

ДІАЗО- ТА АЗОСПОЛУКИ

21.1. ДІАЗОСПОЛУКИ

Діазосполуками називають органічні сполуки, які містять у своїй структурі угруповання з двох атомів Нітрогену, зв'язане з вуглеводневим радикалом і залишком мінеральної кислоти.

Загальна формула діазосполук RN_2X ,

де R — вуглеводневий радикал;

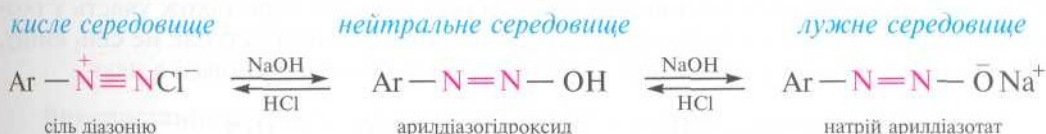
X — залишок мінеральної кислоти (Cl^- , Br^- , NO_3^- , HSO_4^- , OH^- , CN^- , SO_3H^- , SH^- тощо).

Залежно від природи вуглеводневого радикала розрізняють *аліфатичні* та *ароматичні діазосполуки*. У цій главі розглянуто ароматичні діазосполуки, що мають велике практичне значення в синтезі барвників, лікарських препаратів, у фармацевтичному аналізі і т. д.

Загальна формула ароматичних діазосполук $Ar-N_2X$.

Залежно від природи кислотного залишку (аніона) зв'язок між $Ar-N_2$ і X може бути іонним або ковалентним. Якщо X — залишок сильної мінеральної кислоти (Cl^- , Br^- , HSO_4^- , NO_3^- тощо), то діазосполуки мають іонну будову і їх називають *солями діазонію* $Ar-N \equiv N^+X^-$. Якщо ж X — залишок слабкої мінеральної кислоти (CN^- , HSO_3^- , OH^- , SH^- і под.), діазосполуки мають ковалентну будову $Ar-N=N-X$.

Діазосполуки загальної формули $Ar-N=N-O^-M^+$, де M — метал, отримали назву «*діазотати*». У розчині зазначені форми діазосполук, залежно від рН середовища, можуть перетворюватися одна в одну. У кислому середовищі діазосполуки існують у формі солей діазонію, у середовищі, близькому до нейтрального, мають ковалентну будову, а в лужному середовищі знаходяться у формі діазотатів. Так, при дії на сіль діазонію водним розчином натрій гідроксиду в нейтральному середовищі утворюється діазосполука ковалентної будови (діазогідроксид), яка у лужному середовищі перетворюється в діазотат. І навпаки, під дією хлоридної кислоти діазотат у нейтральному середовищі переходить у діазогідроксид, а в кислому середовищі утворює сіль діазонію:



21.1.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

За *номенклатурними правилами IUPAC* назви ароматичних діазосполук утворюють шляхом додавання до назви вихідного вуглеводню суфікса *-діазо-*, а назви солей діазонію — додаванням закінчення *-діазоній* з подальшою вказівкою аніона:

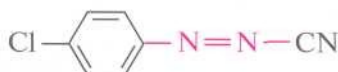


Йоганн Петер ГРИСС
(1829—1888)

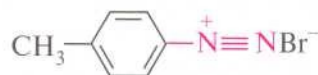
Німецький хімік-органік. Основні наукові праці належать до хімії нітрогеновмісних органічних сполук. Уперше одержав (1857) діазосполуки і запропонував термін «діазо». Відкрив реакцію діазотування ароматичних амінів нітритною кислотою в середовищі мінеральної кислоти. Запропонував (1864) спосіб відновлення діазосполук. Одержав (1864) новий тип барвників — азобарвники. Відкрив барвники, що використовуються для фарбування бавовни.



бензендіазогідроксид;
діазогідрат



4-хлоробензендіазоціанід

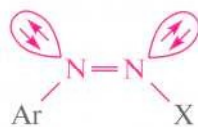


4-метилбензендіазоній бромід

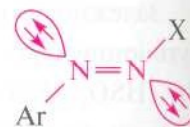


натрій бензендіазотат

Ковалентно побудовані діазосполуки можуть існувати у вигляді двох геометричних ізомерів — *син*-(*цис*-) і *анти*-(*транс*-), з яких більш стійкою є *анти*-форма (див. с. 84):



син-діазосполука



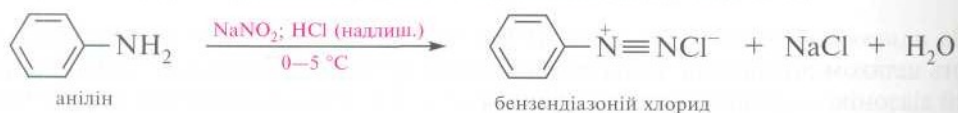
анти-діазосполука

21.1.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ СОЛЕЙ АРЕНДІАЗОНІЮ

Реакція діазотування. Реакція, відкрита 1858 року німецьким хіміком Йоганном Петером Гриссом, ґрунтується на взаємодії первинних ароматичних амінів з нітритною кислотою в середовищі сильної мінеральної кислоти, найчастіше хлоридної або сульфатної. Оскільки сама нітритна кислота надто нестійка, зазвичай на практиці ароматичний амін обробляють розчином солі нітритної кислоти (NaNO_2 , KNO_2) у присутності сильної мінеральної кислоти, причому на 1 моль аміну використовують не менше 2,5 моль мінеральної кислоти: 1 моль — на одержання нітритної кислоти, один — на утворення солі діазонію, а надлишок кислоти необхідний для створення кислого середовища. Мінеральна кислота бере також участь у розчиненні ароматичного аміну, однак у реакцію діазотування вступає не сіль аміну, а вільний амін, який у невеликій кількості знаходиться в рівновазі з нею:



Реакція діазотування екзотермічна. Оскільки солі діазонію при нагріванні легко розкладаються, діазотування проводять при температурі $0\dots-5^\circ\text{C}$:



Механізм реакції. При взаємодії натрій нітриту з мінеральною кислотою утворюється нітритна кислота, яка в кислому середовищі утворює кілька діазотуючих агентів — протоновану нітритну кислоту $\text{H}-\overset{+}{\text{O}}(\text{H})-\text{N}=\text{O}$, нітрозоній-катион $\overset{+}{\text{N}}=\text{O}$ і нітроген(III) оксид N_2O_3 :

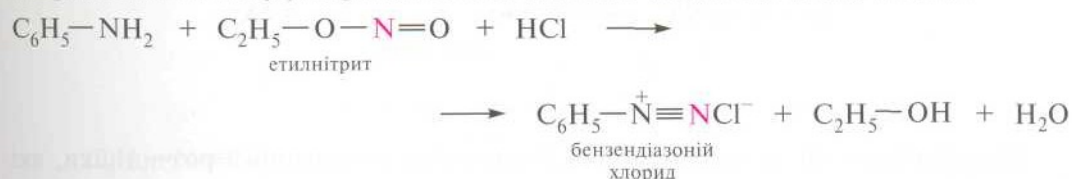


Найактивнішим серед утворених діазотуючих агентів є нітрозоній-катион. Спочатку він атакує атом Нітрогену ароматичного аміну з утворенням N-нітрозаміну, який у кислому середовищі легко переходить у свою таутомерну форму — діазогідроксид. Потім діазогідроксид у кислому середовищі перетворюється в сіль діазонію:



Унаслідок реакції одержують водні розчини солей діазонію, які безпосередньо використовують для подальших реакцій.

Взаємодія первинних ароматичних амінів з алкілнітритами. При дії на первинні ароматичні аміни естерів нітритної кислоти в присутності мінеральної кислоти в середовищі етанолу утворюються солі діазонію в кристалічному вигляді:



Використання солей діазонію в кристалічній формі обмежене через їх високу вибухонебезпечність.

21.1.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

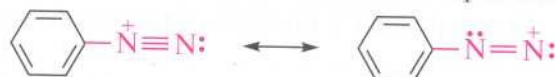
Солі діазонію — безбарвні кристалічні речовини, легко розчиняються у воді. Вони нестабільні, при нагріванні і механічній дії розкладаються з вибухом. Тому в реакціях зазвичай використовують їх свіжоприготовані водні розчини.

21.1.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Реакційна здатність солей діазонію зумовлена наявністю в їх структурі діазокатіона. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що атоми Нітрогену в діазокатіоні розміщені лінійно в площині бензенового кільця. Зв'язок між атомами Нітрогену за довжиною відповідає потрійному (0,11 нм). Це свідчить про те, що обидва атоми Нітрогену перебувають у стані *sp*-гібридизації. При цьому один з них містить позитивний заряд, а інший — має неподілену пару електронів (формула I). Позитивний заряд катіона делокалізований в основному між атомами Нітрогену та лише частково за рахунок π -електронної системи бензенового кільця (формула II):



У результаті делокалізації кожний з атомів Нітрогену набуває часткового позитивного заряду, що можна зобразити за допомогою резонансних структур:



Реакції за участі солей діазонію можна умовно розділити на дві групи: з виділенням азоту і без виділення азоту.

РЕАКЦІЇ З ВИДІЛЕННЯМ АЗОТУ

Реакції солей діазонію з виділенням азоту супроводжуються розривом зв'язку C—N у діазокатіоні і заміщенням діазогрупи на інші атоми або групи атомів. Залежно від способу розриву зв'язку C—N заміщення діазогрупи може відбуватися за механізмом S_N1 або S_R .

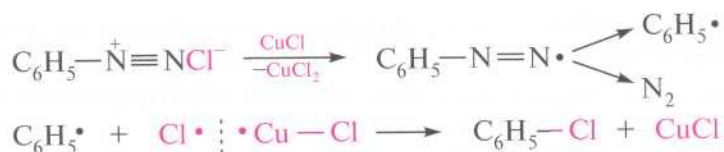
Механізм S_N1 — це двостадійний процес. На першій, повільній, стадії відбувається гетеролітичний розрив зв'язку C—N у діазокатіоні з утворенням дуже нестійкого арил-катіону і молекули азоту. На другій стадії арил-катіон швидко взаємодіє з нуклеофілом, утворюючи продукт заміщення:



Перебігу реакцій за механізмом S_N1 сприяють нагрівання і розчинники, які мають високу сольватуючу здатність.

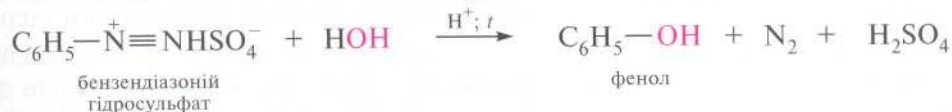
Заміщення діазогрупи за радикальним механізмом відбувається в присутності каталізатора — солей Купруму(I) або порошкоподібної міді. Останні здатні виступати як донор електронів.

На першій стадії реакції іон Cu^+ віддає один електрон діазокатіону, перетворюючись в іон Cu^{2+} . При цьому в діазокатіоні відбувається гомолітичний розрив зв'язку C—N з утворенням арильного радикала і молекули азоту. На другій стадії арильний радикал відриває атом галогену від купрум(II) галогеніду, регенеруючи тим самим купрум(I) галогенід:



Реакції солей діазонію з виділенням азоту дозволяють ввести в ароматичне ядро різні замісники: —ОН, —F, —Cl, —Br, —I, —C≡N, —NO₂, —OR тощо.

Заміщення діазогрупи на гідроксильну групу. Для заміщення діазогрупи на гідроксильну групу підкислені водні розчини солей діазонію піддають кип'ятінню. При цьому виділяється азот і утворюються феноли. Реакцію можна проводити з розчинами будь-яких солей, але краще з цією метою використовувати гідросульфати. Взаємодія відбувається за механізмом S_N1:

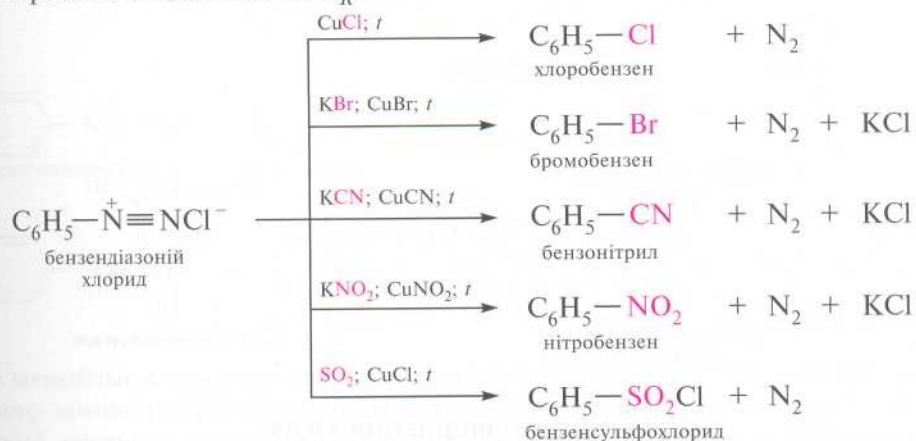


Щоб запобігти реакції азосполучення (див. с. 309) між сіллю діазонію і фенолом, який утворюється, зазвичай розчин солі діазонію додають поступово до киплячої розведеної сульфатної кислоти H₂SO₄.

Заміщення діазогрупи на атом Йоду. При нагріванні розчинів солей діазонію з розчином натрій або калій йодиду діазогрупа заміщується на атом Йоду. Реакція — один з найзручніших методів уведення йоду в ароматичне ядро:



Заміщення діазогрупи, каталізоване солями Купруму(I) (реакція Зандмейера). При каталітичній дії солей Купруму(I) діазогрупа може бути заміщена на атоми Хлору, Броду, нітрогрупу, ціаногрупу, хлоросульфонільну групу —SO₂Cl тощо. Реакція названа на честь швейцарського хіміка Траугота Зандмейера, який 1884 року із солей діазонію в присутності солей Купруму(I) одержав хлор- і бромарени. Реакція перебігає за механізмом S_R:

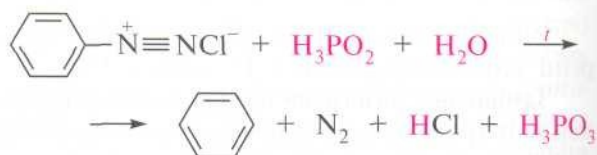


Заміщення діазогрупи на атом Гідрогену. При нагріванні солей діазонію з відновлюючими агентами (гіпофосфітна кислота H₃PO₂, формальдегід, спирти тощо)

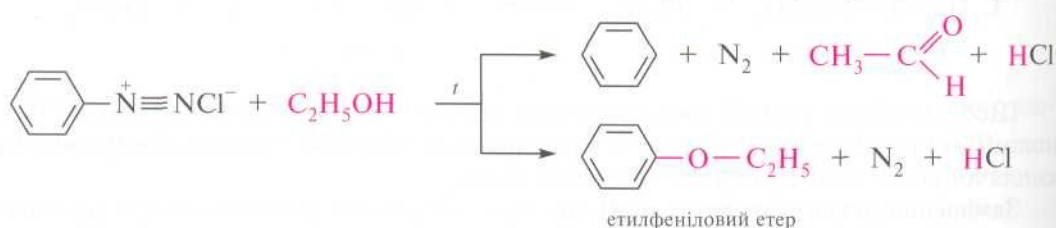
Траугот ЗАНДМЕЙЄР (1854—1922)

Швейцарський хімік. Один з піонерів створення промисловості синтетичних барвників. Відкрив (1884) реакцію заміни діазогрупи в ароматичних або гетероароматичних сполуках на атом галогену шляхом розкладання солі діазонію в присутності галогенідів купруму(I) (реакція Зандмейєра). Запропонував новий спосіб одержання ізатину (взаємодія аміну з хлоралем і гідроксиламіном).

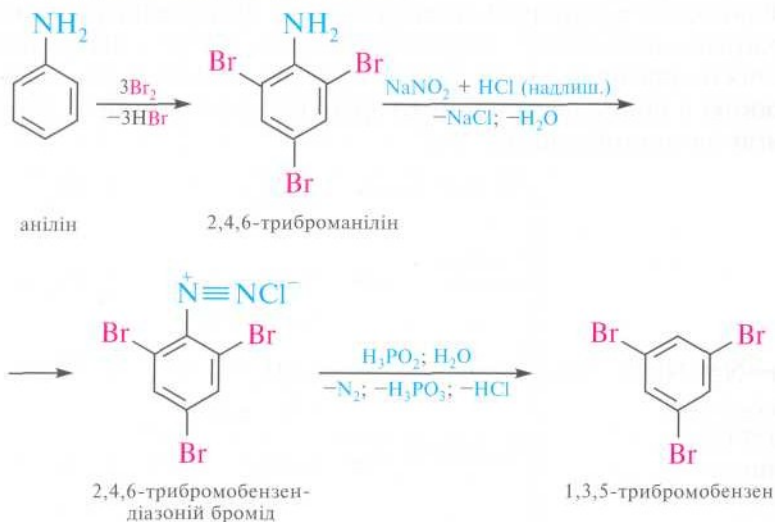
діазогрупа заміщується на атом Гідрогену. Унаслідок вільнорадикального заміщення сіль діазонію перетворюється на ароматичний вуглеводень:



При використанні як відновника спиртів поряд з відновленням солі діазонію відбувається побічна реакція з утворенням етерів:



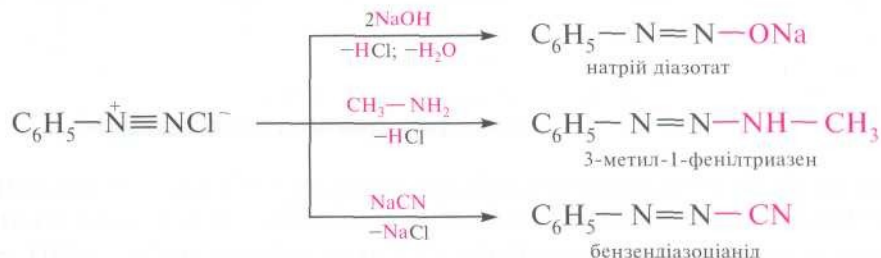
Реакція заміщення діазогрупи на атом Гідрогену застосовується в органічному синтезі як непрямий метод видалення аміногрупи з ароматичного ядра після її використання для необхідної орієнтації заміщення. Таку сполуку, як 1,3,5-трибромобензен, неможливо добути прямим бромуванням бензену. Однак її легко можна одержати з аніліну через утворення 2,4,6-триброманіліну з подальшим діазотуванням і відновленням солі діазонію:



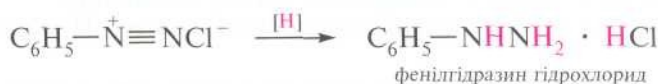
РЕАКЦІЇ БЕЗ ВИДІЛЕННЯ АЗОТУ

Утворення діазопохідних. Солі діазонію, будучи електрофільними реагентами, вступають у реакції з різними нуклеофільними реагентами з утворенням діазопо-

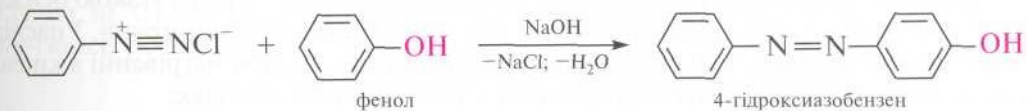
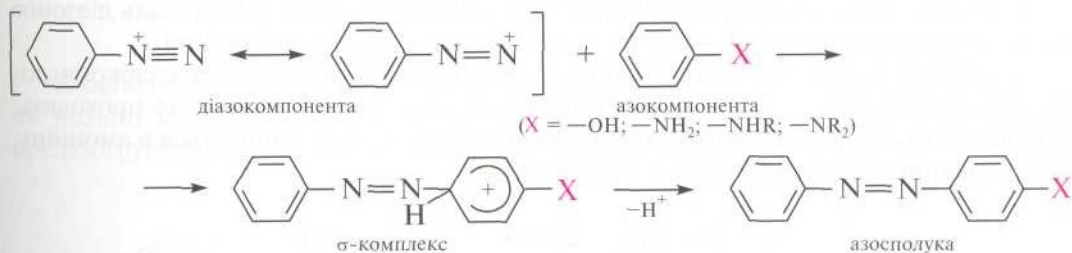
хідних. Так, при додаванні до розчину солі діазонію лугів утворюються діазотати. З первинними і вторинними амінами в слабколужному і нейтральному середовищах солі діазонію утворюють діазоаміносполуки (*триазени*). При дії на солі діазонію ціанідами лужних металів утворюються діазоціаніди:



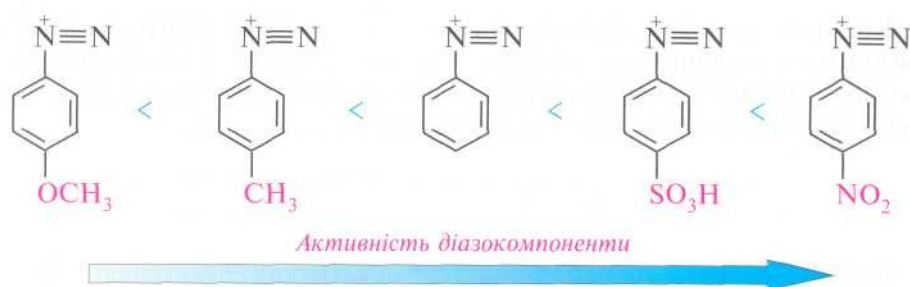
Відновлення солей діазонію. При відновленні солей діазонію в м'яких умовах (дією станум(II) хлориду в хлоридній кислоті, цинкового пилу в оцтовій кислоті, натрій сульфїту тощо) утворюються арилгідразини:



Реакція азосполучення. Солі діазонію реагують з фенолами в слабколужному середовищі та ароматичними амінами в слабкокислому середовищі, утворюючи азосполуки загальної формули $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$. Ця реакція одержала назву «*реакція азосполучення*». Сіль діазонію в реакції азосполучення називають *діазокомпонентою*, а фенол або ароматичний амін — *азокомпонентою*.



За механізмом взаємодії реакція азосполучення належить до реакцій електрофільного заміщення в ароматичному ряду. Атакуючим електрофільним реагентом у реакції виступає діазокатіон. Активність діазокомпоненти в реакціях S_E залежить від природи замісників в ароматичному ядрі (особливо в *орто*- і *пара*-положенні).



Оскільки діазокатіон відносно слабкий електрофіл, він здатний реагувати тільки з дуже реакційноздатними ароматичними сполуками. До них належать сполуки, що містять в ароматичному ядрі сильні електронодонорні групи: $-\text{OH}$, $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $-\ddot{\text{N}}\text{HR}$, $-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$. Зазначені замісники за рахунок виявлення $+M$ -ефекту збільшують електронну густину у бензеновому ядрі і тим самим активують його в реакціях S_E . Заміщення йде головним чином у *para*-положення відносно активуючої групи, якщо ж це положення зайняте, відбувається *ortho*-заміщення.

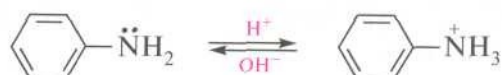
Великий вплив на перебіг реакції азосполучення має рН реакційного середовища.

