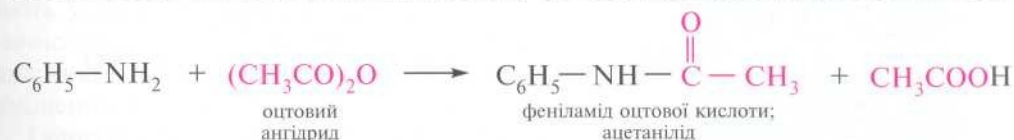


Реакція алкілювання. Подібно до алкіламінів, первинні і вторинні ариламіни реагують з галогеналканами, утворюючи *N*-алкіл- і *N,N*-діалкілариламіни. Через зниження нуклеофільних властивостей атома Нітрогену алкілювання ариламінів відбувається важче порівняно з алкіламінами:

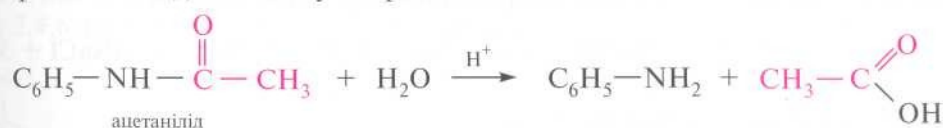


Реакцію алкілювання використовують для добування змішаних амінів.

Реакція ацилювання. При дії на первинні і вторинні арилами́ни галогенангідридів або ангідридів карбонових кислот атоми Гідрогену аміногрупи заміщуються на ацильні залишки $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$. У результаті реакції утворюються заміщені аміді карбонових кислот. N-Ацильні похідні аніліну та його гомологів називають *анілідами*:



Колись ацетанілід за назвою «антифебрин» (від лат. *anti* — проти і *febris* — гарячка, пропасниця) використовувався в медицині як жарознижуючий засіб. Аміді карбонових кислот легко гідролізуються в кислому або лужному середовищі з утворенням вихідного аміну і карбонової кислоти:

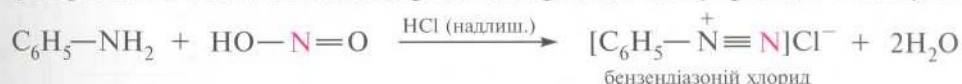


На цій властивості амідів карбонових кислот ґрунтується використання реакції ацилювання амінів для тимчасового захисту аміногрупи від окиснення та інших реакцій, якщо вони небажані.

У N-ацильних похідних ароматичних амінів неподілена пара електронів атома Нітрогену знаходиться в сполученні не тільки з π -електронною системою бензенного ядра, але і з π -електронами подвійного зв'язку карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$, що призводить до значного зниження порівняно з амінами її електронодонорних властивостей відносно бензенного кільця:

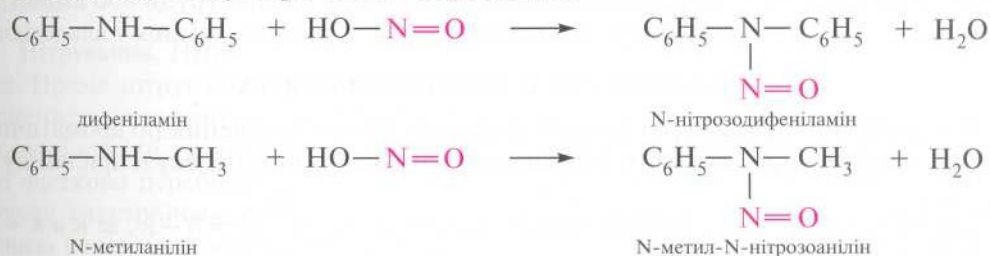


Взаємодія з нітритною кислотою. Первинні, вторинні і третинні ароматичні аміни при взаємодії з нітритною кислотою утворюють різні продукти. При дії нітритної кислоти на первинні ароматичні аміни в присутності сильної мінеральної кислоти утворюються солі діазонію. Ця реакція отримала назву «реакція діазотування».