Реакцію з фенолами проводять у слабколужному середовищі, де вони перетворюються в більш реакційноздатні феноляти, оскільки група $-\text{O}^-$ має значніші електронодонорні властивості, ніж група $-\text{OH}$:



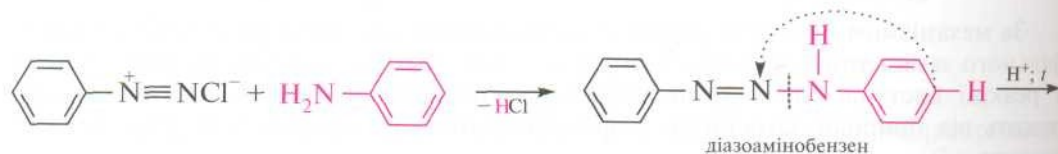
Сильнолужне середовище неприпустиме, тому що в цих умовах сіль діазонію перетворюється в діазотат, який не вступає в реакцію азосполучення.

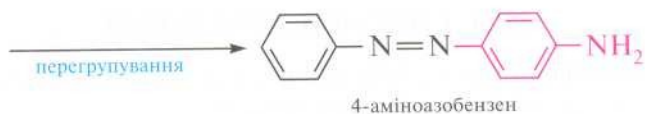
З ароматичними амінами реакцію азосполучення проводять у слабкокислому середовищі (рН = 5...7). У сильнокислому середовищі реакція не проходить, оскільки в цьому разі аміногрупа практично повністю перетворюється в амонійну, яка дезактивує бензенове ядро в реакціях S_E :



Катіон діазонію, будучи електрофільним реагентом, атакує в бензеновому кільці ароматичного аміну або фенолу атом Карбону з найбільшою електронною густиною, утворюючи σ -комплекс, який відщеплює протон і перетворюється в азосполуку (див. механізм, с. 309).

У випадку первинних і вторинних ароматичних амінів поряд з атакою бензенового кільця діазокатіон конкурентно атакує атом Нітрогену аміногрупи. Унаслідок цієї атаки утворюються *діазааміносполуки (триазени)*, які при нагріванні в кислому середовищі піддаються перегрупуванню з утворенням азосполук:





Використовуючи в реакції азосполучення різні діазо- і азоскладові, можна одержати велику кількість азосполук. З огляду на те що всі азосполуки забарвлені речовини, реакція азосполучення широко застосовується у фармацевтичному аналізі для підтвердження тотожності лікарських препаратів, що містять у своєму складі первинну ароматичну аміногрупу.

21.2. АЗОСПОЛУКИ

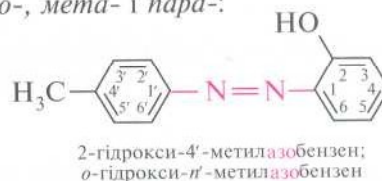
Азосполуками називають органічні сполуки, які містять у своєму складі угруповання —N=N— (азогрупу), зв'язане з двома вуглеводневими радикалами.

Залежно від природи вуглеводневого радикала розрізняють *аліфатичні* і *ароматичні азосполуки*. Найважливіше значення мають ароматичні азосполуки.

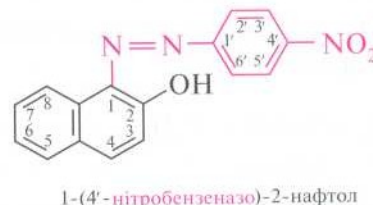
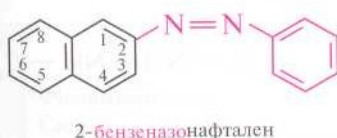
Загальна формула ароматичних азосполук



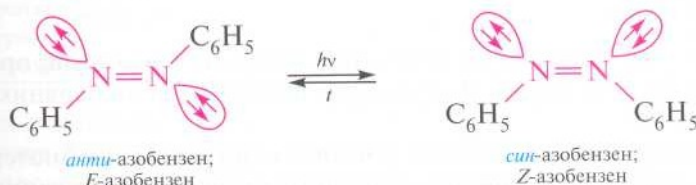
Назви азосполук з однаковими вуглеводневими радикалами складають з префікса *азо-* і назви вуглеводню. Положення замісників у вуглеводневих радикалах позначають цифрами або локантами *орто-*, *мета-* і *пара-*:



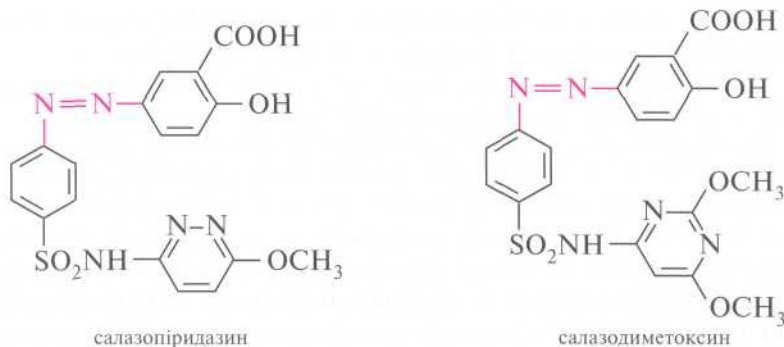
Азосполуки з різними вуглеводневими радикалами при азогрупі розглядають як похідні вуглеводню з більш складною структурою, що містить як замісник ареназогрупу Ar—N=N—:



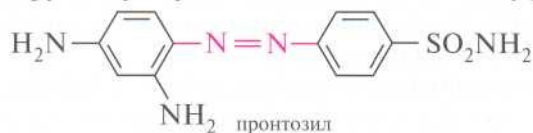
Азосполуки, як і інші сполуки, що містять угруповання —N=N—, існують у вигляді двох геометричних ізомерів — *син-* (*цис-*) і *анти-* (*транс-*). Так, азобензен (т. пл. 68°C) є *анти-*ізомером. При опромінюванні УФ-світлом він переходить у *син-*ізомер (т. пл. 71°C):



*Син-*ізомер нестабільний і швидко перетворюється в *анти-*ізомер.



Дослідження азобарвника *пронтозилу* привели до створення хімотерапевтичних антибактеріальних препаратів широкого спектра дії — *сульфаніламідів* (див. с. 508—510). У 1935 році співробітники інституту Луї Пастера встановили, що *пронтозил* в організмі розщеплюється з утворенням *p*-амінобензенсульфаміду. Цей факт і змусив сконцентрувати увагу вчених на дослідженнях у ряду сульфаніламідів.



21.2.3. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ КОЛЬОРОВОСТІ. АЗОБАРВНИКИ

Теорія кольоровості розглядає залежність забарвлення органічних сполук від будови їх молекул.

Забарвлення будь-якої речовини зумовлене її здатністю поглинати електромагнітне випромінювання у видимій ділянці спектра (400—760 нм). При цьому людське око сприймає предмет забарвленим у додатковий колір до того, що поглинається (табл. 21.1).

Таблиця 21.1

Спектральні і додаткові кольори

Довжина хвилі, нм	Спектральний колір (поглинене випромінювання)	Додатковий колір (колір речовини)	
400—435	Фіолетовий	Зеленувато-жовтий	
435—480	Синій	Жовтий	
480—490	Зеленувато-синій	Оранжевий	
490—500	Синювато-зелений	Червоний	
500—560	Зелений	Пурпурний	
560—580	Жовтувато-зелений	Фіолетовий	
580—595	Жовтий	Синій	
595—605	Оранжевий	Зеленувато-синій	
605—730	Червоний	Синювато-зелений	
730—760	Пурпурний	Зелений	

Поглинання речовиною світла у вузькому діапазоні довжин хвиль приводить до появи яскравих барв (червоної, синьої, зеленої тощо). Якщо речовина поглинає світло в широкому діапазоні видимої ділянки спектра, з'являються неяскраві барви (коричнева, бордо, хакі і т. ін.). При поглинанні речовиною практично всієї

видимій ділянці спектра з'являється чорне або сіре забарвлення. Речовини, які не поглинають випромінювання у видимій ділянці, безбарвні.

Енергія, яку поглинає молекула у видимій ділянці, витрачається на збудження електронів (π -електронів), що утворюють π -зв'язки, та неподілених електронів (n -електронів), які при цьому переходять на більш високоенергетичні антизв'язуючі π^* -МО (див. розд. 7.2.1). Таким чином, поглинання у видимій ділянці і пов'язана з ним поява забарвлення зумовлені $\pi \rightarrow \pi^*$ - і $n \rightarrow \pi^*$ -переходами. Особливо легко здійснюється $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходи в кон'югованій системі кратних зв'язків.

Структурні фрагменти молекули, які поглинають випромінювання у видимій ділянці, і, за хромофорною теорією німецького хіміка Отто Ніколауса Вітта (1876), відповідальні за забарвлення, отримали назву «хромофори» (від грец. *хромос* — колір і *форос* — носій).

Основні хромофори: досить довга кон'югована система кратних зв'язків, азогрупа $—N=N—$, хіноїдна група C_6H_4 , нітрогрупа $—NO_2$, нітрозогрупа $—N=O$ тощо.

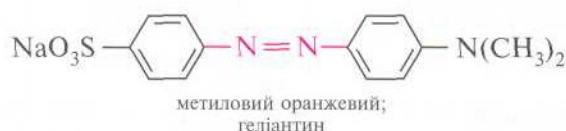
Для появи забарвлення часто достатньо лише одного такого хромофора. Якщо молекула містить кілька хромофорів, включених в єдиний ланцюг кон'югації, інтенсивність забарвлення збільшується.

Однак для того щоб речовина стала барвником, в її структурі мають бути присутніми угруповання, які без хромофорів не здатні викликати забарвлення, але, знаходячись з ними в єдиній кон'югованій системі, підсилюють забарвлення. Такі групи отримали назву «ауксохроми» (від грец. *ауксео* — збільшую і *хромос* — колір).

Основні ауксохроми: групи $—OH$, $—NH_2$, $—NHR$, $—NR_2$, $—OR$, $—SH$ тощо.

Ауксохромами звичайно є замісники, які виявляють $+M$ -ефект. Ауксохромні групи не тільки посилюють колір барвника, але і сприяють його взаємодії з матеріалом, який фарбується, що підвищує стійкість забарвлення до дії мийних засобів.

За хімічною будовою розрізняють *нітро-*, *нітросо-*, *азо-*, *трифенілметанові*, *антрахінонові*, *індигоїдні барвники* і т. ін. Найрозповсюдженішим класом барвників є азобарвники. Їх використовують для фарбування вовняних і штучних тканин, шкіри, паперу і т. д. Колір деяких азобарвників змінюється залежно від рН середовища, що дозволяє використовувати їх як індикатори. Типовим азобарвником є індикатор *метилловий оранжевий* (метилоранж, геліантин).



Метилоранж одержують азосполученням діазотованої сульфанілової кислоти з N,N -диметиланіліном:



Глава 22

ГІДРОКСИЛЬНІ ПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ. ЕТЕРИ

Гідроксильними похідними називають похідні вуглеводнів, в яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені на гідроксильну групу.

Залежно від типу гібридизації атома Карбону, безпосередньо зв'язаного з гідроксильною групою, гідроксильні похідні вуглеводнів поділяють на **спирти** (гідроксильна група знаходиться при атомі Карбону в sp^3 -гібридизації) і **феноли** (гідроксильна група розташована при sp^2 -гібридизованому атомі Карбону, що входить в ароматичну систему). Сполуки з гідроксильною групою при sp^2 -гібридизованому атомі Карбону, що не входить в ароматичну систему, отримали назву «**еноли**». Такі речовини здебільшого нестійкі. Гідроксильні похідні з групою —ОН при атомі Карбону в sp -гібридизації невідомі.

Залежно від кількості гідроксильних груп у молекулі розрізняють **одно-**, **двох-**, **трьох-** і **поліатомні спирти** і **феноли**.

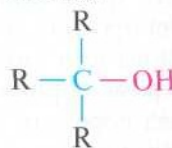
За розташуванням гідроксильної групи у вуглецевому ланцюзі спирти класифікують на **первинні** (група —ОН при первинному атомі Карбону), **вторинні** (група —ОН при вторинному) і **третинні** (група —ОН при третинному):



первинний спирт



вторинний спирт



третинний спирт

22.1. ОДНОАТОМНІ СПИРТИ

Одноатомними спиртами¹ називають гідроксильні похідні вуглеводнів, що містять одну гідроксильну групу, зв'язану з атомом Карбону в sp^3 -гібридизації.

Залежно від природи вуглеводневого радикала одноатомні спирти поділяють на три групи:

➤ **насичені** (алканоли і циклоалканоли) — гідроксильні похідні алканів та циклоалканів;

➤ **ненасичені** (алкеноли, алкіноли, циклоалкеноли і под.) — гідроксипохідні ненасичених вуглеводнів, в яких гідроксильна група не знаходиться при кратному зв'язку;

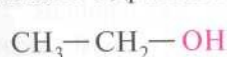
➤ **ароматичні** (арилалканоли) — гідроксильні похідні ароматичних вуглеводнів з групою —ОН у боковому ланцюзі.

¹ Часто одноатомні спирти називають просто спиртами.

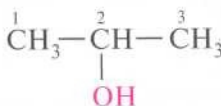
22.1.1. НОМЕНКЛАТУРА

Для назви спиртів найчастіше застосовують замісникову і радикало-функціональну номенклатуру IUPAC.

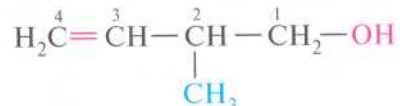
За *замісничовою номенклатурою* назву спирту утворюють з назви вуглеводню, що відповідає головному вуглецевому ланцюгу, до якого додають суфікс *-ол* з ука-занням положення гідроксильної групи в ланцюзі атомів Карбону. Нумерацію головного вуглецевого ланцюга починають з того кінця, до якого ближче розта-шована гідроксильна група.



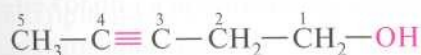
етанол



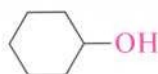
2-пропанол



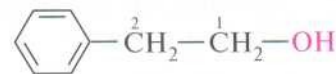
2-метил-3-бутен-1-ол



3-пентин-1-ол

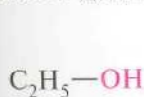


циклогексанол

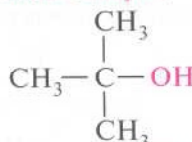


2-фенілетанол

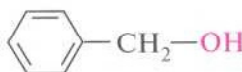
За *радикало-функціональною номенклатурою* назви спиртів утворюють з від-повідної назви вуглеводневого радикала, зв'язаного з гідроксильною групою, до якого додають *-овий* і *спирт*:



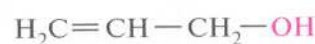
етиловий спирт



трет-бутиловий спирт



бензиловий спирт

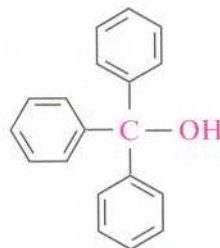


аліловий спирт

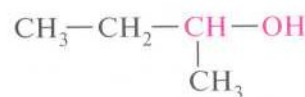
Іноді для назви спиртів використовують *раціональну номенклатуру*, відповідно до якої спирти розглядають як похідні *метилового спирту* CH_3OH , що дістав на-зву «*карбінол*»:



метилкарбінол

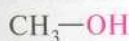


трифенілкарбінол

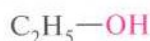


етилметилкарбінол

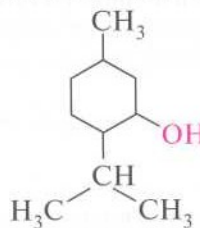
Для деяких спиртів досить розповсюдженими залишаються *тривіальні назви*:



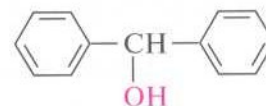
деревний спирт



винний спирт



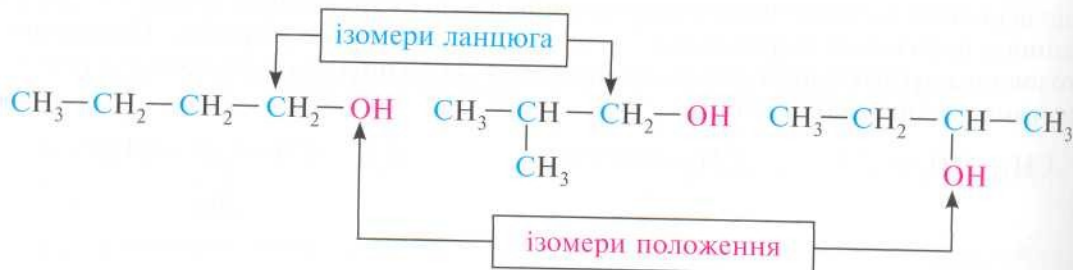
ментол



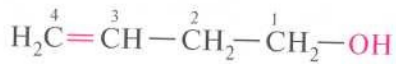
бензогідрол

22.1.2. ІЗОМЕРІЯ

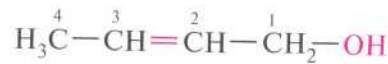
Для спиртів характерна структурна, геометрична та оптична ізомерії. *Структурна ізомерія* спиртів зумовлена різним положенням гідроксильної групи у вуглецевому ланцюзі, а також будовою вуглецевого скелета:



Для ненасичених спиртів структурна ізомерія може зумовлюватись і положенням кратного зв'язку:

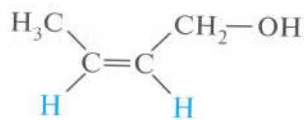


3-бутен-1-ол

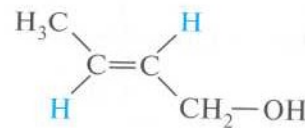


2-бутен-1-ол

Геометрична ізомерія характерна для ненасичених спиртів і визначається різним розташуванням замісників відносно площини подвійного зв'язку:

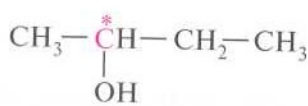


цис-2-бутен-1-ол

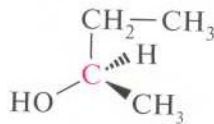


транс-2-бутен-1-ол

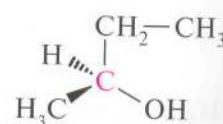
Оптична ізомерія можлива для спиртів, які мають у своїй структурі асиметричний атом Карбону:



2-бутанол



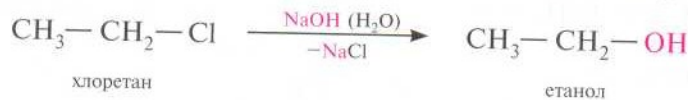
R-2-бутанол



S-2-бутанол

22.1.3. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

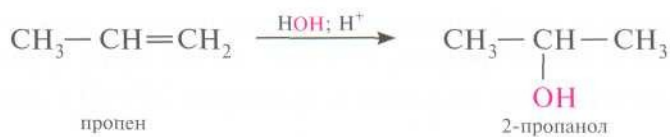
Гідроліз галогенопохідних вуглеводнів. Галогенопохідні вуглеводнів, атом галогену яких зв'язаний з атомом Карбону в sp^3 -гібридизації, у присутності водних розчинів лугів при нагріванні піддаються гідролізу з утворенням спиртів (див. с. 251):



хлоретан

етанол

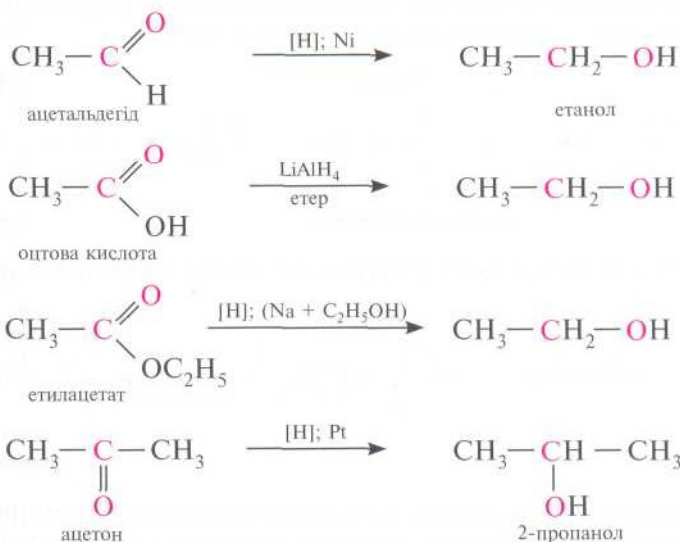
Гідратація алкенів. Приєднання води до алкенів приводить до утворення насичених спиртів (див. с. 150):



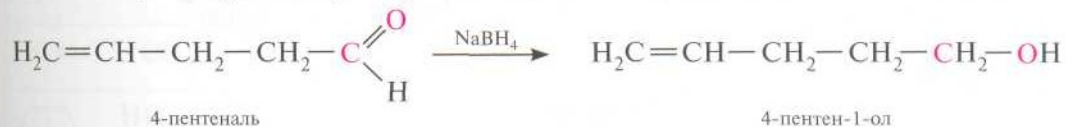
Оскільки приєднання води до алкенів відбувається за правилом Марковникова, то в умовах цієї реакції залежно від будови вуглеводню утворюються вторинні і третинні спирти. З первинних спиртів цим способом можна одержати лише етанол.

Відновлення карбонільних сполук — альдегідів, кетонів, карбонових кислот і естерів. Відновлення карбонільної групи до гідроксильної — досить поширений метод добування спиртів. Як відновники використовують різні реагенти. Найбільш розповсюджений метод гідрування карбонільних сполук полягає в їхній обробці натрієм в етанолі. Дуже часто застосовують каталітичне гідрування в присутності нікелю Ренея, Pt, Pd і т. ін. Крім того, для відновлення карбонільних сполук використовують комплексні гідриди металів: натрій борогідрид NaBH_4 , літій алюмогідрид LiAlH_4 тощо.

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



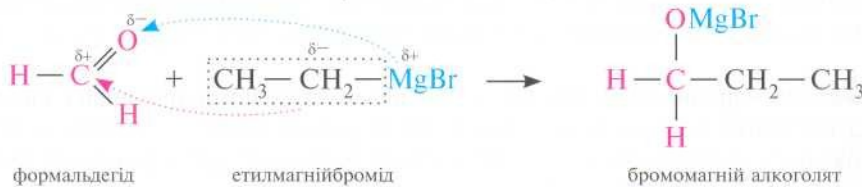
Для відновлення ненасичених карбонільних сполук використовують м'який селективний відновник — натрій борогідрид Na^+BH_4^- , що не порушує при відновленні кратні вуглець-вуглецеві зв'язки:



Цей метод використовують для добування ненасичених спиртів з альдегідів і кетонів.

Взаємодія карбонільних сполук з магнійорганічними сполуками (реактивами Гріньяра). Для одержання спиртів використовують реакцію магнійорганічних сполук RMgX з альдегідами, кетонами та естерами. Синтез здійснюють у дві стадії. На

першій стадії молекула магнійорганічної сполуки приєднується до молекули карбонільної сполуки за місцем розриву π -зв'язку карбонільної групи. Напрямок приєднання зумовлений полярністю карбонільної групи $\text{>C}=\overset{\delta^-}{\text{O}}$ і полярністю зв'язку $\text{C}-\text{Mg}$ у реактиві Гриньяра $\text{R}-\overset{\delta^-}{\text{C}}\overset{\delta^+}{\text{MgX}}$.



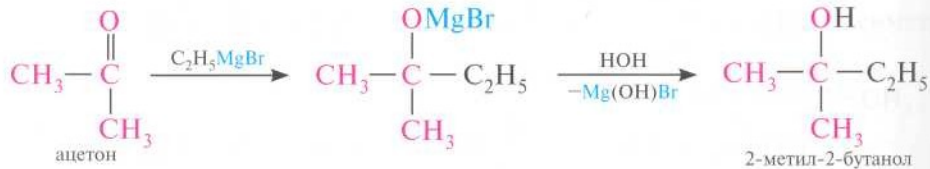
На другій стадії одержаний алкоголят піддають гідролізу, унаслідок якого утворюється спирт:



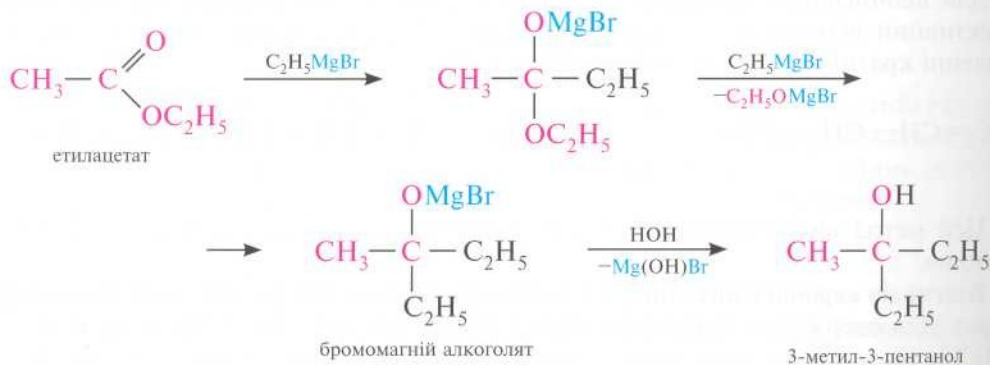
При дії магнійорганічних сполук на формальдегід одержують первинні спирти, з іншими альдегідами — утворюються вторинні спирти:



Взаємодією магнійорганічних сполук з кетонами добувають третинні спирти:



При дії магнійорганічних сполук на естери утворюються третинні спирти. У цій реакції з однією молекулою естеру реагують дві молекули реактиву Гриньяра:



Спиртове бродіння вуглеводів (глюкози, фруктози, сахарози тощо) дозволяє одержати етиловий спирт:

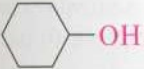
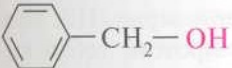


22.1.4. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Насичені одноатомні спирти — безбарвні рідини або кристалічні речовини зі специфічним запахом (табл. 22.1).

Таблиця 22.1

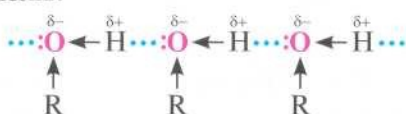
Фізичні характеристики деяких спиртів

Сполука	Назва	Температура, °C	
		плавлення	кипіння
$\text{CH}_3\text{—OH}$	Метанол	–97,8	64,7
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$	Етанол	–117,3	78,4
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	1-Пропанол	–127,0	97,2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-Пропанол	–88,5	82,3
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	1-Бутанол	–89,5	117,7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-Бутанол	–114,7	100,0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-1-пропанол	–108,0	108,4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-Метил-2-пропанол	25,5	83,0
$\text{H}_2\text{C=CH—CH}_2\text{—OH}$	2-Пропен-1-ол; аліловий спирт	–129,0	96,9
$\text{HC}\equiv\text{C—CH}_2\text{—OH}$	2-Пропін-1-ол; пропаргіловий спирт	–48,0	113,6
	Циклогексанол	25,1	161,1
	Фенілметанол; бензиловий спирт	–15,3	205,8

Нижчі члени гомологічного ряду мають характерний «спиртовий» запах; бутанолам і пентанолам притаманний неприємний «сивушний» запах; вищі алканоли мають приємний фруктовий запах. Циклоалканоли, ненасичені та ароматичні спирти здебільшого рідкі або тверді речовини з приємним ароматним запахом. Так, циклогексанол має запах камфори, пропаргіловий спирт $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ має запах герані, а 2-фенілетанол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ — запах троянд.

Спирти мають вищі температури плавлення і кипіння, більшу розчинність у воді, ніж відповідні вуглеводні.

Така різка відмінність між фізичними властивостями спиртів і алканів зумовлена насамперед тим, що спирти є полярними сполуками. Вони мають два полярні зв'язки $\text{C}-\text{O}$ і $\text{O}-\text{H}$. Існування на атомах гідроксильної групи часткових зарядів протилежного знака приводить до міжмолекулярної взаємодії гідроксильних груп і утворення водневих зв'язків:

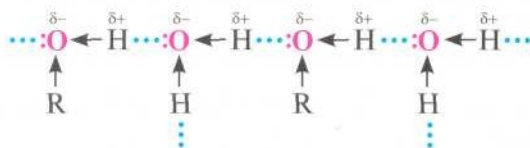


Унаслідок такої взаємодії відбувається асоціація молекул спирту. Водневі зв'язки значно слабші за ковалентні, проте їх утворення суттєво зменшує леткість, підвищує температуру кипіння, тому що асоціати, які утворюються, мають більшу молекулярну масу. Наприклад, етан кипить при -89°C , тоді як етанол — при $78,5^\circ\text{C}$.

Спирти з невеликою молекулярною масою добре розчинні у воді.

Метанол, етанол, пропаноли, аліловий і пропаргіловий спирти змішуються з водою в усіх співвідношеннях.

У водних розчинах спиртів утворюються водневі зв'язки між молекулами води і спирту:



Водневі зв'язки, які утворюються, міцніші, ніж зв'язки між молекулами спирту, що приводить до зменшення сумарного об'єму води і спирту при змішуванні (явище *контракції спирту*).

22.1.5. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Для спиртів характерні реакції за участі зв'язків $\text{O}-\text{H}$, $\text{C}-\text{O}$ і реакції окиснення. Присутність у молекулі спирту кратних зв'язків або ароматичного радикала не змінює принципово хімічні властивості гідроксильної групи, а надає спиртам властивостей, характерних для ненасичених або ароматичних сполук (див. розд. 10.5 і 14.5).

Кислотно-основні властивості. Спирти виявляють слабкі кислотні і слабкі основні властивості, тобто вони є амфотерними речовинами. Їх кислотні властивості зумовлені рухливістю атома Гідрогену гідроксильної групи. Атом Оксигену як більш електронегативний елемент зміщує електронну густину зв'язку $\text{O}-\text{H}$ на себе, утворюючи при цьому на атомі Гідрогену частковий позитивний заряд. Під дією сильних основ спирти відщеплюють від гідроксильної групи протон, тобто виявляють властивості OH -кислот. Однак спирти є слабшими OH -кислотами, ніж

вода. Це зумовлено позитивним індуктивним ефектом вуглеводневого радикала, зв'язаного з гідроксильною групою. Додаткове збільшення електронної густини на атомі Оксигену за рахунок $+I$ -ефекту вуглеводневого радикала приводить до зменшення полярності зв'язку $O-H$ і відповідно рухливості атома Гідрогену.

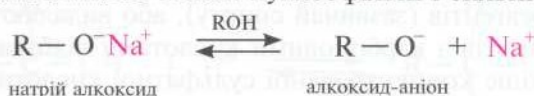
Тому при переході від первинних спиртів до третинних кислотні властивості знижуються:



Полярність зв'язку $O-H$ у спиртах визначає її схильність до гетеролітичного розриву. Спирти як кислоти реагують з лужними металами, утворюючи *алкоголяти* (алкоксиди):



У спиртовому середовищі алкоголяти піддаються іонізації з утворенням алкоксид-аніона, який виявляє сильні нуклеофільні і сильні основні властивості:

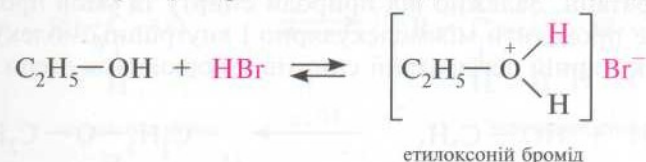


Саме тому алкоголяти широко використовуються в органічному синтезі як сильні основи та сильні нуклеофільні реагенти. Алкоголяти легко розкладаються під дією води до вихідних спиртів, що підтверджує більш низьку кислотність спиртів порівняно з водою:



Через низьку кислотність спирти майже не вступають у реакцію з лугами.

Основні властивості спиртів зумовлені наявністю на атомі Оксигену гідроксильної групи неподіленої пари електронів, здатної до приєднання протона. Так, із сильними кислотами первинні спирти утворюють на холоді нестійкі солі алкілоксонію:

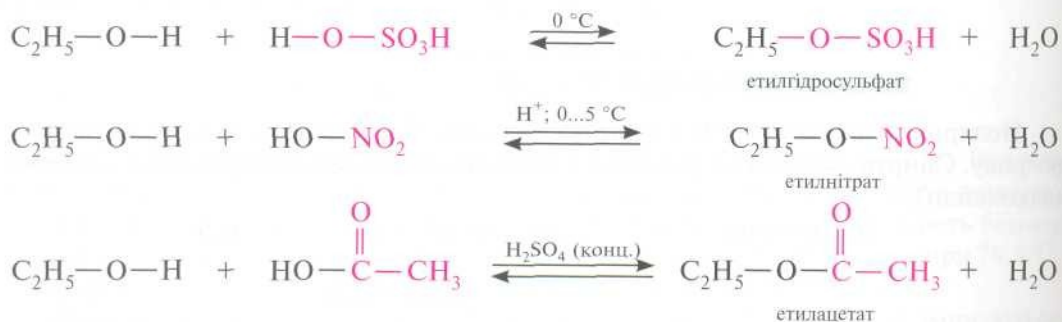


Алкоксонієві солі утворюються як проміжні продукти в багатьох реакціях за участі спиртів.

Основні властивості спиртів порівняно з кислотними змінюються за протилежним порядком, тобто при переході від первинних до третинних спиртів основні властивості зростають:



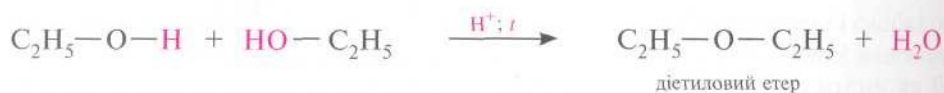
Взаємодія з мінеральними та органічними кислотами. Спирти реагують з мінеральними кислотами (сульфатною, нітратною, нітритною тощо) і органічними кислотами з утворенням *естерів*.



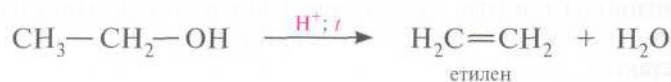
Реакція естерифікації оборотна. Для зміщення рівноваги вправо або беруть надлишок одного з реагентів (зазвичай спирту), або видаляють один із продуктів реакції. Взаємодія спиртів з карбоновими кислотами відбувається в присутності каталізатора, найчастіше концентрованої сульфатної кислоти. Швидкість реакції естерифікації залежить від будови спирту і карбонової кислоти. Російським хіміком М. О. Меншуткіним встановлено, що при одній і тій же кислоті швидкість утворення естерів зменшується в ряду спиртів: *первинний, вторинний, третинний*. Реакції спиртів з карбоновими кислотами відбуваються за механізмом нуклеофільного заміщення (див. с. 411). Молекула води, яка виділяється в процесі взаємодії, утворюється за рахунок атома Гідрогену групи —ОН спирту і гідроксильної групи карбонової кислоти.

Дегідратація спиртів. При нагріванні спиртів у присутності концентрованої сульфатної кислоти, безводної фосфатної кислоти або при пропусканні парів спирту над каталізатором алюміній оксидом Al_2O_3 спирти відщеплюють воду, тобто піддаються дегідратації. Залежно від природи спирту та умов проведення реакції дегідратація може проходити міжмолекулярно і внутрішньомолекулярно.

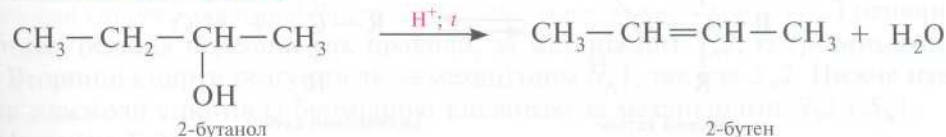
При міжмолекулярній дегідратації спиртів утворюються етери:



Унаслідок внутрішньомолекулярної дегідратації утворюються алкени:



Внутрішньомолекулярна дегідратація в ряду вторинних і третинних спиртів здійснюється за **правилом Зайцева**: *протон відщеплюється від сусіднього, менш гідрогенізованого атома Карбону*

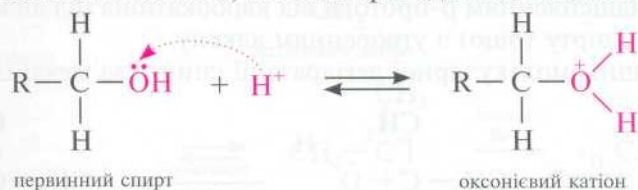


Міжмолекулярна і внутрішньомолекулярна дегідратації спиртів — це два конкурентні процеси, кожний з яких за певних умов може стати домінуючим. Відщеплення води від двох молекул спирту з утворенням етерів — *міжмолекулярна дегідратація* — стає переважним процесом *при нагріванні спиртів у присутності каталітичних кількостей мінеральної кислоти (спирт у надлишку) при температурі 140–160°C*.

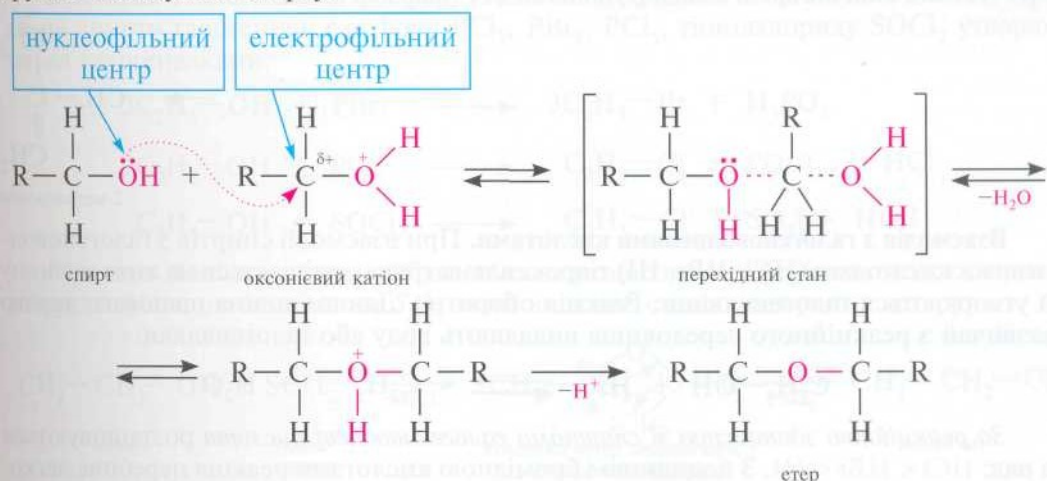
Внутрішньомолекулярна дегідратація, тобто перетворення спирту в алкен, стає домінуючим *при нагріванні спиртів з надлишком мінеральної кислоти при температурі вище 170°C*. Особливо легко вона перебігає в ряду третинних спиртів.

У випадку пропускання парів спирту над Al_2O_3 при температурі 200–250°C відбувається міжмолекулярна дегідратація з утворенням етерів, а при вищій температурі (300–400°C) проходить внутрішньомолекулярна дегідратація, тобто утворюються алкени.

Міжмолекулярна дегідратація спиртів відбувається за механізмом S_N2 або S_N1 . При цьому спочатку молекула спирту під дією мінеральної кислоти протонується з утворенням оксонієвого катіона, а потім проходить заміщення групи —OH:



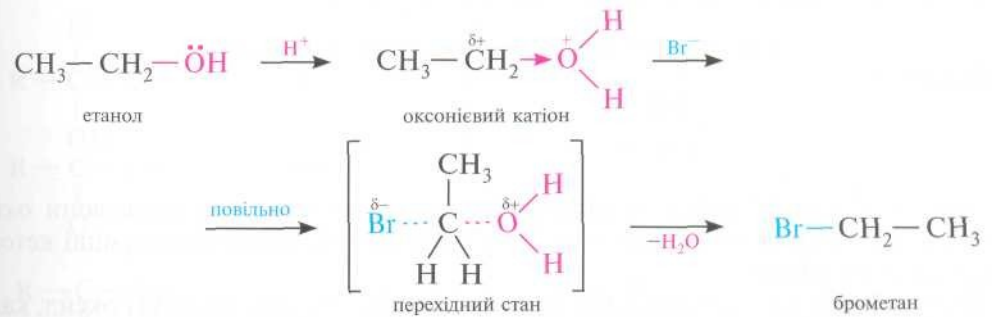
Механізм S_N2 включає утворення перехідного стану, який формується в процесі нуклеофільної атаки електрофільного атома Карбону оксонієвого катіона другою молекулою спирту:



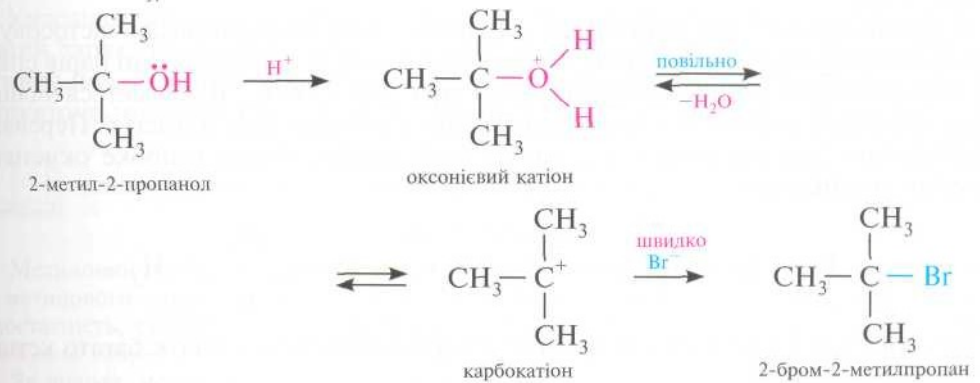
із хлоридною — значно важче. Первинні і вторинні спирти реагують із хлоридною кислотою лише в присутності цинк хлориду (кислота Льюїса).

Реакційна здатність спиртів відносно галогеноводневих кислот спадає в ряду: *бензильовий спирт* > *аліловий спирт* > *третинні* > *вторинні* > *первинні*. З первинними спиртами реакція перебігає, як правило, за механізмом S_N2 , із третинними — за S_N1 . Вторинні спирти реагують як за механізмом S_N1 , так і за S_N2 . Нижче наведені схеми взаємодії спиртів із бромідною кислотою за механізмами S_N2 і S_N1 .

Механізм S_N2 :



Механізм S_N1 :



Взаємодія з галогенідами фосфору і галогенангідрідами неорганічних кислот. При дії на спирти галогенідів фосфору PCl_3 , PBr_3 , PCl_5 , тіонілхлориду SOCl_2 утворюються галогеналкани:

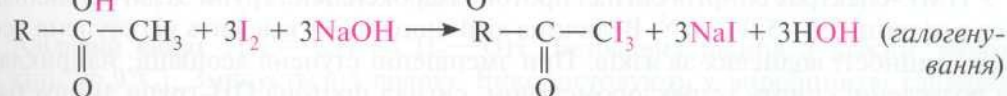
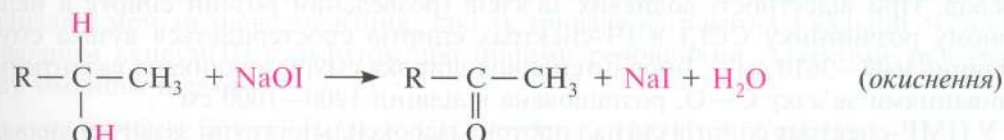


Реакція з тіонілхлоридом відбувається за механізмом внутрішньомолекулярного нуклеофільного заміщення S_N1 , який включає стадію утворення естеру:



каса, третинні спирти виявляються майже одразу, вторинні — приблизно за 5 хв, а первинні спирти при кімнатній температурі практично не реагують.

Спирти, що мають у молекулі фрагмент $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{—C—CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$, дають позитивну *йодоформну пробу*. Вона полягає в обробці спирту йодом і натрій гідроксидом або натрій гіпйодитом NaOI:



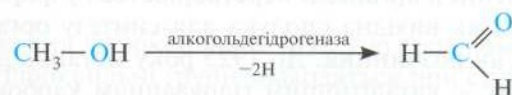
Унаслідок реакції утворюється жовтий осад йодоформу CHI_3 , що має характерний запах. Йодоформна проба не строго специфічна реакція на спирти. Позитивну йодоформну пробу також дають ацетальдегід, метилкетони (див. с. 386), β -дикетони, оксими, вінілові етери тощо.



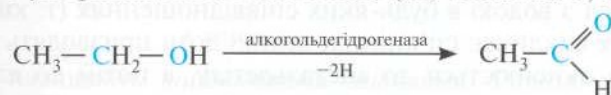
Незвичайний антидот

Метиловий і етиловий спирти практично неможливо відрізнити за запахом. Уживання метилового спирту всередину може спричинити безповоротну втрату зору, дихальну недостатність, судоми і смерть. Антидотом, який видається, на перший погляд, дивним, є *етиловий спирт*.

Як відомо, метаболізм спиртів відбувається переважно в печінці. Фермент алкогольдегідрогеназа каталізує перетворення спиртів у відповідні альдегіди. При отруєнні метанолом в організмі утворюється формальдегід, що, реагуючи з білками, і викликає вищезгадані симптоми.



Сам метанол безпечний, але вживання його всередину може стати фатальним! Необхідно якнайшвидше ввести внутрішньовенно потерпілому етанол для того, щоб він успішніше конкурував за фермент алкогольдегідрогеназу. Спорідненість алкогольдегідрогенази з етанолом порівняно з метанолом у 25 разів вища! Необхідно задіяти фермент у реакцію окиснення етанолу з утворенням менш токсичного (але токсичного!) ацетальдегіду.



Це дає організму час вивести метанол без його окиснення в потенційно смертельно небезпечний формальдегід.

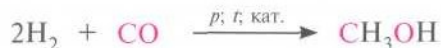
Фізичні методи. Спирти, у молекулі яких відсутні хромофори, не поглинають ультрафіолетове світло з довжиною хвилі більше 200 нм. Електронні спектри ненасичених і ароматичних спиртів характеризуються поглинанням за рахунок вуглеводневого радикала. Тому для аналізу спиртів електронна спектроскопія використовується дуже рідко.