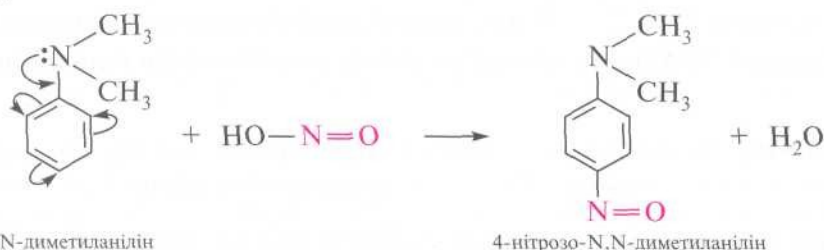


Про умови перебігу і механізм реакції діазотування див. на с. 304.

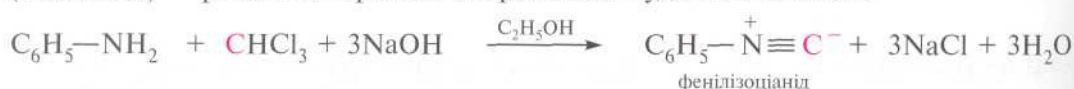
Вторинні арилами́ни і N-алкілариламі́ни при взаємодії з нітритною кислотою, так як і алкілами́ни, утворюють N-нітрозаміни:



Третинні N,N-діалкілариламіни під час дії нітритної кислоти піддаються нітрованню в *para*-положенні бензенового кільця, а якщо воно зайняте, то в *орто*-положенні:

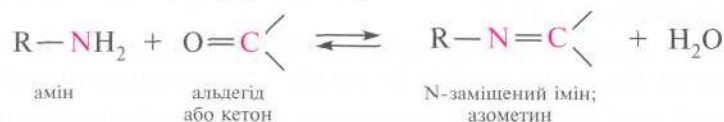


Ізонітрильна реакція. Аналогічно алкіламінам первинні ароматичні аміни при нагріванні з хлороформом і лугом у спиртовому середовищі утворюють ізонітрили (ізоціаніди) — речовини з різким неприємним нудотним запахом:



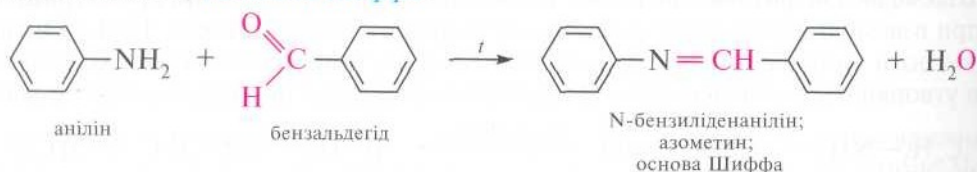
Про механізм реакції див. на с. 289.

Утворення азометинів. Первинні аміни при взаємодії з альдегідами і кетонами утворюють N-заміщені іміни (азометини)¹.



Іміни, отримані на основі аліфатичних карбонільних сполук і аліфатичних амінів, зазвичай малостійкі і спонтанно полімеризуються. Іміни, синтезовані з ароматичних амінів або ароматичних оксосполук, відрізняються значною стабільністю.

Реакція первинних ароматичних амінів з ароматичними альдегідами була відкрита 1864 року італійським хіміком Хуго Йозефом Шиффом, тому продукти реакції називають *основами Шиффа*.



Під дією розведених кислот N-заміщені іміни гідролізуються з утворенням вихідного аміну і карбонільної сполуки.

Шиффові основи використовують у синтезі вторинних амінів, гетероциклічних сполук (похідних піридину, хіноліну), для захисту альдегідної групи або аміногрупи, а також в аналітичних цілях для ідентифікації первинних амінів і альдегідів.

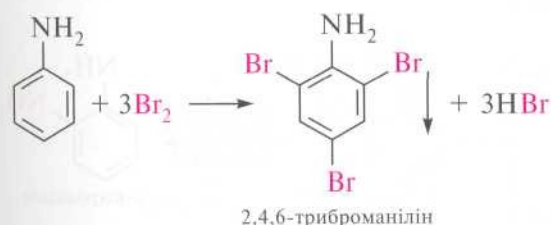
РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТІ АРОМАТИЧНОГО ЯДРА

Для ариламінів характерні реакції електрофільного заміщення по ароматичному ядру, властиві ароматичним вуглеводням. Аміногрупа в молекулі ариламіну за

¹ До азометинів належать органічні сполуки загальної формули $\text{R}'\text{—C}=\text{N—R}''$, де R і R' = H, Alk, Ar; R'' = Alk, Ar.