В інфрачервоних спектрах найбільш характерна інтенсивна широка смуга в ділянці $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, обумовлена валентними коливаннями групи О—Н. Розширення цієї смуги відбувається внаслідок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків. При відсутності водневих зв'язків (розведений розчин спирту в неполярному розчиннику CCl_4) в ІЧ-спектрах спиртів спостерігається вузька смуга в ділянці $3640\text{--}3610\text{ см}^{-1}$. Інша інтенсивна широка смуга, викликана валентними коливаннями зв'язку С—О, розташована в ділянці $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$.

У ПМР-спектрах спиртів сигнал протона гідроксильної групи зазвичай виявляється в ділянці $2,0\text{--}5,0\text{ млн}^{-1}$. Величина хімічного зсуву залежить від ступеня асоціації і міцності водневих зв'язків. При зменшенні ступеня асоціації, наприклад, при розведенні спирту тетрачлорометаном, сигнал протона ОН-групи зміщується в більш сильне поле. Відповідно до цього розміщення сигналу гідроксильної групи сильно залежить від температури, концентрації і природи розчинника. Якщо в ІЧ-спектрах спостерігаються смуги, зумовлені як коливаннями водневозв'язаних, так і вільних гідроксильних груп, то в ПМР-спектрах спиртів спостерігається лише один сигнал. Це пов'язано з тим, що для реєстрації ПМР-спектра необхідно більше часу, ніж для ІЧ-спектра. Тому фіксується лише один усереднений сигнал протонів ОН-групи. При знятті ПМР-спектрів у диметилсульфоксиді обмін протонами сповільнюється за рахунок виникнення сильних водневих зв'язків між розчинником і спиртом. Це дозволяє спостерігати розщеплення сигналу гідроксильного протона за рахунок спин-спінової взаємодії із сусідніми протонами і, таким чином, за мультиплетністю сигналу встановлювати належність до первинних (триплет), вторинних (дублет) або третинних (синглет) спиртів.

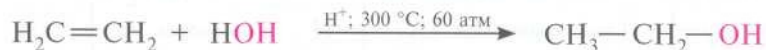
22.1.7. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Метанол CH_3OH . Безбарвна горюча рідина із запахом, що нагадує запах етилового спирту, змішується з водою в будь-яких співвідношеннях (т. кип. $64,7^\circ\text{C}$). Отруйний, смертельна доза всередину — 25 г, менші кількості (~10 г) призводять до сліпоті. При окисненні в організмі перетворюється у формальдегід і мурашину кислоту. Має значення як вихідна сполука для синтезу органічних речовин, використовується також як розчинник. До 1925 року метанол добували сухою перегонкою деревини, нині — каталітичним гідруванням карбон(II) оксиду. Реакція проходить при температурі 400°C , тиску $250\text{--}400\text{ атм}$:



Етанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Безбарвна горюча рідина, пекуча на смак, з характерним запахом, змішується з водою в будь-яких співвідношеннях (т. кип. $78,3^\circ\text{C}$). У невеликих кількостях викликає сп'яніння, великі дози призводять до наркотичного стану. В організмі окиснюється до ацетальдегіду, а потім до карбон(IV) оксиду і води. Широко використовується як сировина і розчинник в органічній синтезі, у фармації і медицині (виготовлення настоек, екстрактів, розчинів), як знезаражуючий засіб, для консервації різних анатомічних препаратів, як пальне і багато

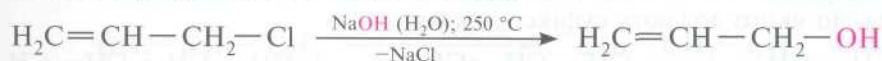
чого іншого. Входить до складу алкогольних напоїв. Для виробництва етанолу з найдавніших часів широко використовується ферментативний гідроліз вуглеводів. Нині етанол одержують також гідратацією етилену:



З водою етанол утворює азеотропну суміш (т. кип. $78,15^\circ\text{C}$) зі вмістом $95,572\%$ спирту. Спирт-ректифікат, який виробляється в промисловості, містить близько $96,6\%$ етанолу. Для одержання безводного (абсолютного) етанолу застосовують спеціальні методи зневоднювання, такі як тривале нагрівання з кальцій оксидом, безводним купрум(II) сульфатом або іншими речовинами, здатними зв'язувати воду хімічним шляхом:

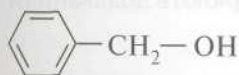


Аліловий спирт $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$. Безбарвна рідина з різким запахом (т. кип. $96,9^\circ\text{C}$). Змішується з водою. Використовують у виробництві гліцерину. У промисловості добувають з 3-хлоропропену:



Пропаргіловий спирт $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$. Безбарвна рідина зі слабким запахом герані (т. кип. моногідрату $113,6^\circ\text{C}$). З водою змішується в будь-яких співвідношеннях. Утворює азеотропну суміш, яка кипить при 97°C і містить 45% пропаргілового спирту. Добувають з ацетилену і формальдегіду. Використовують в органічному синтезі.

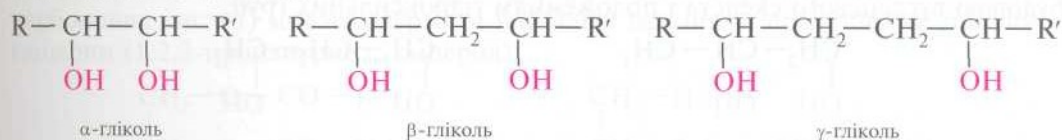
Бензиловий спирт. Безбарвна рідина, погано розчинна у воді, розчинна в органічних розчинниках (т. пл. 15°C , т. кип. 205°C). Міститься в ефірних оліях і бальзамах. Належить до пахучих речовин і використовується в парфумерії як фіксатор запаху, а також як розчинник для барвників, чорнильних паст, казеїну, восків і т. ін.



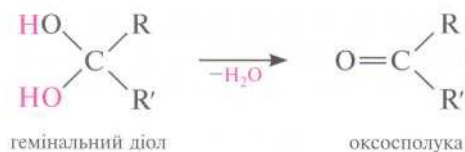
22.2. ДВОХ-, ТРЬОХ- І ПОЛІАТОМНІ СПИРТИ

Двохатомні спирти (містять дві гідроксильні групи) називають **діолами**, або **гліколями**.

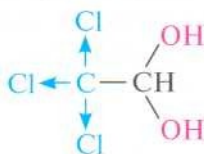
Залежно від положення гідроксильних груп у вуглецевому ланцюзі гліколі поділяють на α -гліколі (гідроксильні групи знаходяться при сусідніх атомах Карбону, тобто в положенні 1, 2); β -гліколі (ОН-групи в положенні 1, 3); γ -гліколі (ОН-групи в положенні 1, 4) і т. д.:



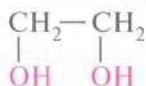
α -Гліколі ще називають *віцинальними гліколями*. Гліколі з гідроксильними групами при одному атомі Карбону (*гемінальні гліколі*) — дуже нестійкі сполуки. У момент утворення вони відщеплюють молекулу води і перетворюються в альдегід або кетон:



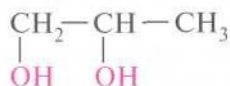
Такі діоли можуть існувати тільки за наявності в молекулі сильних електроноакцепторних замісників. Так, хлоральгідрат є стійкою сполукою



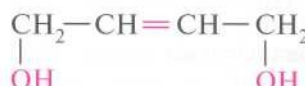
За *систематичною номенклатурою IUPAC* назви гліколів утворюють від назви відповідного вуглеводню, додаючи суфікс **-діол** і цифрові локанти, які вказують на положення гідроксильних груп у вуглецевому ланцюзі. За *радикало-функціональною номенклатурою* назви α -гліколів утворюють від назви відповідного двовалентного радикала, до якого додають суфікс **-гліколь**:



1,2-етандіол;
етиленгліколь



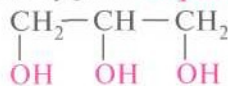
1,2-пропандіол;
пропіленгліколь



2-бутен-1,4-діол

Трьохатомні спирти (містять три гідроксильні групи) називають **триолами**, або **гліцеринами**.

За *замісною номенклатурою* назви трьохатомних спиртів утворюють додаванням до назви відповідного вуглеводню суфікса **-триол**:

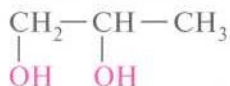


1,2,3-пропантриол;
гліцерин;
гліцерол¹

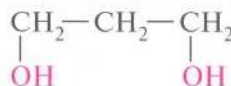
Багатоатомні спирти містять більше трьох гідроксильних груп і їх називають **поліолами**.

Так, чотирьохатомні спирти мають загальну назву «**еритрити**», п'ятиатомні — «**пентити**», шестиатомні — «**гексити**» і т. д.

Структурна ізомерія двох-, трьох- і поліатомних спиртів зумовлена різною будовою вуглецевого скелета і положенням гідроксильних груп:



1,2-пропандіол

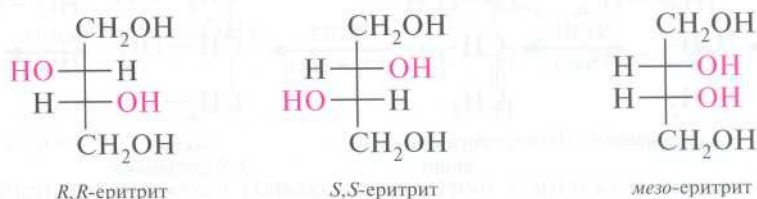


1,3-пропандіол

Для поліатомних спиртів характерна *оптична ізомерія*, зумовлена появою в їх структурі асиметричних атомів Карбону. Так, еритрит (бутантетраол) містить

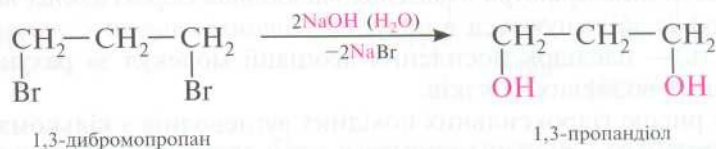
¹ За пропозицією УНКАУТФРН (див. с. 26)

у своєму складі два асиметричних атоми Карбону й існує у вигляді трьох просторових ізомерів (див. с. 73):



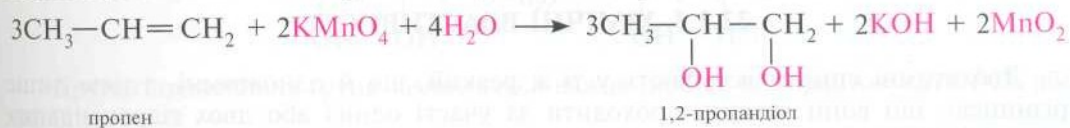
22.2.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ ДВОХ-, ТРЬОХ- І ПОЛІАТОМНИХ СПИРТІВ

Гідроксильні похідні вуглеводнів з кількома гідроксильними групами можна добути тими ж способами, що й одноатомні спирти, використовуючи як вихідні речовини поліфункціональні похідні (див. розд. 22.1.3.). Так, гідролізом дигалогенопохідних вуглеводнів, які містять атоми галогенів при різних атомах Карбону, добувають гліколі:

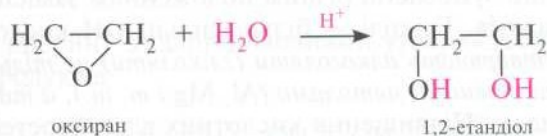


Крім того, існує низка *специфічних способів добування*.

Окиснення (гідроксилювання) алкенів. Цю реакцію проводять, діючи на алкени водним розчином калій перманганату на холоді (*реакція Вагнера*):

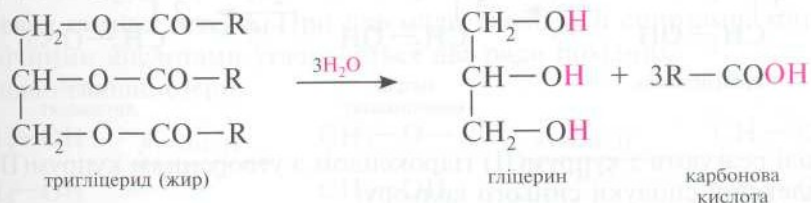


Гідратація оксиранів. Оксиран і його похідні приєднують молекулу води, утворюючи α -гліколі. Реакція відбувається в кислому середовищі і супроводжується розкриттям циклу:

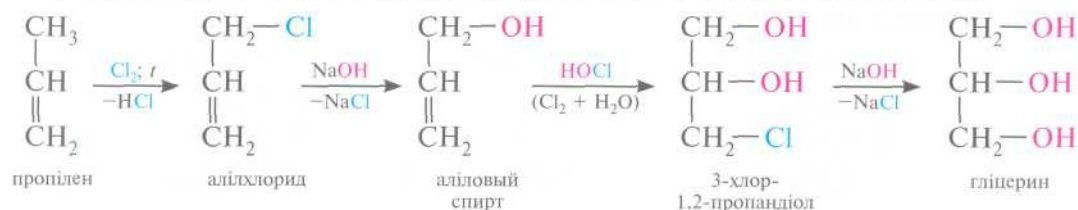


Цей спосіб застосовується в промисловості для виробництва етиленгліколю.

Кислотним або лужним *гідролізом жирів* (естерів гліцерину і вищих гомологів карбонових кислот) можна одержати найбільш важливий представник триолів — гліцерин (1,2,3-пропантриол, гліцерол):



У промисловості синтез гліцерину здійснюють із пропілену за схемою:



22.2.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

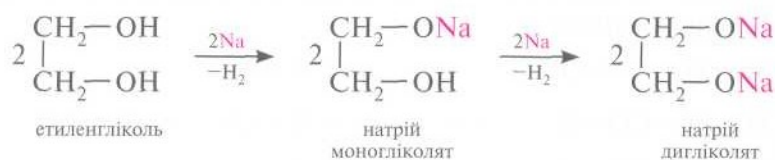
Нижчі члени гомологічного ряду діолів — це в'язкі рідини, вищі — кристалічні речовини. Рідкі гліколі мають більшу густину і більш високі температури плавлення та кипіння, ніж одноатомні спирти; добре розчиняються у воді. Трьохатомні спирти — в'язкі рідини або тверді речовини, що важко кристалізуються. *В'язкість, розчинність у воді, температури плавлення та кипіння гідроксильних похідних аліфатичних вуглеводнів збільшуються в ряду: одноатомні спирти < гліколі < гліцерини.* Така залежність — наслідок посилення асоціації молекул за рахунок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків.

Відмінною рисою гідроксильних похідних вуглеводнів з кількома ОН-групами є їх солодкуватий смак, який підсилюється, як правило, зі збільшенням кількості гідроксильних груп у молекулі.

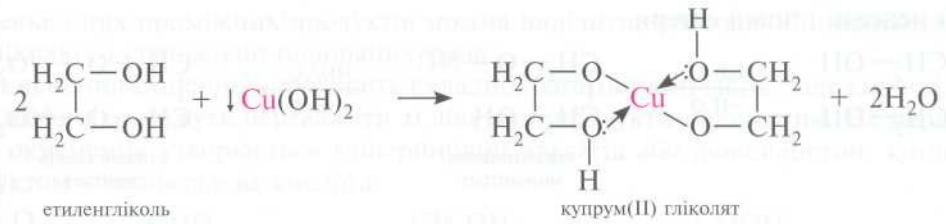
22.2.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Двохатомні спирти вступають у ті ж реакції, що й одноатомні, з тією лише різницею, що вони можуть проходити за участі однієї або двох гідроксильних груп. Ще більший вихід різноманітних продуктів можливий для реакцій за участі трьох- і поліатомних спиртів. Гліцерин утворює три ряди похідних: моно-, ди- і тризаміщені продукти. При цьому для моно- і дизаміщених похідних можливі структурні ізомери, що зумовлено різним положенням замісників.

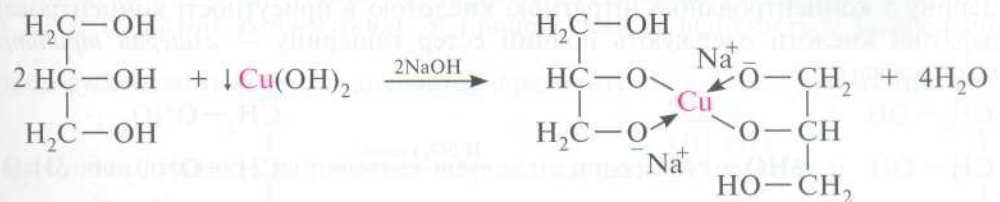
Утворення алкоголятів. Гліколі — більш сильні ОН-кислоти, ніж одноатомні спирти, тому вони утворюють алкоголяти (гліколяти) не тільки з лужними металами, але і з іншими активними металами (Al, Mg і т. ін.), а також з лугами і гідроксидами важких металів. Підвищення кислотних властивостей гліколів пов'язане з електроноакцепторним впливом однієї гідроксильної групи на іншу (–I-ефект). При взаємодії з активними металами безводні гліколі утворюють неповні і повні гліколяти:



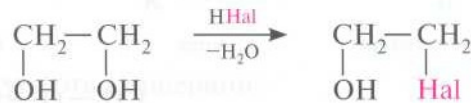
α -Гліколі реагують з купрум(II) гідроксидом з утворенням купрум(II) гліколяту — комплексної сполуки синього кольору:



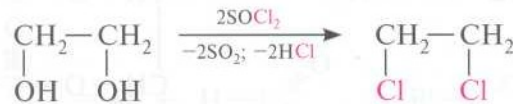
Зі збільшенням кількості гідроксильних груп у молекулі кислотні властивості сполуки посилюються. Так, гліцерин порівняно з етиленгліколем має більш виражені кислотні властивості. У водному розчині лугу гліцерин легко утворює моногліцерати $[\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{ONa})-\text{CH}_2\text{OH}]$. При взаємодії з купрум(II) гідроксидом гліцерин утворює купрум(II) гліцерат (розчин синього кольору). Висока розчинність гліцератів у воді пояснюється їх комплексною будовою:



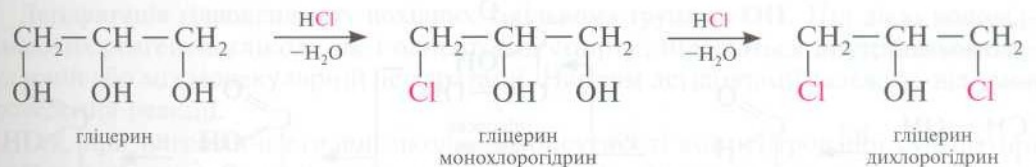
Взаємодія з галогеноводнями. При взаємодії гліколів з галогеноводнями (HCl або HBr) утворюються хлоро- або бромогідрини:



Друга гідроксильна група заміщується важче (краще використовувати PCl_5 або SOCl_2):

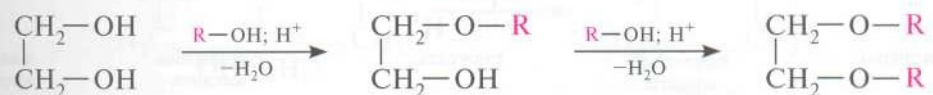


При взаємодії гліцерину з галогеноводнями утворюється суміш моно- і дигалогенозаміщених продуктів:

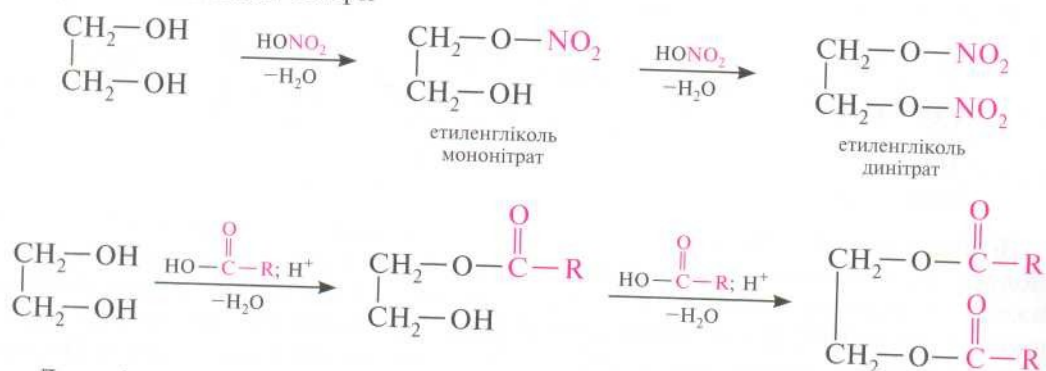


Утворення етерів і естерів. При взаємодії гліколів зі спиртами, мінеральними або органічними кислотами утворюються два ряди похідних:

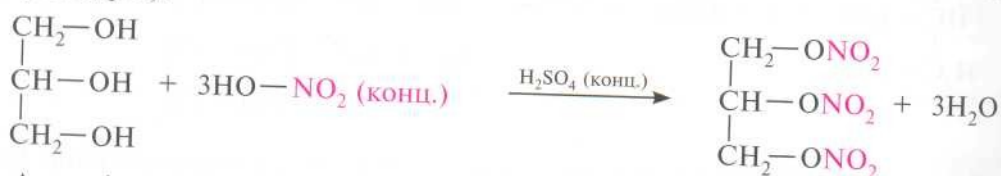
а) неповні і повні етери



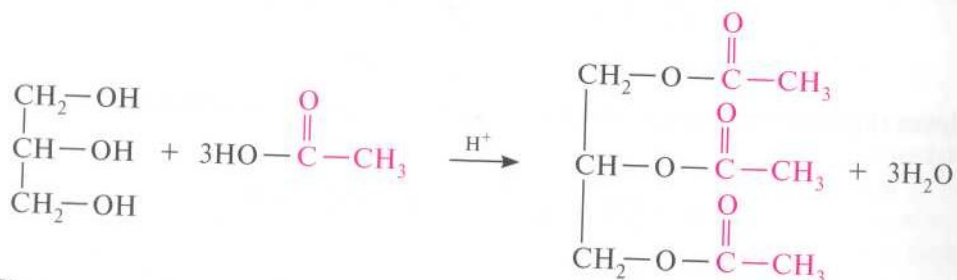
б) неповні і повні естери



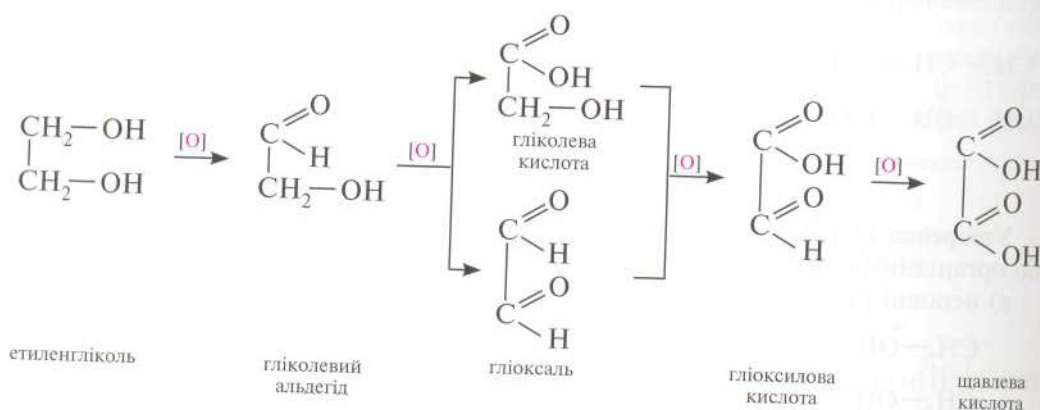
Для гліцерину в цьому випадку утворюються три ряди похідних. При взаємодії гліцерину з концентрованою нітратною кислотою в присутності концентрованої сульфатної кислоти одержують повний естер гліцерину — *гліцерин тринітрат* (нітрогліцерин):



Аналогічно за жорстких умов утворюється повний естер гліцерину — *гліцерил-триацетат*:



Окиснення двух-, трьох- і поліатомних спиртів. При окисненні гліколів утворюється суміш продуктів окиснення:



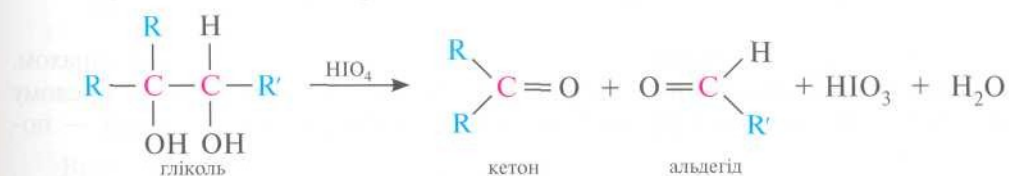
Деякі з цих проміжних продуктів можна виділити, проводячи окиснення етиленгліколю за спеціально підібраних умов.

Окиснення гліцерину проходить складно, багатоступінчато. Залежно від природи окисника можуть переважати ті або інші продукти окиснення. На першому етапі окиснення утворюється гліцериновий альдегід або діоксиацетон, кінцевим продуктом є мезоксалева кислота:



Специфічною реакцією окиснення 1,2-діолів є їх взаємодія з періодатною кислотою HIO_4 (глікольне розщеплення). У процесі реакції відбувається розщеплення

вуглець-вуглецевого зв'язку в діольному фрагменті $\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{—}$, при якому залежно від будови гліколю утворюються відповідні альдегіди і кетони:

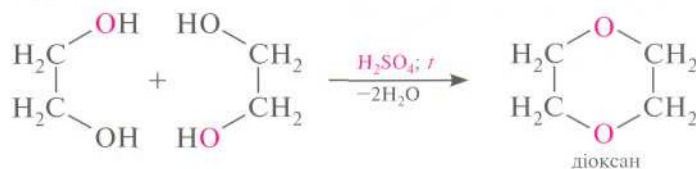


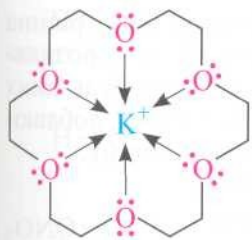
У цю ж реакцію вступають і гліцерини:



Дегідратація гідроксильних похідних з кількома групами OH. Під дією водовіднімаючих реагентів гліколі, як і одноатомні спирти, піддаються внутрішньомолекулярній або міжмолекулярній дегідратації. Напрямок дегідратації залежить від умов проведення реакції.

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



комплекс
[K(18-краун-6)]⁺

Важливою властивістю краун-етерів є здатність утворювати стійкі ліпофільні комплекси з катіонами лужних і лужноземельних металів. Вони використовуються для поліпшення розчинності неорганічних солей в органічних розчинниках, як міжфазні каталізатори, екстрагенти, як лікарські препарати, антидоти, пестициди і т. д.

При поліконденсації етиленгліколю з терефталевою кислотою утворюється поліестер — поліетилентерефталат, який використовують для виготовлення синтетичного волокна — лавсану:



22.2.4. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ДІОЛІВ І ТРИОЛІВ

Виявити гідроксильні групи в діолах і триолах можна за утворенням забарвленого в синій колір розчину комплексної солі Купруму(II) (див. с. 335).

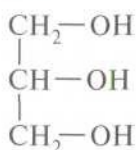
Для виявлення гліцерину можна використовувати реакцію дегідратації з утворенням акролеїну — речовини з різким подразнюючим запахом (див. с. 338).

Для ідентифікації α -гліколей використовують реакцію окиснення з періодатною кислотою HIO_4 (глікольне розщеплення) (див. с. 337). При окисненні відбувається розрив хімічного зв'язку між атомами Карбону, зв'язаними з групами —OH , і утворюються відповідні карбонільні сполуки, за якими можна встановити місце розміщення діольного фрагмента молекули:



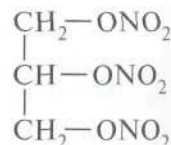
22.2.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Етиленгліколь (1,2-етандіол) $\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$. Безбарвна в'язка рідина (т. кип. $197,6^\circ\text{C}$, т. пл. $-11,5^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,113$). Гігроскопічний, змішується з водою і етанолом. Сильно знижує температуру замерзання води, тому використовується для приготування антифризу. Дуже токсичний. Широко застосовується для одержання синтетичних волокон.



Гліцерин (1,2,3-пропантриол). Безбарвна сиропоподібна рідина без запаху, із солодким смаком (т. пл. 18°C, т. кип. 290°C з розкладанням). Гігроскопічний, змішується з водою та етанолом у будь-яких співвідношеннях. Використовують як основу для мазей і паст, добавки до мил, у великих кількостях — для добування нітрогліцерину.

Нітрогліцерин (гліцерин тринітрат). Важка масляниста рідина із солодкуватим пекучим смаком, при нагріванні або ударі вибухає. Використовується для виготовлення динаміту. У вигляді розведених спиртових розчинів нітрогліцерин справляє судинорозширювальну дію і застосовується в медицині при стенокардії. Випускається також у таблетках зі вмістом 0,0005 г речовини.



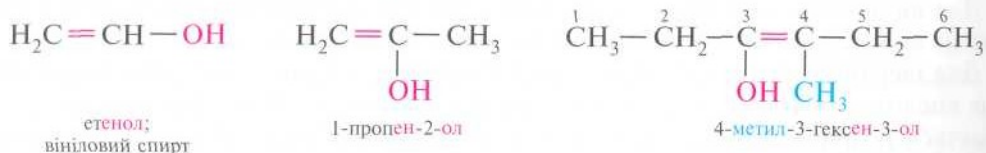
22.3. ЕНОЛИ

Гідроксильні похідні вуглеводнів, що містять гідроксильну групу при подвійному вуглець-вуглецевому зв'язку, називають енолами.

У назвах енолів суфікс **-ен** позначає >C=C< подвійний зв'язок, а **-ол** — гідроксильну групу.

Формально еноли можна віднести до ненасичених спиртів, в яких ОН-група зв'язана з атомом Карбону в sp^2 -гібридизації. Проте за своїми властивостями ці гідроксипохідні вуглеводнів настільки відрізняються від ненасичених спиртів з ОН-групою при sp^3 -гібридизованому атомі Карбону, що їх доцільно розглянути окремо.

Назви енолів за *систематичною номенклатурою IUPAC* утворюють з назви алкєну, до якого додають суфікс **-ол**:



Розглянемо дві ізомерні ненасичені гідроксильні похідні вуглеводню:



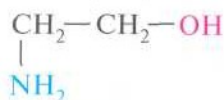
Ці два ізомери дуже суттєво відрізняються за своїми фізичними і хімічними властивостями. Перша речовина належить до *енолів* (гідроксильна група при подвійному вуглець-вуглецевому зв'язку), а друга — до *ненасичених спиртів* (*алкєнолів*) (гідроксильна група знаходиться при атомі Карбону в sp^3 -гібридизації).

Еноли, на відміну від ненасичених спиртів, нестійкі сполуки. Спроби одержати сполуки з енольною структурою >C=C-OH приводять до сполук, які містять карбонільну групу >C=O .

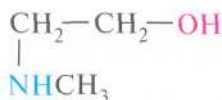


Ріхард Август Карл Еміль
ЕРЛЕНМЕЙЄР
(1825—1909)

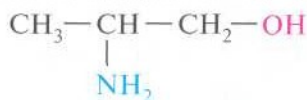
Німецький хімік-органік. Учень Ю. Лібіха. Основні наукові дослідження присвячені структурній органічній хімії. Після невдалих спроб хіміків одержати метиленгліколь і його аналоги, що містять дві гідроксильні групи при одному атомі Карбону, сформулював (1864) правило, що заперечує існування таких сполук. Висунув і обґрунтував (1864) ідею про подвійний вуглець-вуглецевий зв'язок. Уперше запропонував (1865) загальноприйнятті формули етилену та ацетилену. Запропонував (1866) правильну формулу нафталену. Синтезував (1833) тирозин, маніт, дульцит, лейцин, ізосерин. Увів у практику конічну колбу (1859). Один з перших іноземних учених — прихильників і послідовників теорії хімічної будови О. М. Бутлерова.



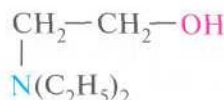
2-аміноетанол;
β-аміноетиловий спирт



2-N-метиламіноетанол



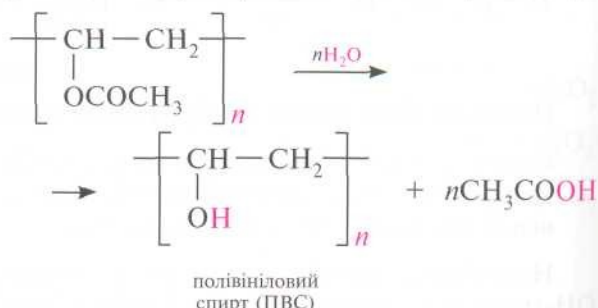
2-аміно-1-пропанол;
β-амінопропіловий спирт



2-N,N-діетиламіноетанол

Якщо молекула аміноспирту містить у своєму складі дві або три гідроксиалькільні групи, зв'язані через атом Нітрогену, у цьому випадку за основу береться назва аміну:

При гідролізі ПВА добувають полівініловий спирт (ПВС), який є білою аморфною речовиною, що не розчиняється в органічних розчинниках, але розчиняється в гарячій воді:

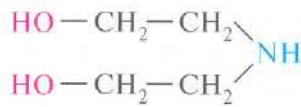
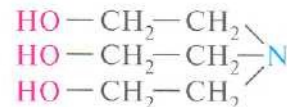


Полівініловий спирт використовують у виробництві штучних волокон, лікарських засобів, зокрема при виготовленні хірургічних ниток, які саморозсмоктуються, крово- і плазмозамінників.

22.4. АМІНОСПИРТИ

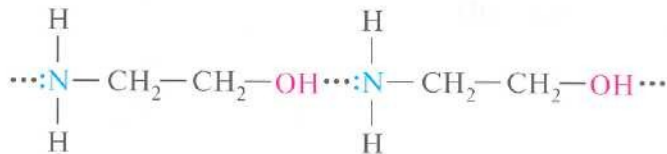
Аміноспиртами називають похідні вуглеводнів, які містять аміногрупу (N-алкіл- або N,N-діалкіламіногрупу) та спиртовий гідроксил.

Стійкими є аміноспирти, в яких аміногрупа і спиртовий гідроксил розміщені при різних атомах Карбону. Для назви аміноспиртів частіше застосовують *замісникову номенклатуру*, за якою їх називають як похідні спиртів, що містять як замісник аміногрупу. Положення аміногрупи вказують цифрами або літерами грецького алфавіту:

ди(β-оксипетил)амін;
ди(2-гідроксипетил)амінтри(β-оксипетил)амін;
три(2-гідроксипетил)амін

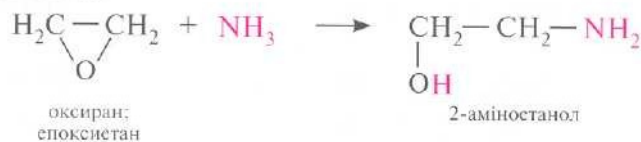
Ізомерія спиртів зумовлена тими ж причинами, що і в дизамічених вуглеводнів.

Аміноспирти — це асоційовані сполуки, в яких міжмолекулярні водневі зв'язки утворені за участі аміногруп та спиртових гідроксилів:

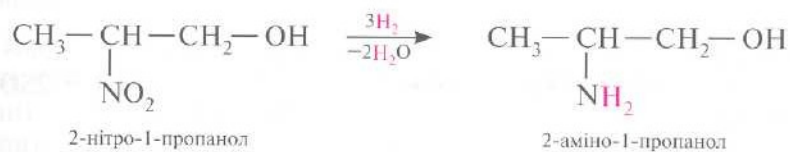


22.4.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Взаємодія 1,2-епоксидів з амоніаком або амінами. Одним з найпоширеніших способів добування аміноспиртів є реакція розкриття 1,2-епоксидного циклу амоніаком або амінами:



Відновлення нітроспиртів. При відновленні відповідних нітроспиртів утворюються аміноспирти:



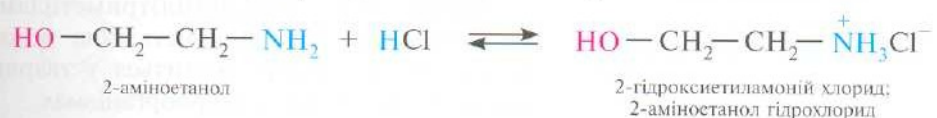
Взаємодія галогеновмісних спиртів з амоніаком або амінами:



22.4.2. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

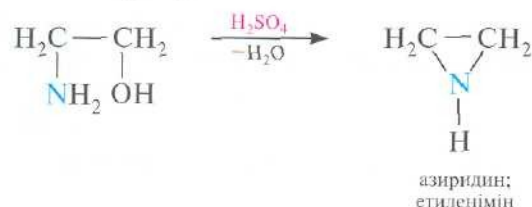
Аміноспирти належать до біфункціональних сполук, що виявляють властивості спиртів (див. розд. 22.1.5) та амінів (див. розд. 20.2.3).

Як основи аміноспирти утворюють солі з мінеральними кислотами:

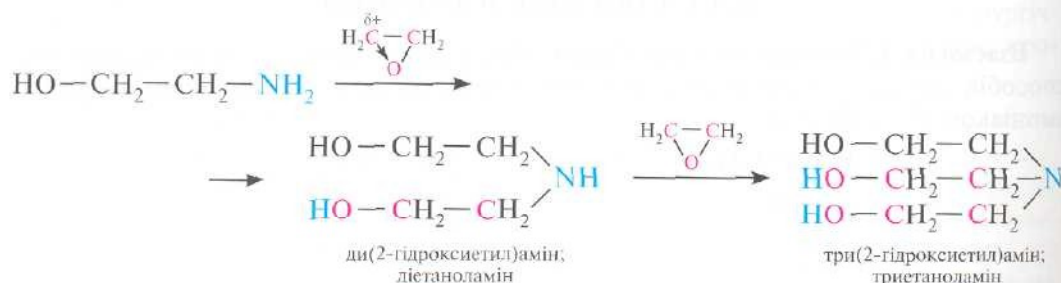


Наявність гідроксильної групи, що виявляє електроноакцепторні властивості, приводить до деякого зниження основності аміноспиртів. Зі збільшенням кількості метиленових груп між спиртовим гідроксилем і аміногрупою такий вплив слабшає.

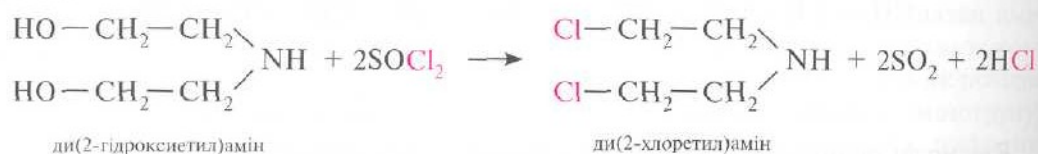
Аміноспирти, що містять аміногрупу і спиртовий гідроксил при сусідніх атомах Карбону, при нагріванні із сульфатною кислотою відщеплюють молекулу води, утворюючи гетероциклічні структури:



Виявляючи нуклеофільні властивості, аміноспирти взаємодіють з 1,2-епоксидами з утворенням відповідних ди- і тризаміщених похідних:



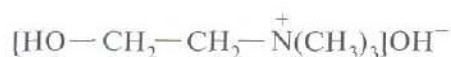
При обробці аміноспиртів тіонілхлоридом SOCl_2 утворюються галогеновмісні аміни:



При взаємодії три(2-гідроксиетил)аміну з тіонілхлоридом утворюється три(2-хлоретил)амін (азотистий іприт) $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ -сполука, що має шкірно-наривну дію, — бойова отруйна речовина.

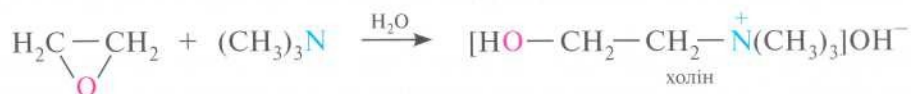
22.4.3. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Коламін (2-аміноетанол) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. В'язка гігроскопічна рідина (т. кип. 171°C), добре розчинна у воді. Водний розчин коламіну має сильнолужну реакцію. Коламін входить до складу складних ліпідів (див. розд. 37.2.2). Утворюється при розщепленні фосфатидів.



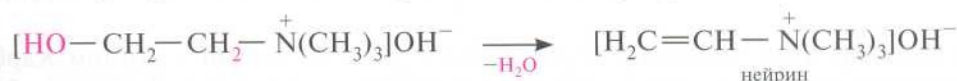
Холін [2-(гідроксиетил)триметиламоній гідроксид]. Безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 180°C). Холін міститься у тваринних тканинах, рослинах і мікроорганізмах.

Синтетично холін можна добути дією триметиламіну на оксиран у присутності води:



Холін необхідний для життєдіяльності людей і тварин. Нестача холіну може викликати жирове переродження печінки та її цироз. Він належить до вітамінів групи В, бере участь у побудові клітинних мембран, транспортуванні жирів і метаболізмі білків та вуглеводів. З продуктів харчування найбагатші холіном м'ясо, риба, яєчний жовток тощо.

У процесі гниття або при кип'ятінні з баритовою водою холін піддається дегідратації з утворенням токсичної речовини — нейрину:



О-Ацильна похідна холіну — *ацетилхолін* — є медіатором і бере участь у передачі нервових імпульсів.



22.5. ФЕНОЛИ. ОДНОАТОМНІ ФЕНОЛИ

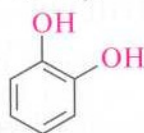
Фенолами (аренолами) називають похідні ароматичних вуглеводнів, що містять одну або кілька гідроксильних груп, безпосередньо зв'язаних з атомами Карбону ароматичного циклу.

Назва класу походить від найпростішого представника — фенолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

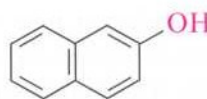
Феноли класифікують залежно від кількості гідроксильних груп — *одноатомні* (ареноли), *двохатомні* (арендіоли), *трьох-* і *поліатомні феноли* (арентриоли, аренполіоли), а також за кількістю ароматичних ядер — *власне феноли*, *нафтоли*, *антроли* тощо (див. гл. 15).



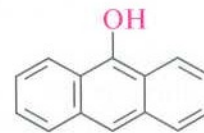
аренол



арендіол

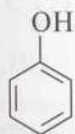


нафтол

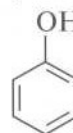


антрол

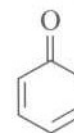
Феноли, як і еноли, мають гідроксильну групу при sp^2 -гібридизованому атомі Карбону. Однак, якщо еноли нестійкі і майже повністю ізомеруються в карбонільні сполуки, то феноли — стійкі сполуки та існують винятково в енольній формі:



фенол



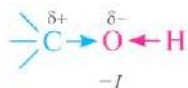
енольна форма



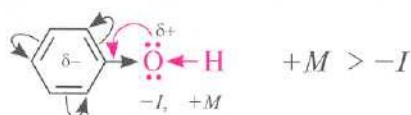
кетонна форма

Велика стабільність енольної форми зумовлюється ароматичною будовою вуглеводневого радикала та високим ступенем кон'югації ОН-групи з бензеновим ядром.

Феноли суттєво відрізняються за своїми фізичними та хімічними властивостями і від спиртів. Головна причина цих відмінностей — різний характер електронних взаємодій гідроксильної групи з вуглеводневим радикалом. У спиртах гідроксильна група зв'язана з атомом Карбону в sp^3 -гібридизації. За рахунок $-I$ -ефекту гідроксильної групи відбувається зміщення електронної густини по σ -зв'язку та утворення на атомі Оксигену часткового негативного заряду δ^- , а на атомі Карбону — часткового позитивного заряду δ^+ .



У фенолах атом Оксигену гідроксильної групи зв'язаний з атомом Карбону ароматичної системи і тому поряд з негативним індуктивним ефектом ($-I$) має місце і позитивний мезомерний ефект ($+M$). Унаслідок мезомерного ефекту відбувається зміщення неподіленої пари електронів атома Оксигену до бензенового кільця, і на атомі Оксигену виникає частковий позитивний заряд. Такий же за величиною негативний заряд переходить на ароматичне ядро.

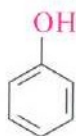


Через те що для гідроксильної групи мезомерний ефект за силою перевершує індуктивний ($+M > -I$), то сумарний частковий заряд на атомі Оксигену *фенольного гідроксилу* позитивний, тоді як атом Оксигену спиртового гідроксилу має частковий негативний заряд.

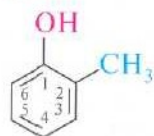
Друга низка відмінностей пов'язана з різною реакційною здатністю вуглеводневих радикалів. Ці відмінності підпорядковуються закономірностям, які характерні і для інших функціональних похідних вуглеводнів аліфатичного та ароматичного рядів.