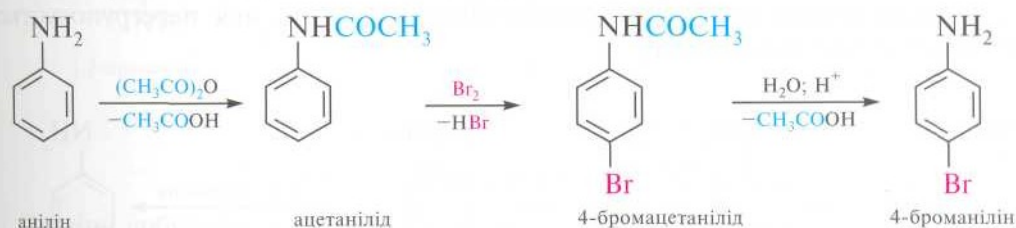
рахунок виявлення $+M$ -ефекту виступає як сильний електронодонорний замісник для бензенового кільця і тим самим активізує його реакційну здатність у реакціях електрофільного заміщення. Тому арилами́ни вступають у реакції електрофільного заміщення значно легше, ніж бензен. Аміногрупа, будучи замісником I роду, направляє електрофільне заміщення в *орто*- і *пара*-положення.

Галогенування. Анілін легко реагує з галогенами (Cl_2 , Br_2) за відсутності каталізатора, утворюючи 2,4,6-тригалогенопохідні арилами́ни. Так, при обробці аніліну бромною водою практично з кількісним виходом утворюється осад 2,4,6-триброманіліну:



Хлор у водних розчинах окиснює анілін, тому хлорування з утворенням 2,4,6-трихлораніліну проводять дією хлору в неводних розчинниках.

При добуванні моногалогенозаміщених арилами́нів аміни спочатку переводять у *N*-ацильні похідні, які потім галогенують і гідролізують. *N*-Ацетиламіногрупа є замісником I роду, але її активуючий вплив на бензенове кільце значно менший, ніж аміногрупи, тому що неподілена пара електронів атома Нітрогену бере участь у кон'югації не тільки з π -електронною системою бензенового ядра, але і з π -електронами подвійного зв'язку карбонільної групи:

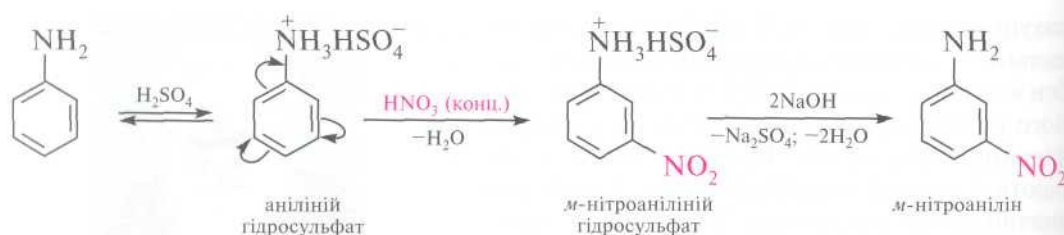


Нітрування. Нітрування арилами́нів на відміну від аренив має низку особливостей. Пряме нітрування ароматичних амінів концентрованою нітратною кислотою здійснити неможливо, тому що вони легко окиснюються. При використанні нітруючої суміші як нітруючого реагенту арилами́ни, поряд з окисними процесами, які частково перебігають, перетворюються в ариламонійні солі. Амонійна група, будучи електроноакцепторним замісником, утруднює нітрування і сприяє утворенню переважно *мета*-ізомеру:

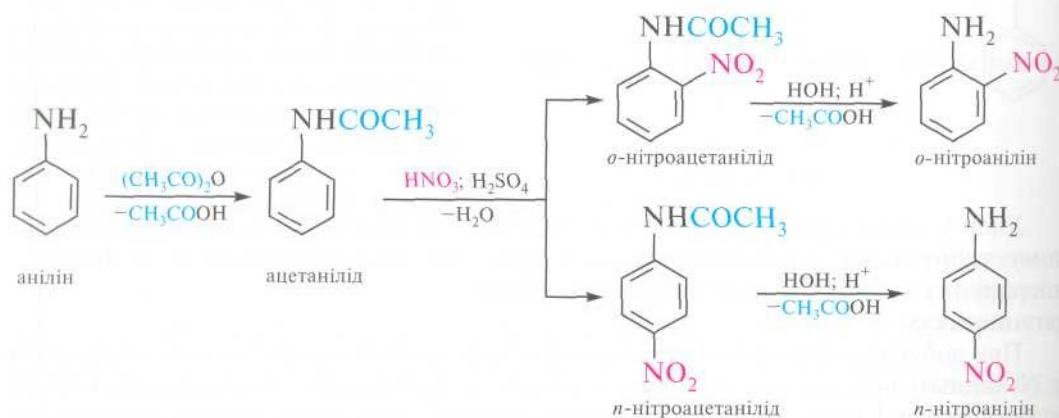


Хуго Йозеф ШИФФ
(1834—1915)

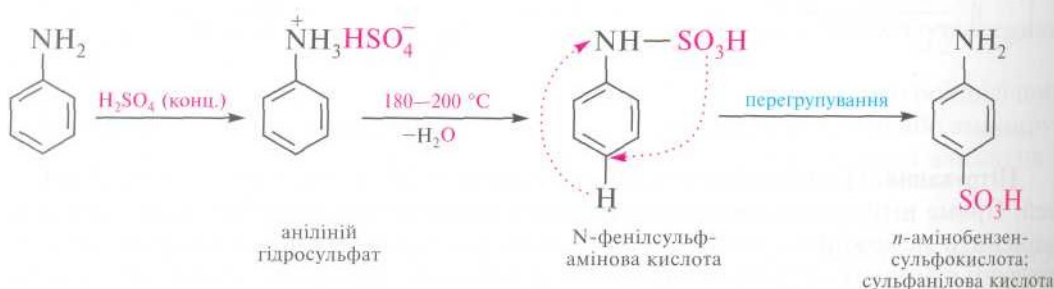
Італійський хімік. Основні наукові праці присвячені органічній хімії. Одержав (1857) тіонілхлорид. Відкрив (1864) продукти конденсації альдегідів з амінами, пізніше названі основами Шиффа. Запропонував (1866) якісну реакцію на альдегіди з фуксинсульфітною кислотою (реакція Шиффа), а також на фурфурол. Створив прилад для визначення азоту за способом, запропонованим (1830) Ж. Б. Дюма.



Для захисту аміногрупи від процесів окиснення і протонування по атому Нітрогену ароматичні аміни попередньо ацетилують. N-Ацетильні похідні, на відміну від амінів, дуже слабкі основи і навіть у сильноокислому середовищі реагують у непротонованій формі. Разом з тим N-ацетиламіногрупа зберігає електродонорні властивості та орієнтує нітрування в *орто*- і *пара*-положення. Співвідношення *орто*- і *пара*-ізомерів залежить від складу нітруючої суміші та умов проведення реакції. Після нітрування N-ацильні похідні гідролізують у кислому або лужному середовищі:



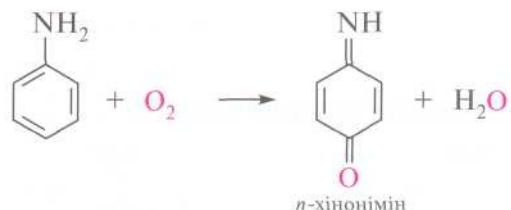
Сульфонування. При нагріванні аніліну з концентрованою сульфатною кислотою в середовищі висококиплячого розчинника утворюється *n*-амінобензенсульфокислота, яку частіше називають *сульфаніловою кислотою*. Реакція перебігає через стадію утворення N-фенілсульфамінової кислоти, яка перегрупується в *n*-амінобензенсульфокислоту:



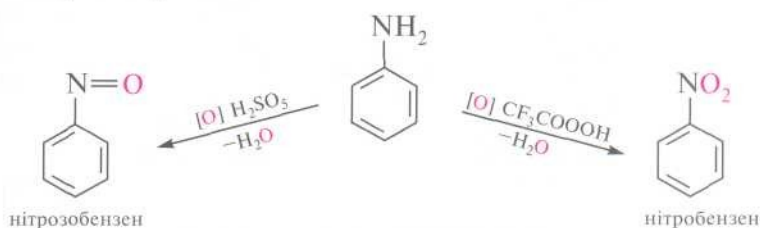
Сулфанілова кислота є структурним фрагментом великої групи лікарських препаратів — *сульфаніламідів* (див. с. 510)

ОКИСНЕННЯ АРИЛАМІНІВ

У присутності кисню повітря анілін окиснюється до *n*-хіноніміну, набуваючи при цьому бурого забарвлення:



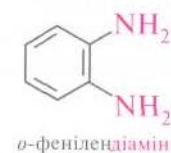
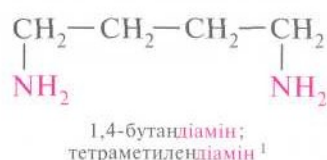
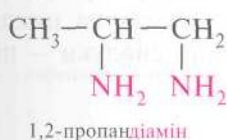
Під дією таких окисників, як монопероксисульфатна кислота H_2SO_5 (кислота Каро) або гідроген пероксид в оцтовій кислоті, первинні ароматичні аміни окиснюються до нітросполук. При окисненні трифлуоропероксиоцтовою кислотою утворюються нітросполуки:



20.4. ДІАМІНИ

Діамінами називають сполуки, які містять у своєму складі дві аміногрупи, зв'язані з вуглеводневим радикалом.

Залежно від природи вуглеводневого радикала розрізняють аліфатичні та ароматичні діаміни¹:



20.4.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

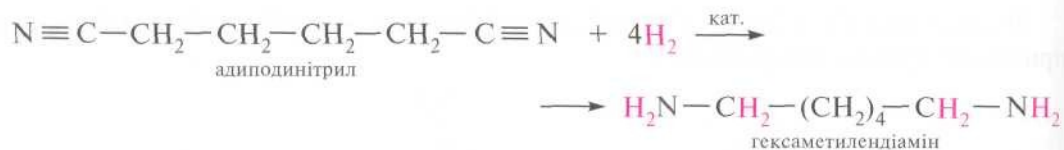
Діаміни добувають аналогічно моноамінам, використовуючи як вихідні речовини відповідні біфункціональні похідні.

Амоноліз дигалогеналканів (див. с. 282):

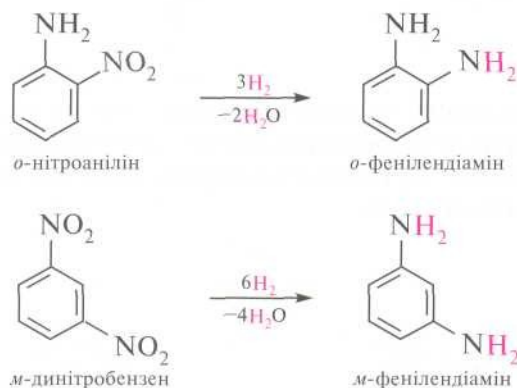


¹ Якщо аміногрупи розміщені на кінцях нерозгалуженого ланцюга, то в назві вказують кількість метиленових груп (використовуючи грецькі числівники), додаючи суфікс *-діамін*.

Відновлення динітрилів (див. с. 283):



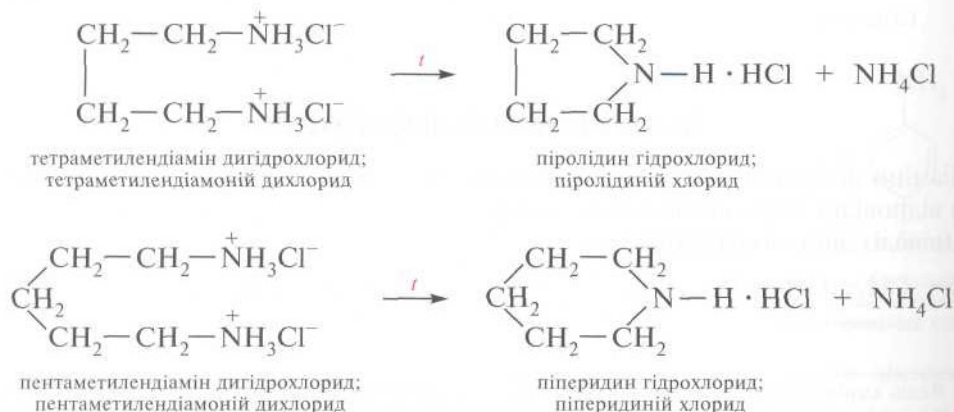
Відновлення нітроанілінів або динітробензенів (див. с. 274):