22.5.1.НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

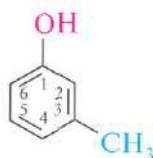
За *замісничовою номенклатурою IUPAC* назви фенолів утворюють від назв відповідних аренів з додаванням префікса *гідрокси-*. Для багатьох фенолів використовують тривіальні назви. Як основу назв гомологів фенолу найчастіше використовують слово «*фенол*»:



фенол;
гідроксибензен;
карболова кислота



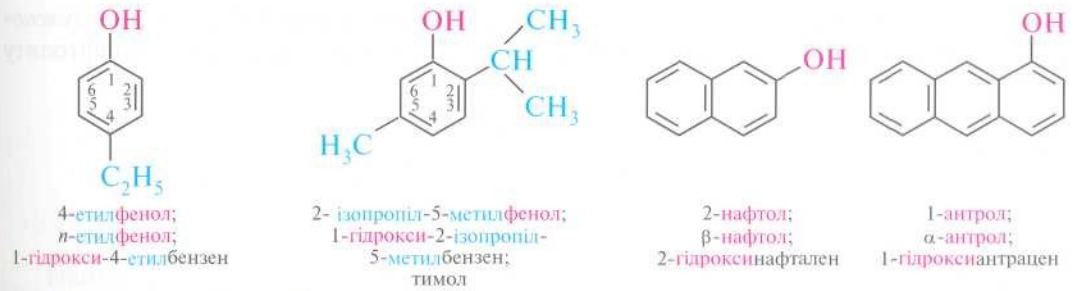
2-метилфенол;
o-метилфенол;
1-гідрокси-2-метилбензен;
o-крезол



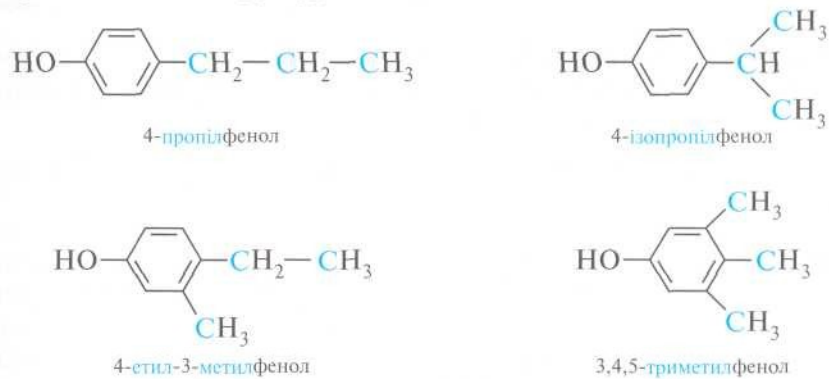
3-метилфенол;
m-метилфенол;
1-гідрокси-3-метилбензен;
m-крезол



4-метилфенол;
p-метилфенол;
1-гідрокси-4-метилбензен;
p-крезол



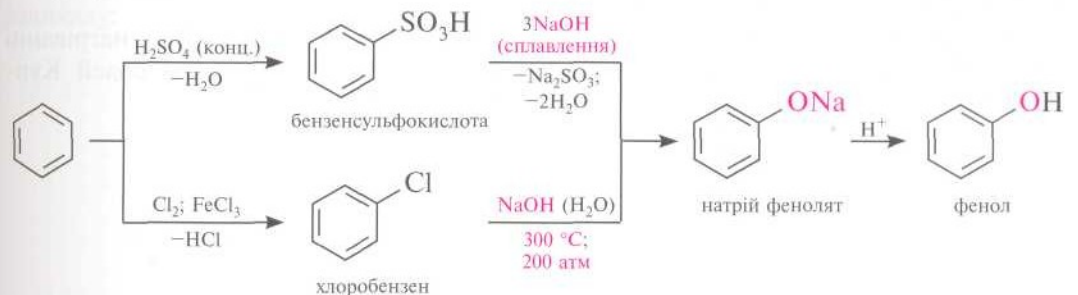
Структурна ізомерія фенолів зумовлена ізомерією положення замісників, як це має місце у випадку трьох ізомерних крезолів. Проте можливий і інший варіант, коли ізомерія викликана структурними змінами замісників:



22.5.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

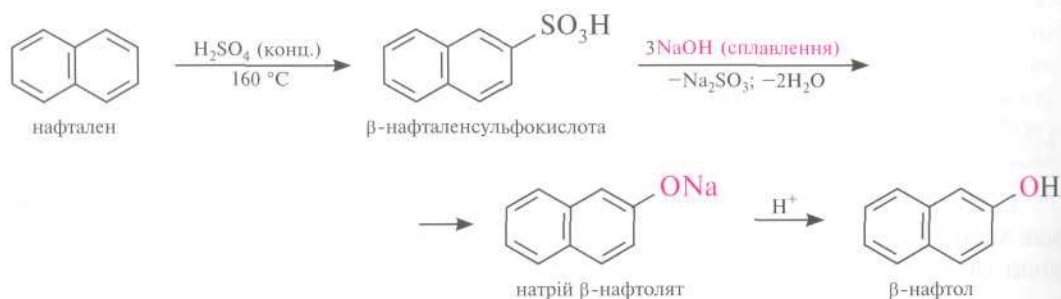
Природні джерела. Природним джерелом фенолів є кам'яновугільна смола, з якої 1834 року Фрідліб Фердинанд Рунге вперше і добув фенол та назвав його карболовою кислотою. З кам'яновугільної смоли також виділяють крезоли. Крім того, фенол і крезоли утворюються при крекінгу нафти. Однак найчастіше фенол добувають *синтетичними методами*.

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

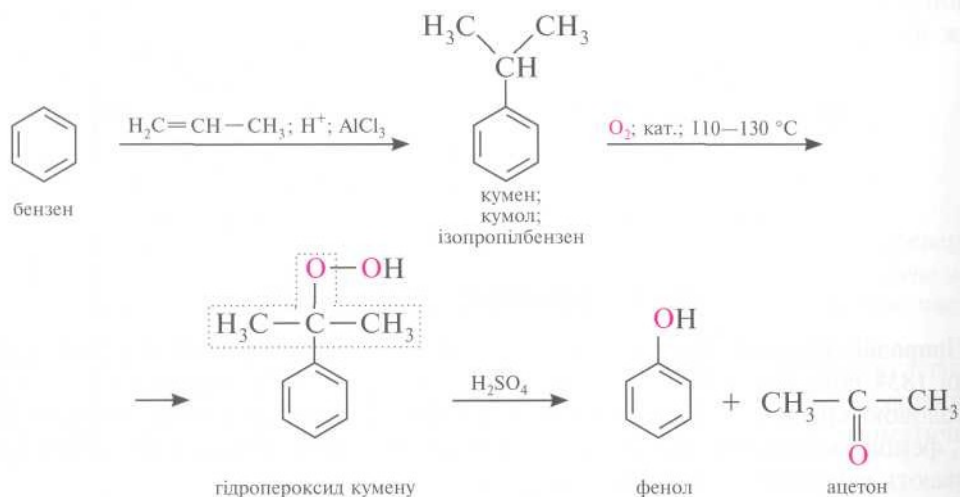


Ці реакції використовують для добування й інших аренолів. У синтезі β-нафтолу спочатку сульфують нафтаден концентрованою сульфатною кислотою, а потім

отриману β -нафталенсульфоокислоту сплавляють з лугом при 300°C (реакція лужного плавлення, див. с. 511). У результаті подальшого підкислення натрій β -нафтолят виділяють β -нафтол:

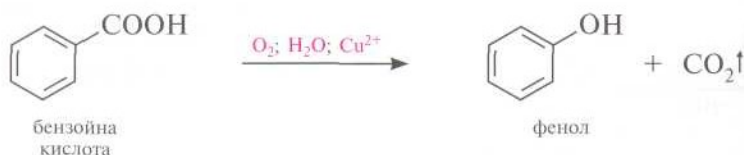


Кумольний спосіб добування фенолу. Цей спосіб одержання фенолу ґрунтується на окисненні кумену (кумолу). Як вихідні продукти використовують бензен і пропілен:

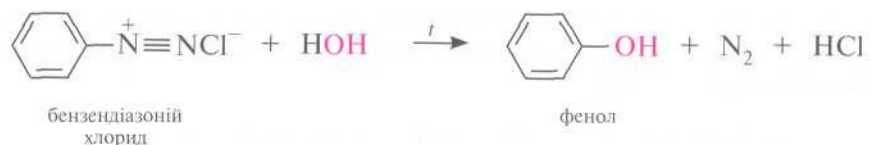


Окиснення кумену — економічно вигідний метод, тому що дозволяє добути нарівні з фенолом й інший важливий продукт — ацетон (на 1 кг фенолу припадає 0,6 кг ацетону). Нині цей метод найширше застосовується в промисловості і дозволяє виробляти понад 80% від усього синтетичного фенолу.

Окисне декарбоксилювання ароматичних карбонових кислот. При нагріванні аренкарбонових кислот до температури $200\text{--}300^\circ\text{C}$ в присутності солей Купруму(II) відбувається утворення фенолів:



Розкладання солей арилдіазонію. Феноли можна добувати при нагріванні водних розчинів солей арилдіазонію (див. с. 307):



22.5.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Найпростіші феноли — це в'язкі рідини або низькоплавкі тверді речовини з дуже специфічним стійким запахом («карболовий запах»). Фенол розчинний у воді (9 частин на 100 частин води), інші феноли у воді малорозчинні. Більшість фенолів — безбарвні речовини, однак при зберіганні під дією кисню повітря вони можуть окиснюватися і набувати темного забарвлення за рахунок домішки продуктів окиснення.

22.5.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Усі можливі реакції фенолів можна розподілити на реакції за участі зв'язків O—H, C—O, арильного радикала, а також реакції відновлення та окиснення. Однак унаслідок *p*,*π*-кон'югації неподіленої пари електронів атома Оксигену з *π*-електронною системою ароматичного ядра міцність зв'язку C—O значно більша, ніж у спиртів. Тому реакції фенолів з розривом зв'язку C—O проходять дуже важко. Тільки при дії PCl_3 або PCl_5 у жорстких умовах гідроксильна група заміщується на атом галогену, а основним продуктом є естер фосфатної або фосфітної кислоти відповідно:



РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТІ ЗВ'ЯЗКУ O—H

Кислотні властивості. Феноли — сильніші OH-кислоти, ніж спирти. Це пов'язано з тим, що неподілена пара електронів атома Оксигену в молекулі фенолу зміщена до ядра (+*M*-ефект OH-групи), що приводить до утворення часткового позитивного заряду δ^+ на атомі Оксигену та збільшення полярності зв'язку O—H порівняно зі спиртами. Крім того, фенолят-іон (феноксид-іон), який утворився, має підвищену стабільність за рахунок делокалізації негативного заряду по ароматичному радикалу:



Доведенням більш сильних кислотних властивостей фенолів порівняно зі спиртами може слугувати їх реакція з водними розчинами лугів з утворенням солей — фенолятів (феноксидів):

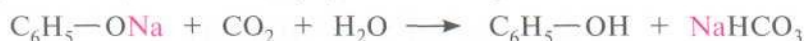


На відміну від фенолів, спирти, як слабші кислоти, здатні утворювати алкогولاتи тільки при взаємодії з лужними металами.

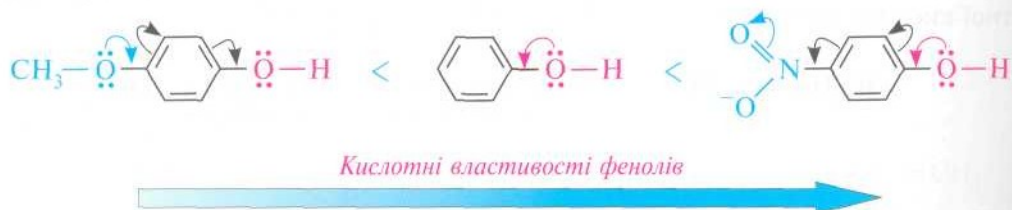
У водному розчині феноляти лужних металів частково гідролізовані (як солі слабких кислот і сильних основ), і тому їх розчини мають лужну реакцію.



Під дією розчинів карбонових і мінеральних кислот, у тому числі й карбонатної (вугільної) кислоти, із солей одержують вільні феноли.



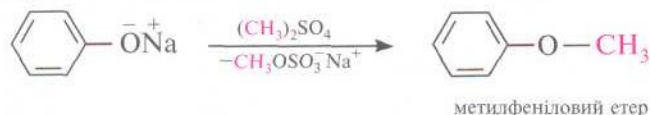
На кислотність фенолу значно впливають замісники в ароматичному ядрі (див. с. 92). Так, введення в *n*-положення бензенового ядра молекули фенолу електроноакцепторних замісників (—NO_2 , —CN , —Hal тощо) підсилює кислотні властивості фенолу. Уведення ж у *n*-положення електронодонорних замісників ($\text{—}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$ і под.) приводить до зниження кислотності, оскільки при цьому зменшується зміщення електронів зв'язку O—H до атома Оксигену, що утруднює відрив протона:



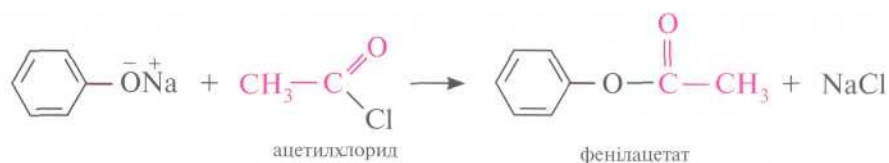
Утворення етерів і естерів. При взаємодії фенолятів з галогеналканами утворюються етери (див. реакцію Вільямсона, с. 251). Такі реакції називають *O*-алкілюванням, тому що при цьому алкілюється атом Оксигену:



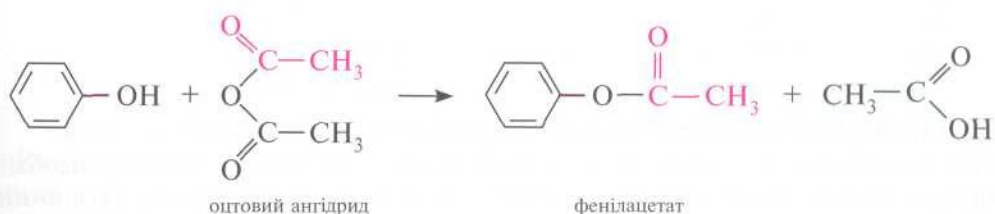
Метилкові етери фенолів зазвичай одержують взаємодією фенолятів з диметилсульфатом (*O*-алкілювання):



Аналогічно проходить реакція утворення естерів при взаємодії фенолят-іона з ацилюючими реагентами — галогенангідридами та ангідридами карбонових кислот (*O*-ацилювання):



У реакцію O-ацилювання можуть вступати і феноли:

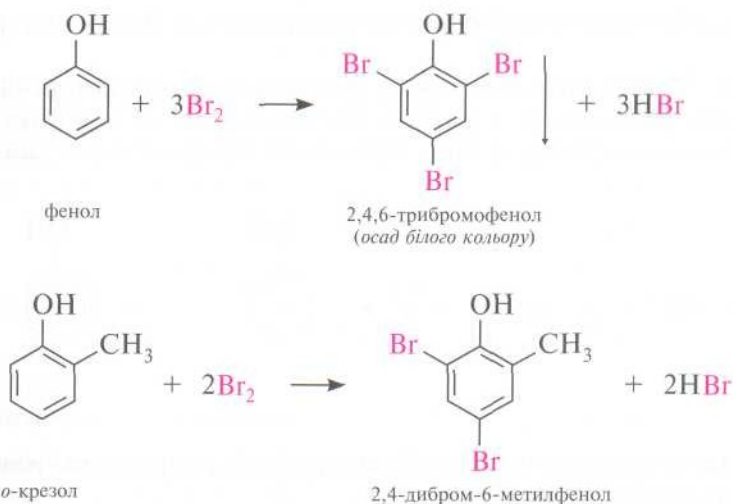


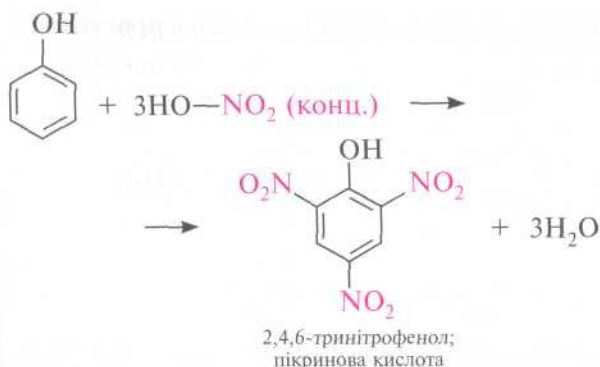
Ацилювання фенолів карбоновими кислотами в присутності сульфатної кислоти, на відміну від ацилювання спиртів, практично не використовується, тому що ця реакція через зменшення електронної густини на атомі Оксигену в молекулі фенолу проходить значно повільніше.

РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ В АРОМАТИЧНОМУ КІЛЬЦІ (S_E)

Гідроксильна група, виявляючи електронодонорні властивості, дуже сильно активує бензенове кільце відносно електрофільних реагентів. Реакції електрофільного заміщення S_E у фенолах перебігають в *o*- і *n*-положення. Фенолят-іони в реакції S_E ще активніші, ніж відповідні феноли. Через високу активність фенолів необхідно вживати спеціальних заходів для запобігання реакції окиснення та полізаміщення.

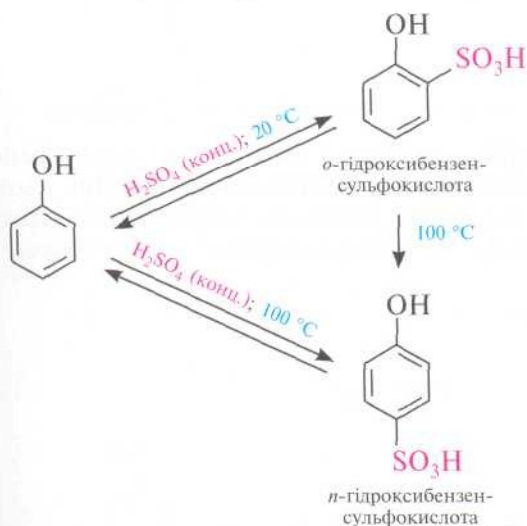
Галогенування. Зазвичай для введення атома галогену в бензенове кільце потрібні каталізатори — кислоти Льюїса. Реакція галогенування фенолів, з огляду на їх високу реакційну здатність, перебігає досить легко за відсутності каталізатора. Вони знебарвлюють бромну воду, причому відбувається заміщення всіх атомів Гідрогену в *o*- і *n*-положеннях:





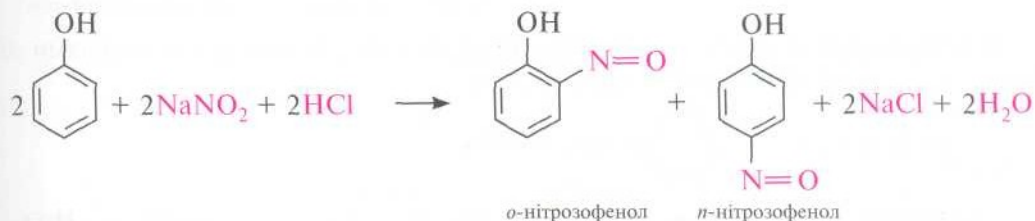
Раніше пікринову кислоту використовували як вибухову речовину.

Сульфування. Сульфування фенолу проходить досить легко і залежно від температурного режиму приводить до утворення *орто*- або *пара*-ізомерів:



орто-Ізомер при нагріванні до температури 100°C перегрупується в більш стійкий *пара*-ізомер.

Нітразування. Фенол порівняно легко нітрузується нітритною кислотою вже при кімнатній температурі з утворенням суміші *орто*- і *пара*-ізомерів:



Алкілювання і ацилювання. Алкілювання фенолів можна проводити за реакцією Фріделя—Крафтса (*C*-алкілювання). Проте виходи в цій реакції, як правило, неви-



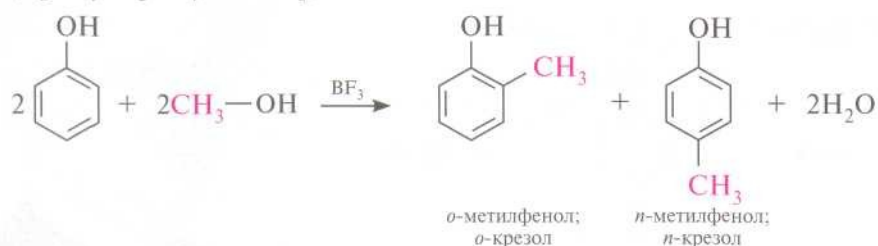
Адольф Вільгельм Герман КОЛЬБЕ
(1818—1884)

Німецький хімік-органік. Основні наукові дослідження присвячені органічній хімії. Здійснив синтез тетрахлорометану (1843), оцтової кислоти (1845) з елементів.

Відкрив загальний метод одержання карбонових кислот зі спиртів через нітрили (1847), електрохімічний метод одержання насичених вуглеводнів електролізом водних розчинів солей лужних металів карбонових кислот (реакція Кольбе) (1849).

Синтезував саліцилову (1860), мурашину (1861) кислоти, нітроетан (1872). Одночасно з Ф. А. Кекуле висловив припущення про чотиривалентність Карбону. Передбачив (1857) існування вторинних і третинних спиртів. Був запеклим супротивником теорії хімічної будови і стереохімії.

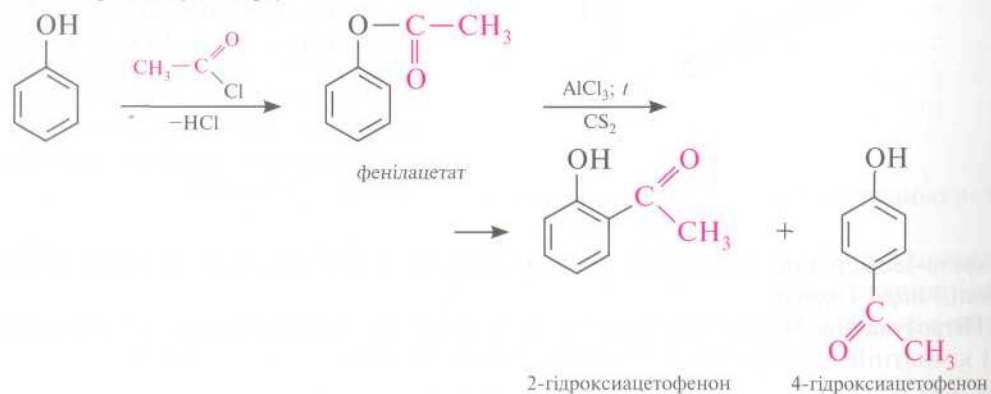
сокі. Найчастіше для алкілювання використовують спирти та алкени в присутності кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 або BF_3):



Ацилювання фенолів також можна провести за реакцією Фріделя — Крафтса, діючи на феноли хлорангідридами та ангідридами кислот у присутності кислот Льюїса (С-ацилювання):



Однак частіше ацильні похідні фенолів одержують у дві стадії: спочатку феноли перетворюють у естери, які потім нагрівають з алюміній хлоридом. При цьому відбувається міграція ацильної групи від атома Оксигену гідроксильної групи в *o*- або *p*-положення ароматичного кільця. Ця реакція отримала назву «перегрупування Фріса» (1908 р.):



Азосполучення. Феноли, і особливо фенолят-іони, взаємодіють із солями діазонію з утворенням азосполук (див. с. 309):

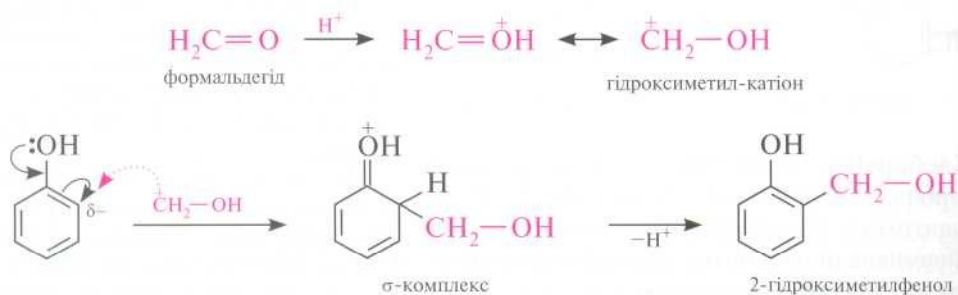


Карл Людвіг РЕЙМЕР
(1845—1883)

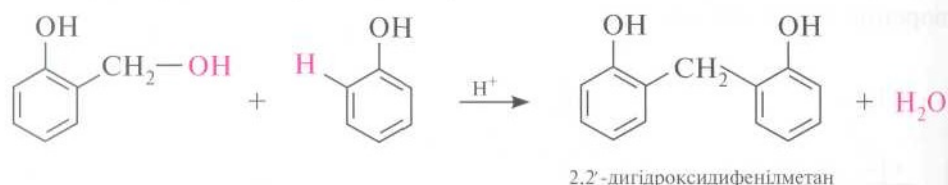
Німецький хімік. Основні наукові праці присвячені органічному синтезу. Відкрив (1876) реакцію одержання ароматичних *o*-гідроксиальдегідів при нагріванні фенолів із хлороформом у присутності луку. Вивчав її разом з Й. К. Ф. Тіманом (реакція Реймера—Тімана). Одержав (1876) ванілін при нагріванні гваяколу, хлороформу і натрій гідроксиду.