20.4.2. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За хімічними властивостями діаміни подібні до моноамінів. Особливістю їх хімічної поведінки є лише те, що реакції можуть проходити по одній або двох аміногрупах. Так, діаміни утворюють солі з одним або двома еквівалентами кислот; за участі однієї або двох аміногруп вони вступають у реакції алкілювання, ацилювання тощо. Діаміни сильніші основи, ніж моноаміни, що пояснюється присутністю двох аміногруп.

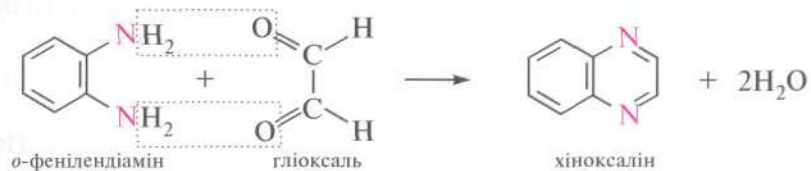
Для деяких діамінів характерні специфічні реакції, пов'язані з утворенням гетероциклічних структур. При нагріванні хлороводневих солей тетраметилендіаміну і пентаметилендіаміну відбувається їх внутрішньомолекулярна циклізація і утворюються відповідно п'яти- і шестичленні гетероциклічні сполуки — піролідин і піперидин:



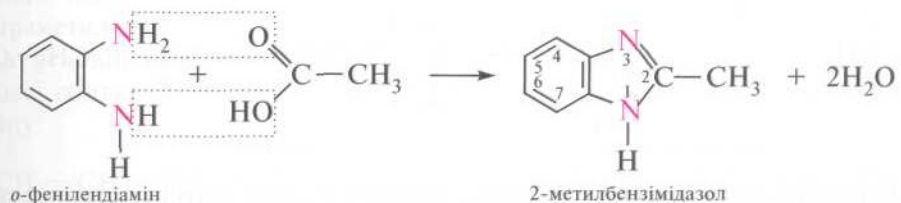
Хлороводнева сіль етилендіаміну в цих умовах вступає в реакцію міжмолекулярної циклізації, утворюючи гетероцикл — піперазин:



o-Фенілендіамін вступає в реакції конденсації з α -діальдегідами, дикетонами, альдегідо- і кетокислотами, а також карбоновими кислотами, утворюючи гетероциклічні продукти. Так, при конденсації *o*-фенілендіаміну з гліюксалем утворюється хіноксалін:



У процесі конденсації з карбоновими кислотами утворюються похідні бенз-імідазолу:



20.5. ІДЕНТИФІКАЦІЯ АМІНІВ

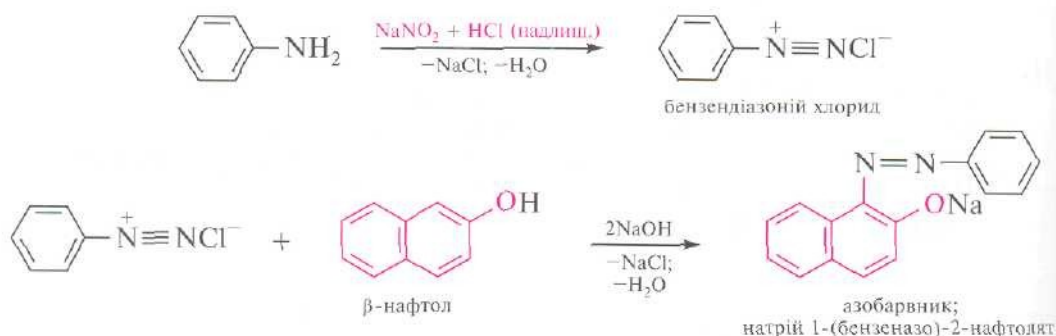
20.5.1. ХІМІЧНІ МЕТОДИ

Первинні аліфатичні та ароматичні аміни можна виявити за допомогою ізонітрильної реакції (див. с. 288) за характерним неприємним запахом ізонітрилів, які утворюються:



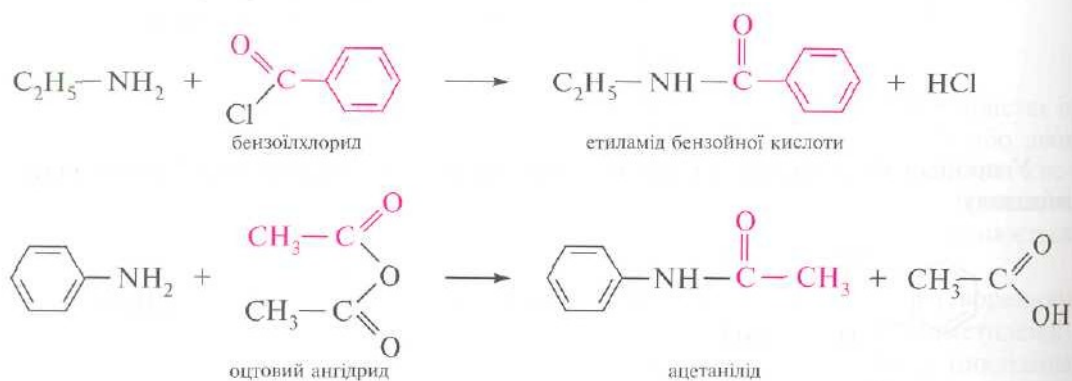
Для виявлення первинних ароматичних амінів використовують реакцію діазотування (див. с. 304) з подальшою конденсацією солі діазонію, яка утворилася,

з β -нафтолом (див. реакцію азосполучення, с. 309). Спостерігають появу оранжево-червоного кольору азобарвника:



Первинні, вторинні і третинні аміни аліфатичного та ароматичного рядів можна відрізнити один від одного реакцією з нітритною кислотою (див. с. 287 і 293).

Ідентифікацію первинних і вторинних амінів часто здійснюють через утворення N-ацильних похідних. Причому для характеристики аліфатичних амінів звичайно одержують N-бензоїльні похідні, для ароматичних — N-ацетильні. Бензоїльні похідні легко утворюються при обробці амінів бензоїлхлоридом, а ацетильні — дією оцтового ангідриду:



N-Ацильні похідні амінів — це кристалічні речовини з чіткими температурами плавлення.

20.5.2. ФІЗИЧНІ МЕТОДИ

У ІЧ-спектрах амінів спостерігаються смуги поглинання, зумовлені валентними коливаннями зв'язку C—N. В аліфатичних амінах $\nu_{\text{C-N}}$ виявляються в ділянці $1230\text{--}1030\text{ см}^{-1}$, в ароматичних — $1300\text{--}1250\text{ см}^{-1}$. ІЧ-Сpektри первинних і вторинних амінів мають смуги поглинання в ділянці $3550\text{--}3320\text{ см}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням зв'язку N—H. У первинних амінів у цій ділянці дві смуги поглинання, а у вторинних — одна. Утворення міжмолекулярних водневих зв'язків призводить до зміщення смуг поглинання зв'язку N—H в ділянці $3330\text{--}3000\text{ см}^{-1}$.

Метод УФ-спектроскопії застосовується в основному для ідентифікації арил-амінів. Аліфатичні аміни поглинають УФ-випромінювання в далекій ультрафіоле-

товій ділянці, яка малодоступна для вимірювання. Наявність у молекулі ариламіну аміногрупи, зв'язаної з бензеновим ядром, призводить до значного зміщення смуги бензенового поглинання в довгохвильову ділянку і збільшення її інтенсивності.