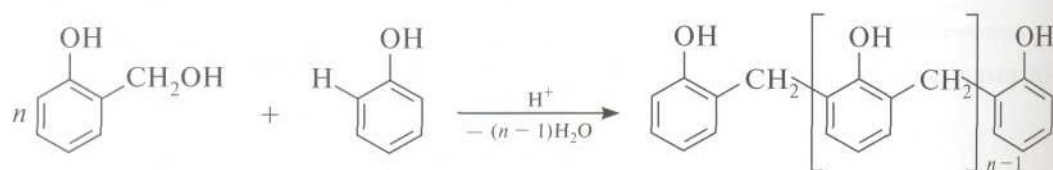
Механізм реакції — S_E , електрофілом в умовах кислотного каталізу є катіон CH_2OH^+ :



Гідроксиметилфеноли стійкі лише в лужному середовищі та при зниженій температурі. У присутності мінеральних кислот гідроксиметилфенол вступає в реакцію конденсації з молекулою фенолу:



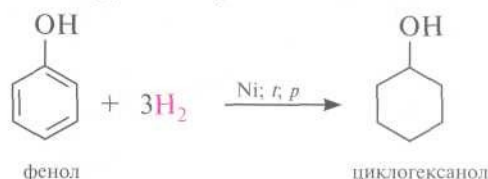
За більш жорстких умов утворюються високомолекулярні продукти поліконденсації — фенолоформальдегідні смоли (*бакеліти*):



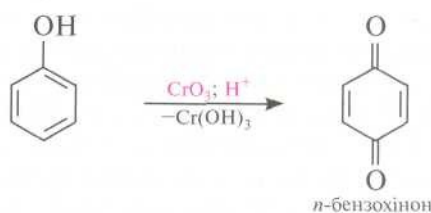
Фенолоформальдегідні смоли використовують для одержання пластмас, які мають підвищену термостійкість, а також як основи для іонітів (іонообмінні смоли), що застосовуються для демінералізації води, для очищення речовин, у тому числі і лікарських препаратів.

РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ ТА ОКИСНЕННЯ

За умов каталітичного гідрування феноли відновлюються до циклоалканолів:



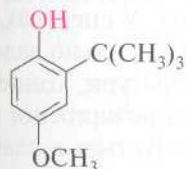
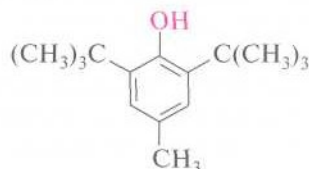
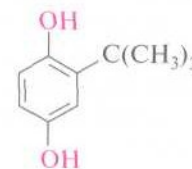
Окиснення фенолів відбувається складно. Залежно від природи окисника утворюються різні продукти. Хром(VI) оксид у кислому середовищі окиснює фенол до *n*-бензохінону:



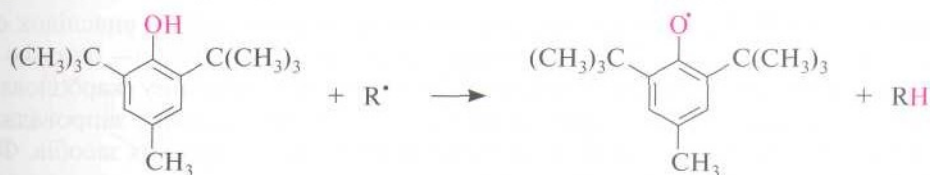
«Пастки радикалів»

Антиоксидантами називають хімічні сполуки, здатні інгібувати або попереджати окисні процеси, що призводять до старіння полімерів, згіркнення харчових жирів, обсмолювання палива тощо.

Одними з ефективних синтетичних антиоксидантів є заміщені феноли, які містять в ароматичному ядрі об'ємні замісники.

2-*трет*-бутил-4-метоксифенол2,6-ди(*трет*-бутил)-4-метилфенол;
іонол2-*трет*-бутилгідрохінон

Дія антиоксидантів ґрунтується на їхній здатності обривати розгалужене ланцюгове окиснення. Вони зв'язують вільні радикали, які викликають зростання ланцюга в ланцюговій реакції, а самі перетворюються в стабільні і малоактивні радикали.



Стеричні перепони з боку об'ємних *трет*-бутильних груп в ароматичному ядрі утворених арилоксильних радикалів унеможливають процес рекомбінації.

Антиоксиданти використовують при зберіганні харчових жирів, вітамінів, нафтопродуктів, синтетичних каучуків, гуми, деяких полімерних матеріалів.

При окисненні фенолу калій персульфатом у лужному середовищі утворюється гідрохінон (реакція Ельбса):



22.5.5. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ОДНОАТОМНИХ ФЕНОЛІВ

Хімічні методи. Для більшості фенолів характерна кольорова реакція з ферум(III) хлоридом. Унаслідок реакції утворюються комплексні сполуки, які мають інтенсивне забарвлення. При взаємодії фенолу з ферум(III) хлоридом утворюється суміш комплексних сполук $\text{C}_6\text{H}_5\text{OFeCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{FeCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{Fe}$, забарвлених у фіолетовий колір. Крезолі з FeCl_3 дають голубе, α -нафтол — фіолетове, β -нафтол — зелене забарвлення розчину. Феноли з вільними *орто*- та *пара*-положеннями знебарвлюють бромну воду та утворюють при цьому продукти заміщення, які звичайно випадають в осад (див. с. 369).

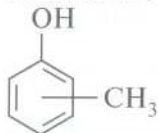
Для ідентифікації фенолів можна використати реакцію азосполучення із солями діазонію (див. с. 309). Зазвичай для цього обирають діазотовану сульфанілову кислоту. У процесі взаємодії з фенолами утворюються азобарвники (забарвлені продукти).

Спектральні методи. У ІЧ-спектрах фенолів, як і спиртів, виявляється сильна широка смуга валентних коливань зв'язку O—H у ділянці $3600\text{—}3200\text{ см}^{-1}$. Положення смуги валентних коливань зв'язку C—O ($\sim 1230\text{ см}^{-1}$) відрізняється від положення цієї смуги в спектрах спиртів ($1200\text{—}1050\text{ см}^{-1}$). Для фенолів у ІЧ-спектрі спостерігається і поглинання ароматичного кільця. У спектрах ПМР положення сигналу протона гідроксильної групи, як і в спиртів, сильно залежить від того, наскільки сильний водневий зв'язок, а також від температури, концентрації та природи розчинника. Сигнал може виявлятися у вигляді розширеної смуги в ділянці $\delta = 4\text{...}7\text{ млн}^{-1}$ і за наявності водневих зв'язків зміщується в слабкіше поле ($\delta = 6\text{...}12\text{ млн}^{-1}$).

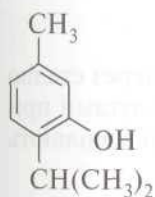
В УФ-спектрах фенолів спостерігається поглинання в ділянках $210\text{—}230$ і $270\text{—}280\text{ нм}$.

22.5.6. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Безбарвні кристали, які рожевіють на повітрі внаслідок окиснення (т. пл. 43°C , т. кип. 182°C). Розчиняється у воді (при 15°C — близько 8%). Має антисептичні властивості. У вигляді 5%-вого водного розчину (карболова кислота) використовується як дезінфікуючий засіб. Знайшов широке запровадження у виробництві пластмас, барвників, вибухових речовин, лікарських засобів. Фенол токсичний, може викликати опіки шкіри.



Крезолі (*о*-, *м*-, *п*-метилфеноли). Використовуються для виробництва пластмас, барвників і т. ін. Суміш ізомерних крезолів з милами використовують як дезінфікуючий засіб у ветеринарній практиці (лізол, креолін).

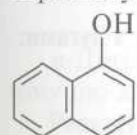
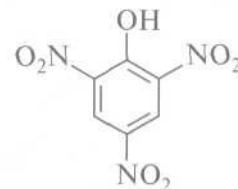


Тимол (2-ізопропіл-5-метилфенол). Кристалічна речовина (т. пл. 50°C, т. кип. 232,9°C). Добре розчиняється в етанолі, діетиловому етері, бензені.

Застосовується в медицині як антисептичний і протиглісний засіб.

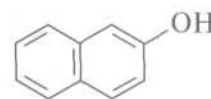
Використовується у виробництві ментолу.

Пікринова кислота (2,4,6-тринітрофенол). Жовті кристали, малорозчинні у воді, краще — в органічних розчинниках (т. пл. 122°C). Вибухає при терті, нагріванні до 300°C, ударі, контакті з металами та їх оксидами. Пікринова кислота вживається у виробництві азобарвників, широко використовується у фармацевтичному аналізі.



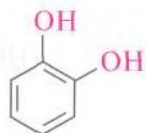
α-Нафтол (1-гідроксинафтален). Жовтуваті кристали (т. пл. 122°C, т. кип. 286°C), погано розчиняється у воді, розчинний у спирті, діетиловому етері, хлороформі, бензені. Використовується у виробництві нафтолсульфокислот, галогено- і нітронафтолів, азобарвників.

β-Нафтол (2-гідроксинафтален). Білий кристалічний порошок (т. пл. 93°C, т. кип. 351°C), розчинний в органічних розчинниках і нерозчинний у воді. Використовується у виробництві нафтолсульфокислот і антиоксидантів для каучуків, а також як реагент у фармацевтичному аналізі.

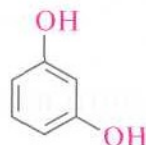


22.6. ДВОХ, ТРЬОХ- І ПОЛІАТОМНІ ФЕНОЛИ

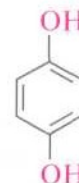
Назви багатоатомних фенолів утворюють за загальними правилами номенклатури IUPAC. Для найпростіших представників використовують і тривіальні назви:



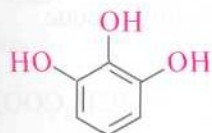
1,2-дигідроксибензен;
пірокатехін;
пірокатехол*



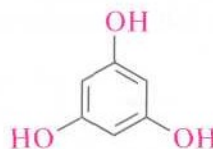
1,3-дигідроксибензен;
резорцин;
резорцинол*



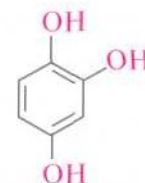
1,4-дигідроксибензен;
гідрохінон



1,2,3-тригідроксибензен;
пірогалол



1,3,5-тригідроксибензен;
флороглюцин;
флороглюцинол*

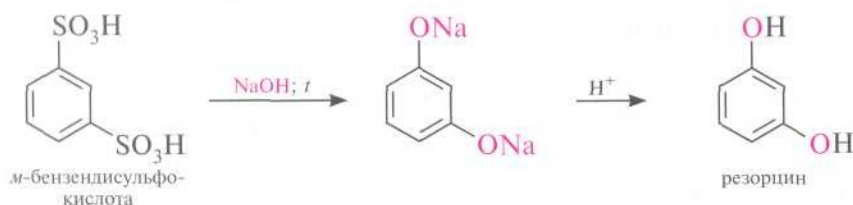


1,2,4-тригідроксибензен;
оксигідрохінон

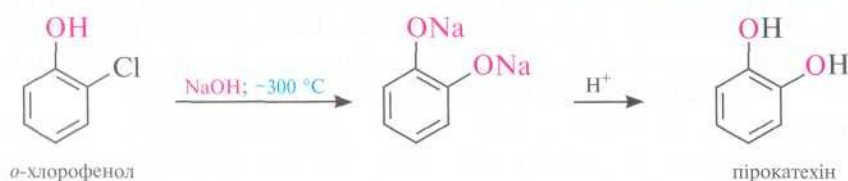
* За пропозицією УНКоХіТерН (див. с. 26).

22.6.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

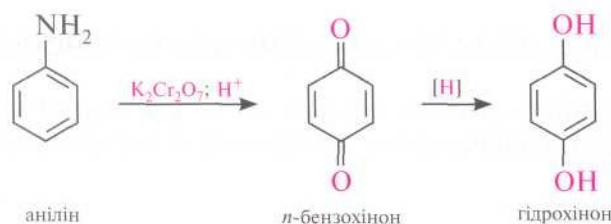
Сплавлення ароматичних сульфокислот з лугами. Реакція перебігає через стадію утворення натрієвих або калієвих солей сульфокислот, які з твердими лугами при температурі 300—350 °С утворюють феноляти, з яких при підкисленні виділяють феноли (див. розд. 22.5.2 і 29.3).



Взаємодія дигалогенопохідних бензену або галогенозаміщених фенолів з лугами:



Добування гідрохінону з аніліну. Для одержання гідрохінону використовують реакцію окиснення аніліну до *n*-бензохінону з подальшим його відновленням:



22.6.2. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

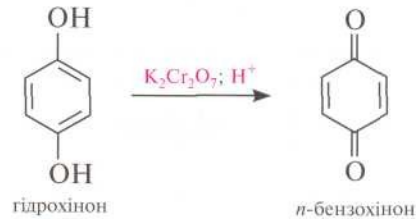
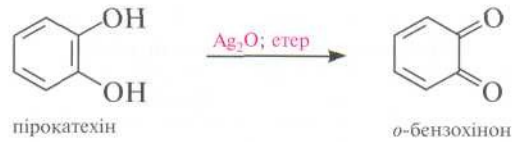
Для багатоатомних фенолів характерні ті ж реакції, що і для одноатомних. Вони легко галогенуються, нітруються, сульфуються і т. д. Проте перебіг реакцій має свої особливості.

Кислотні властивості. Двохатомні феноли — сильніші кислоти, ніж фенол. Тому вони здатні утворювати солі не тільки з лужними, але і з важкими металами. Пірокатехін при взаємодії з свинцевим ацетатом утворює нерозчинну сіль:



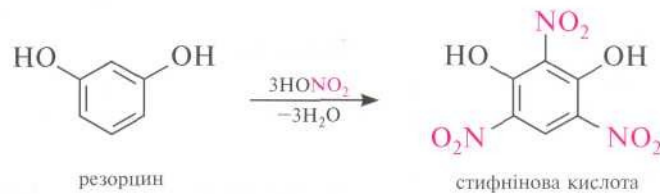
Цю реакцію використовують для виявлення в сполуках пірокатехінового фрагмента.

Окиснення. Багатоатомні феноли набагато легше, ніж одноатомні, взаємодіють з окисниками. При окисненні пірокатехіну і гідрохінону утворюються відповідні бензохінони. Особливо легко окиснюється гідрохінон:

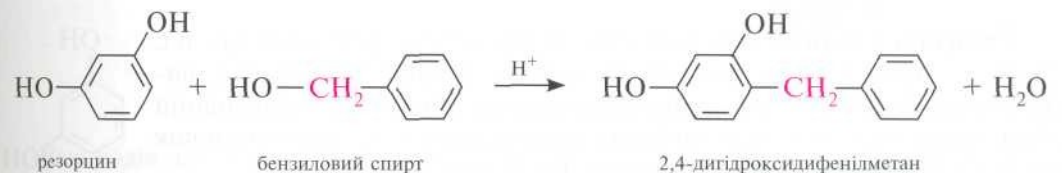
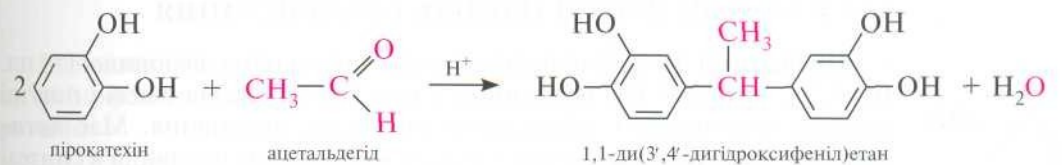


m-Дигідроксибензени також окиснюються, але не утворюють *m*-бензохінонів, тому що для останніх неможлива плоска ненапружена структура.

Реакції заміщення та конденсації. Ці реакції перебігають ще легше, ніж у фенолу. Навіть за м'яких умов утворюються ди- і тризаміщені феноли:



Дуже легко відбувається конденсація багатоатомних фенолів з альдегідами та ароматичними спиртами:

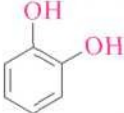
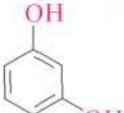
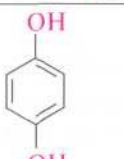
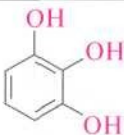
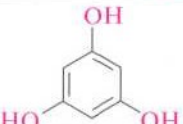


22.6.3. ІДЕНТИФІКАЦІЯ

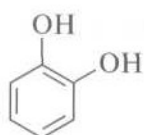
Для аналізу багатоатомних фенолів придатні ті ж методи, що і для одноатомних (див. с. 358). Широко використовується реакція багатоатомних фенолів із ферум(III) хлоридом, унаслідок якої з'являється характерне забарвлення (див. табл. 22.2).

Таблиця 22.2

Забарвлення фенолів у реакції з FeCl_3

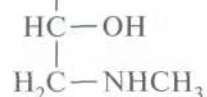
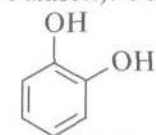
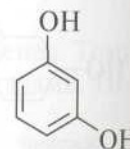
Сполука	Назва	Характерне забарвлення
	Пірокатехін	Зелене
	Резорцин	Синє
	Гідрохінон	Зелене, яке переходить в жовте
	Пірогалол	Червоне
	Флороглюцін	Темно-фіолетове

22.6.4. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

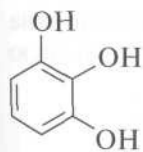


Пірокатехін (*o*-дигідроксибензен). Кристалічна речовина (т. пл. 105°C , т. кип. 245°C), розчинний у воді і спиртах. На світлі і повітрі набуває коричневого забарвлення внаслідок окиснення. Має антисептичні властивості, використовується як вихідна речовина в синтезі лікарського препарату — адреналіну; застосовується у фотографії як проявник.

Резорцин (*m*-дигідроксибензен). Кристалічна речовина (т. пл. 110°C , т. кип. 178°C), розчинний у воді. Використовується у виробництві барвників, резорциноформальдегідних смол. Ефективний антисептик при лікуванні шкірних захворювань (у складі примочок і мазей). Резорцин подразнює шкіру і слизові оболонки.

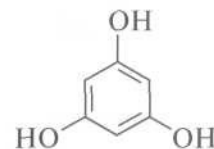


Адреналін (α -3,4-дигідроксифеніл- β -метиламіноетанол). Кристалічна речовина, добре розчиняється в гарячій воді. Є гормоном групи катехоламінів, які виробляє внутрішня мозкова частина надниркових залоз. Бере участь у регуляції вуглеводного і жирового обміну. Застосовується в медичній практиці у вигляді гідрохлориду або гідротартрату завдяки здатності звужувати дрібні кровоносні судини, підвищувати артеріальний тиск, стимулювати діяльність серця і т. ін.



Пірогалол (1,2,3-тригідроксибензен). Біла кристалічна речовина (т. пл. 134°C, т. кип. 309°C), розчиняється у воді, спиртах. На світлі темніє. Сильний відновник. Активно реагує з киснем у лужному розчині, у зв'язку з чим його застосовують для поглинання O_2 у газоаналізаторах. Використовується у виробництві барвників, як відновник в органічному синтезі, проявник у фотографії.

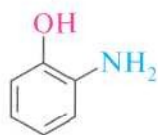
Флороглюцин (1,3,5-тригідроксибензен). Кристалічна речовина (т. пл. 223°C), розчинний у спиртах і погано — у воді, сублимується. Застосовується як азоскладовий компонент світлочутливих паперів та плівок. Використовується також в якісному аналізі як аналітичний реагент, зокрема для виявлення пентоз.



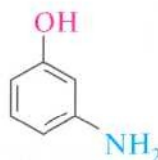
22.7. АМІНОФЕНОЛИ

Амінофенолами називають похідні ароматичних вуглеводнів, що містять у своєму складі фенольний гідроксил і аміногрупу.