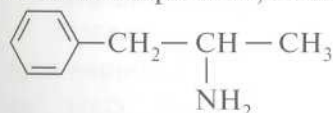
Так, в УФ-спектрі аніліну бензенова смуга виявляється при $\lambda_{\max} = 280$ нм ($\epsilon = 1430$).

У ПМР-спектрах первинних і вторинних амінів спостерігається широкий нерозщеплений сигнал в зоні $0,5\text{--}4,7$ млн⁻¹, що відповідає протонам груп —NH_2 і >NH .

20.6. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

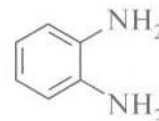
Метиламін $\text{CH}_3\text{—NH}_2$. Газ з гострим запахом, що нагадує запах амоніаку, добре розчиняється у воді. Насичений водний розчин містить 35—40% метиламіну. Метиламін використовується у виробництві лікарських засобів, барвників, інсектицидів, фунгіцидів тощо.

Анілін $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Безбарвна рідина зі своєрідним запахом (т. кип. $184,4^\circ\text{C}$), легко окиснюється киснем повітря, набуваючи червонясто-бурого забарвлення. Анілін отруйний. Виробляється у великих кількостях, широко використовується в синтезі барвників, пластмас, лікарських препаратів, фотоматеріалів тощо.

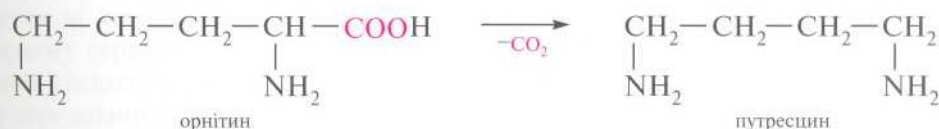


Фенамін (1-феніл-2-пропанамін). Біла кристалічна речовина, малорозчинна у воді. Використовується в медицині як стимулятор центральної нервової системи.

o-Фенілендіамін. Безбарвна кристалічна речовина, темніє на повітрі (т. пл. $102\text{--}104^\circ\text{C}$), добре розчинний у воді. Широко використовується у виробництві лікарських препаратів (дибазол і под.), барвників, пестицидів.



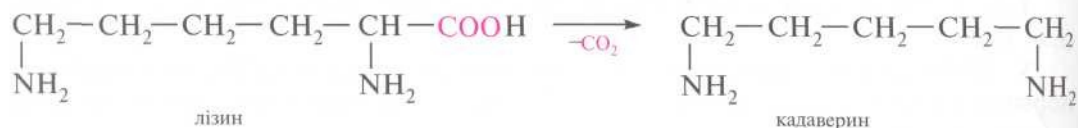
Тетраметилендіамін (путресцин) $\text{H}_2\text{N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$. Кристалічна речовина (т. пл. $27\text{--}28^\circ\text{C}$), легко розчиняється у воді. Утворюється в процесі гниття білків при ферментативному декарбоксилюванні амінокислоти орнітину:



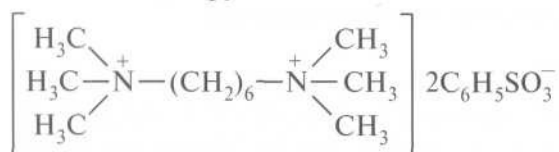
Путресцин має неприємний запах. Він також утворюється при гнилісному розкладанні трупів, через що його відносять до групи *птомаїнів* (трупних отрут). В організмі людини путресцин використовується для синтезу біологічно активних поліамінів — *спермідину* і *сперміну*, які беруть участь у регуляції біосинтезу нуклеїнових кислот і білків:



Пентаметилендіамін (кадаверин) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Рідина (т. кип. 178°C), легко розчиняється у воді. Утворюється в процесі гниття білків при ферментативному декарбоксилюванні амінокислоти лізину:



Кадаверин, як і путресцин, утворюється при гнилісному розкладанні трупів і належить до групи птомаїнів.



Бензогексоній ([1,6-*bis*-(N-триметиламоній)-гександибензенсульфонат], або N,N'-гексаметил-1,6-гексаметилендіамоній дибензенсульфонат). Біла кристалічна речовина (т. пл. $196-202^\circ\text{C}$), легко розчиняється у воді. Використовується в медицині як гангліоблокуючий і гіпотензивний засіб.