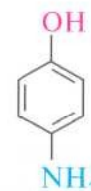
За взаємним розміщенням аміногрупи та фенольного гідроксилу розрізняють *орто-*, *мета-* і *пара-*амінофеноли:



o-амінофенол



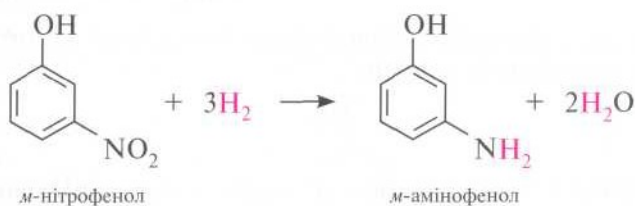
m-амінофенол



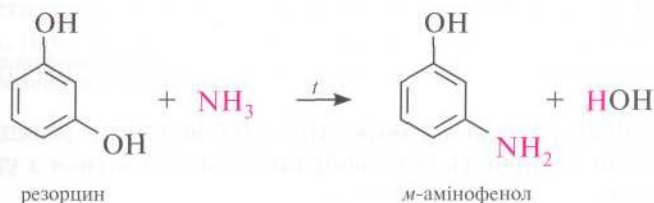
p-амінофенол

22.7.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

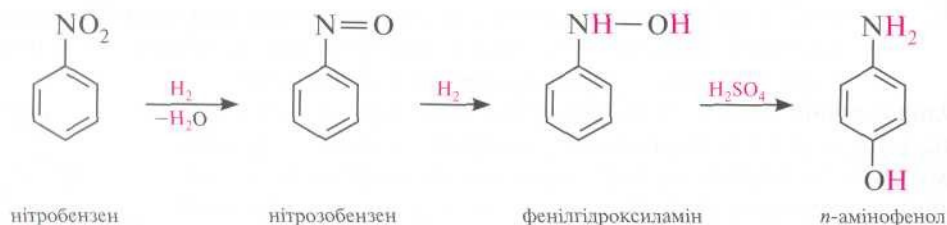
Відновлення нітрофенолів. Один з найбільш розповсюджених способів добування амінофенолів. Відновлення зазвичай проводять цинковим пилом у лужному розчині:



Взаємодія двохатомних фенолів з амоніаком. При нагріванні двохатомних фенолів з амоніаком відбувається заміщення одного з фенольних гідроксилів на аміногрупу:

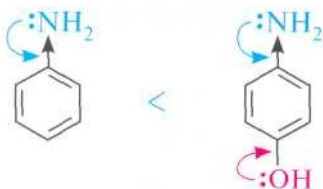


Відновлення нітробензену. Метод застосовується для промислового виробництва *n*-амінофенолу. Він ґрунтується на перегрупуванні фенілгідроксиламіну під дією концентрованої сульфатної кислоти:

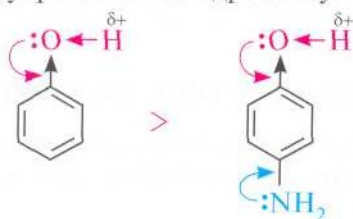


22.7.2. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

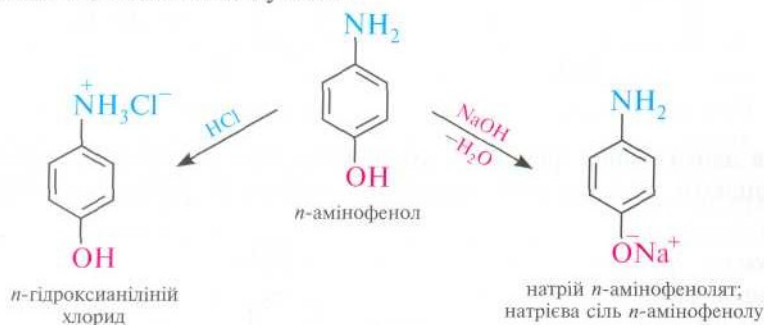
Амінофеноли мають властивості фенолів (див. розд. 22.5.4) і властивості ароматичних амінів (див. розд. 20.3.3). Основні властивості амінофенолів порівняно з аніліном дещо вищі, що пояснюється електрондонорним впливом гідроксильної групи:



У той же час присутність ароматичної аміногрупи приводить до деякого зниження кислотного характеру фенольного гідроксилу:

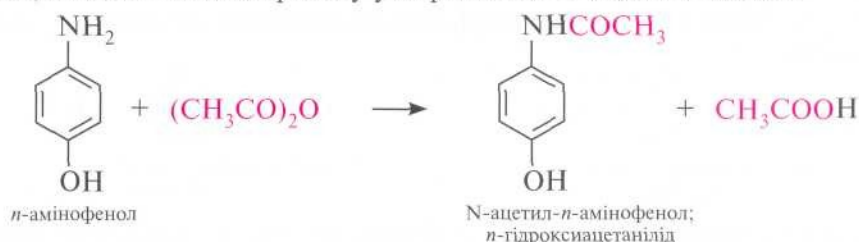


Таким чином, амінофеноли є амфотерними речовинами і здатні утворювати солі з мінеральними кислотами та лугами:

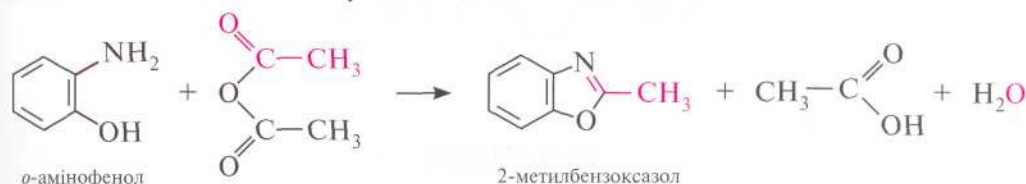


Серед специфічних реакцій амінофенолів слід виділити реакцію ацилювання *o*- та *n*-амінофенолів і здатність *o*-амінофенолу циклізуватися з утворенням гетероциклічних сполук.

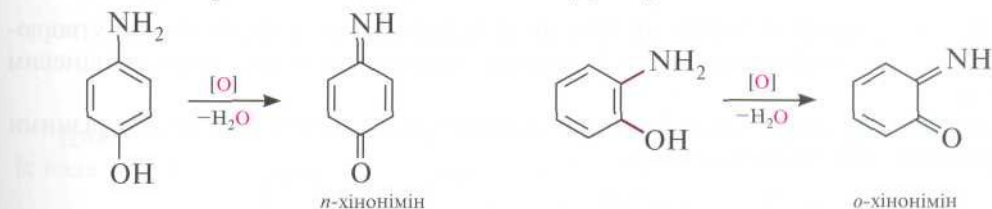
При ацилюванні *n*-амінофенолу утворюються N-ацильні похідні:



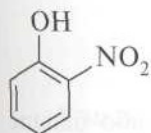
Дія оцтового ангідриду на *o*-амінофенол приводить до замикання циклу з утворенням 2-метилбензоксазолу:



o- і *n*-Амінофеноли легко окиснюються, утворюючи хіноніміни:



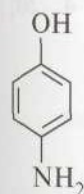
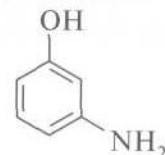
22.7.3. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ



***o*-Амінофенол.** Кристалічна речовина (т. пл. 174°C), яка швидко темніє на повітрі. Використовується у виробництві деяких азобарвників, лікарських препаратів (нітроксоліну і т. ін.), входить до складу барвника для хутра.

***m*-Амінофенол.** Безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 123°C). Важливий вихідний продукт для виробництва родамінових і розамінових барвників.

Особливе значення у виробництві барвників має його N,N-диметильна похідна.

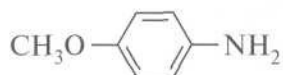


***p*-Амінофенол.** Кристалічна речовина (т. пл. 184°C), яка швидко темніє на повітрі внаслідок утворення продуктів окиснення. Використовується як проявна речовина у фотографії, а також як проміжні продукти у виробництві барвників.

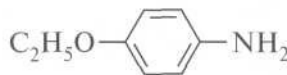
Ацетильна похідна *n*-амінофенолу — *n*-ацетамідофенол (парацетамол, колпол, панадол, тайленол, ефералган) застосовується в медицині як жарознижуючий і безпечний засіб.



Велике значення в синтезі лікарських препаратів і барвників мають етери амінофенолів. Метилкові етери амінофенолів називають *анізидинами*, етилові — *фенетидинами*.

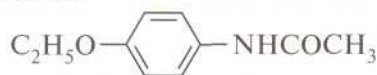


метилковий етер *n*-амінофенолу;
n-анізидин



етилковий етер *n*-амінофенолу;
n-фенетидин

Ацетильна похідна *n*-фенетидину — фенацетин застосовується як жарознижувачий та антиневралгічний засіб.



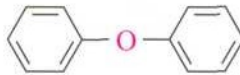
фенацетин

22.8. ЕТЕРИ

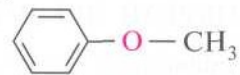
Етери називають органічні сполуки загальної формули $R-O-R'$.

Їх також можна розглядати як похідні спиртів, енолів та фенолів, які утворюються внаслідок заміщення атома Гідрогену гідроксильної групи вуглеводневим залишком.

Радикали в етерах можуть бути однаковими (*симетричні етери*) або різними (*несиметричні, або змішані етери*):

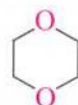


симетричні етери



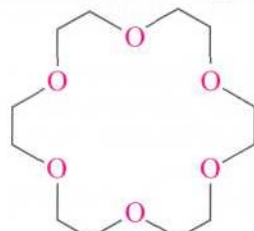
несиметричні етери

Етери можуть мати і циклічну будову. У циклічних етерах один або більше атомів Оксигену входять до складу циклу.



циклічні етери

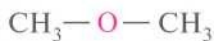
Макроциклічні поліетери загальної формули $[-CH_2-CH_2O-]_n$, де $n = 4 \dots 20$, називають *краун-етерами* (від англ. *crowн* — корона).



краун-етер

22.8.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

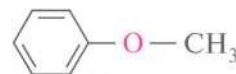
Назви етерів за *радикало-функціональною номенклатурою* утворюють з назв вуглеводневих радикалів R і R' (за алфавітним порядком), суфікса *-овий* і слова *етер*:



диметильовий етер

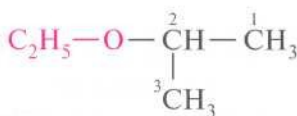


етилметильовий етер

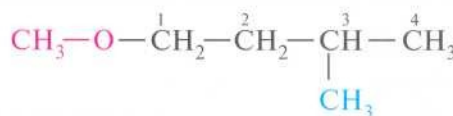


метилфенільовий етер

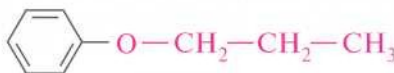
За *замісничковою номенклатурою IUPAC* етери розглядають як похідні вуглеводнів, в яких один з атомів Гідрогену заміщений R-оксигрупою (RO—). За родоначальну структуру беруть більш складний за структурою радикал:



2-етоксипропан



3-метил-1-метоксибутан



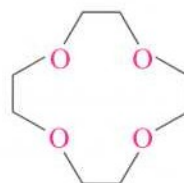
пропоксибензен

Циклічні етери частіше розглядають як гетероциклічні сполуки і для складання їх назв застосовують тривіальну і систематичну номенклатури (див. гл. 31).

оксиран;
етиленоксид;
епоксиетаноксетан;
триметиленоксидоксолан;
тетрагідрофуран (ТГФ)

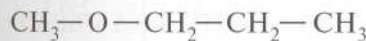
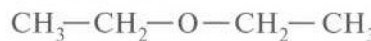
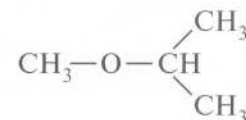
1,4-діоксан

У назвах краун-етерів цифра в квадратних дужках позначає загальну кількість атомів у макроциклі, а інша цифра — кількість атомів Оксигену.



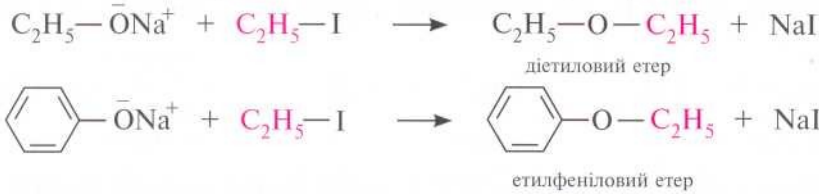
[12]-краун-4

Ізомерія етерів зумовлена ізомерією радикалів, зв'язаних з атомом Оксигену:

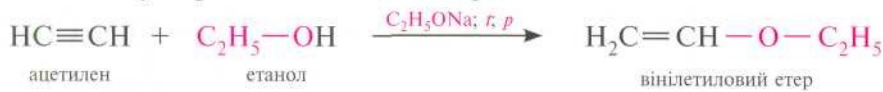
метилпропіловий етер;
1-метоксипропандіетиловий етер;
етоксиетанізопропілметильовий етер;
2-метоксипропан

22.8.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Взаємодія алкоголятів і фенолятів з галогеналканами (див. реакція Вільямсона, с. 251)



Приєднання спиртів і фенолів до алкінів (див. с. 171). Реакція перебігає за механізмом A_N . Спирти приєднуються до алкінів у присутності алкоксидів і гідроксидів лужних металів з утворенням вінілових етерів:



Утворення арилвінілових етерів $\text{H}_2\text{C}=\text{CH—O—Ar}$ відбувається за більш жорстких умов при взаємодії фенолів з ацетиленом.

Міжмолекулярна дегідратація спиртів. При нагріванні спиртів у присутності концентрованої сульфатної кислоти або інших водовіднімаючих засобів утворюються етери (див. с. 324):



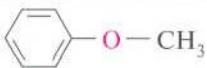
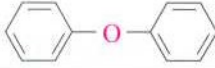
Дегідратація гліколей. Внутрішньо- і міжмолекулярна дегідратація гліколей дозволяє одержувати циклічні етери — тетрагідрофуран (с. 338), 1,4-діоксан (с. 337), краун-етер (с. 338) і т. ін.

22.8.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Діалкілові етери — безбарвні рідини зі своєрідним «ефірним» запахом і відносно низькими порівняно з відповідними спиртами температурами кипіння. Алкілариллові і діариллові етери — безбарвні рідини або кристалічні речовини з приємним запахом (табл. 22.3).

Таблиця 22.3

Фізичні характеристики деяких етерів

Сполука	Назва	Температура, °С	
		плавлення	кипіння
$\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$	Диметиловий етер	– 138,5	– 23,7
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$	Діетиловий етер	– 116,3	34,6
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}=\text{CH}_2$	Вінілетиловий етер	–	36,0
	Метилфеніловий етер; анізол	– 37,5	153,8
	Дифеніловий етер; дифенілоксид	26,8	259,3

Молекули етерів не утворюють міжмолекулярних водневих зв'язків. Властивості окремих циклічних етерів розглянуто в гл. 31 і розд. 32.3.3.

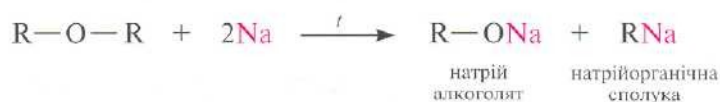
22.8.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

У хімічному відношенні етери є дуже інертними речовинами. Вони не реагують з розведеними мінеральними кислотами і лугами на холоді. Етери виявляють слабкі основні властивості за рахунок наявності на атомі Оксигену неподілених пар електронів. Вони піддаються розщепленню під дією йодидної і концентрованої сульфатної кислот. Реакційна здатність вінілових і арилових етерів зумовлена природою вуглеводневого радикала.

Утворення оксонієвих солей. Етери утворюють з концентрованими мінеральними кислотами (HCl, H₂SO₄, HNO₃ і т. ін.) оксонієві солі. Протон кислоти приєднується за рахунок неподіленої пари електронів атома Оксигену:

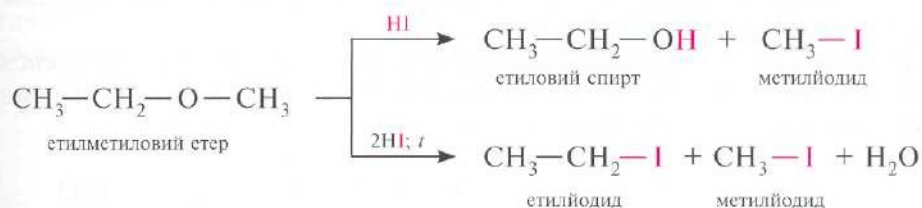


Розщеплення етерів. Розщеплення під дією лужних металів. Етери піддаються розщепленню під дією металічного натрію, калію та особливо літію.



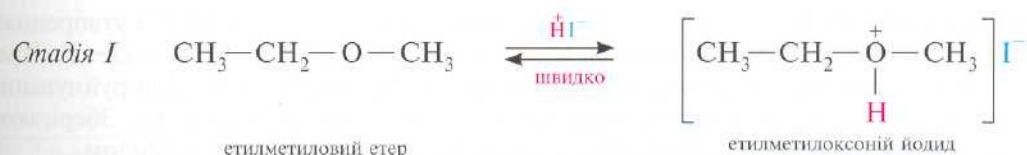
Розщеплення під дією кислот (ацидоліз). Реакцію розщеплення органічних сполук під дією кислот називають ацидолізом. Концентровані кислоти (HI, HBr, H₂SO₄) уже при кімнатній температурі розщеплюють етери.

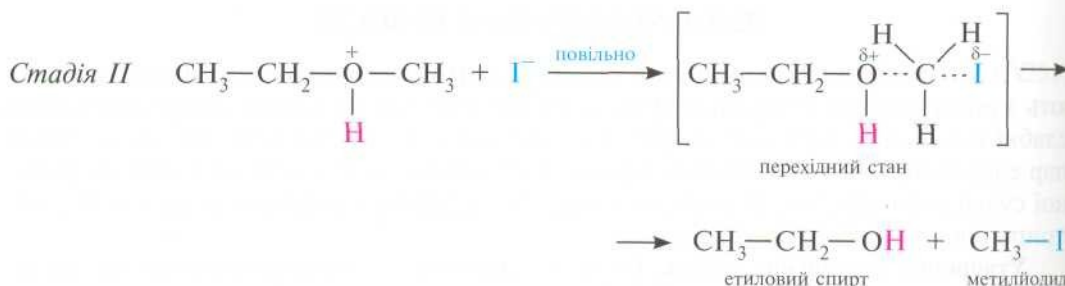
У реакції з йодидною кислотою при еквімолярному співвідношенні реагентів утворюються галогеновуглеводні і спирт, у надлишку кислоти — тільки галогеновуглеводні.



У несиметричних етерах нуклеофільній атаці переважно піддається найбільш стерично досяжний радикал.

Реакція перебігає за механізмом S_N2:

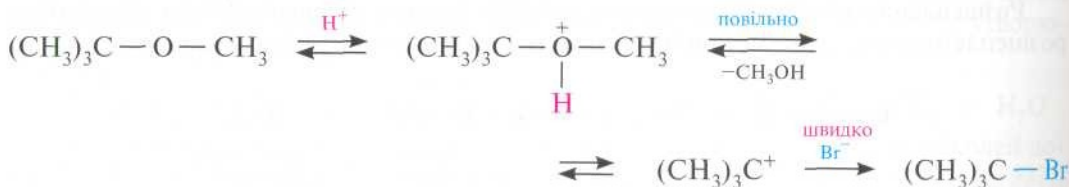




При взаємодії еквімолярних кількостей галогенідної кислоти і діалкілових етерів, у складі яких один радикал первинний, а інший — третинний, алільний або бензильний, утворюється первинний спирт.



Реакція проходить за механізмом S_N1:



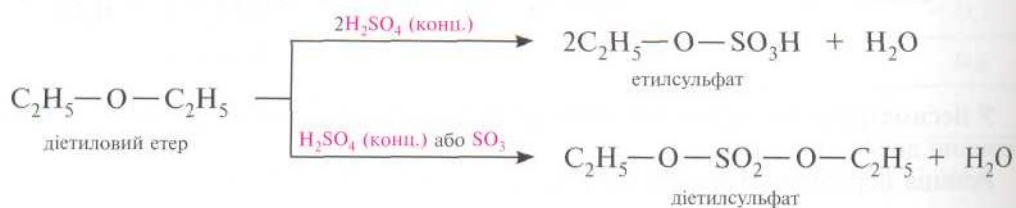
При взаємодії еквімолярних кількостей галогенідної кислоти й алкіларилових етерів утворюються фенол і алкілгалогенід.



Ця реакція взята за основу *методу Цейзеля*, що застосовується для кількісного визначення метокси- та етоксигруп.

Діарилові етери не піддаються розщепленню під дією галогенідних кислот.

Розщеплення етерів під дією концентрованої сульфатної кислоти приводить до утворення естерів сульфатної кислоти:



Окиснення етерів. Етери окиснюються під дією кисню повітря з утворенням вибухонебезпечних гідропероксидів R—O—OH і пероксидів R—O—O—R. Тому перегонку етерів не можна вести насухо через небезпеку вибуху. Для руйнування пероксидів етер обробляють відновником, який розкладає пероксид. Зберігають вільні від пероксидів етери над металічним натрієм або кальцій гідридом.

22.8.5. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЕТЕРІВ

Ідентифікацію етерів через їх низьку реакційну здатність за допомогою хімічних методів здійснюють рідко. Будову етерів зазвичай встановлюють у ході аналізу продуктів їх розщеплення йодидною кислотою.

У ІЧ-спектрах діалкілових етерів спостерігаються смуги валентних коливань зв'язку С—О ($1150\text{--}1060\text{ см}^{-1}$), а для арилових і вінілових етерів — у ділянці $1275\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. У спиртах також спостерігається смуга $\nu_{\text{C—O}}$ в ділянці 1100 см^{-1} , але для етерів у ІЧ-спектрах немає характеристичної смуги ОН-групи.

У ПМР-спектрах будову етерів можна проаналізувати лише за впливом атома Оксигену на сигнали сусідніх зв'язків С—Н.

22.8.6. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Діетиловий етер¹ (етоксиетан) $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$. Безбарвна летка легкозаймиста рідина зі специфічним запахом, утворює з повітрям вибухову суміш (т. кип. $36,5^\circ\text{C}$). Змішується з більшістю органічних розчинників. Не змішується з водою, значно легша від останньої. Часто використовується як розчинник. Широко застосовується в медицині як препарат для загального наркозу. При дії сонячного світла на повітрі він легко окиснюється з утворенням ацетальдегіду, гідропероксиду ($\text{CH}_3\text{—CHOH—OOH}$), пероксиду ($\text{CH}_3\text{—CHOH—O—O—CHOH—CH}_3$) та інших дуже отруйних речовин, присутність яких неприпустима в «Ефірі для наркозу».



Діоксан. Прозора безбарвна рідина (т. пл. $11,8^\circ\text{C}$, т. кип. $101,5^\circ\text{C}$), змішується з водою, горить блакитним полум'ям. Ефективний розчинник органічних речовин. Отруйний.

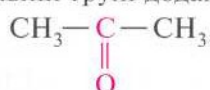
Анізол (метоксибензен, метилфеніловий етер) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—CH}_3$. Рідина, змішується з органічними розчинниками, не змішується з водою (т. пл. $-37,5^\circ\text{C}$, т. кип. $153,8^\circ\text{C}$). Подразнює слизові оболонки. Використовується у виробництві пахучих речовин, дисперсних барвників.

Фенетол (етоксибензен, етилфеніловий етер) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$. Безбарвна рідина, змішується з етанолом, етером та іншими органічними розчинниками, практично не змішується з водою (т. пл. $-29,5^\circ\text{C}$, т. кип. 170°C). Використовується як розчинник, а також у виробництві пахучих речовин.

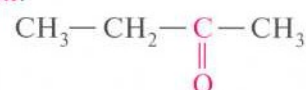
Назви альдегідів аліфатичного ряду

Сполука	Назва за номенклатурою	
	тривіальною	замісничовою
$\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	Мурашиний альдегід; формальдегід	Метаналь
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	Оцтовий альдегід; ацетальдегід	Етаналь
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	Пропіоновий альдегід	Пропаналь
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	Масляний альдегід; бутиральдегід	Бутаналь
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	Ізомасляний альдегід	2-Метилпропаналь
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	Валеріановий альдегід	Пентаналь
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	Ізовалеріановий альдегід	3-Метилбутаналь

Для назв кетонів широко використовують *радикало-функціональну номенклатуру*, за якою до назв (в алфавітному порядку) замісників вуглеводневих радикалів при карбонільній групі додають суфікс **-кетон**:

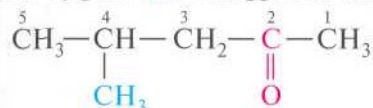


диметилкетон

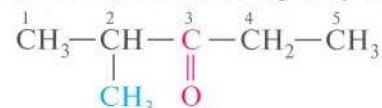


етилметилкетон

При утворенні назв кетонів за *замісничовою номенклатурою* обирають найдовший вуглецевий ланцюг, до складу якого входить кетогрупа. Нумерацію здійснюють так, щоб атом Карбону карбонільної групи отримав якомога менший номер. Потім до назви насиченого вуглеводню, який містить таку ж саму кількість атомів Карбону, додають суфікс **-он** і цифровий локант, що позначає атом Карбону кетогрупи:



4-метил-2-пентанон



2-метил-3-пентанон

Для деяких кетонів збереглися *тривіальні назви*. Диметилкетон частіше називають ацетоном. Приклади назв кетонів за радикало-функціональною та замісничковою номенклатурами наведені в табл. 23.2.

Таблиця 23.2

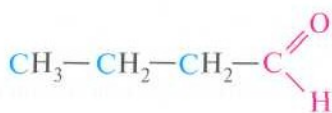
Назви кетонів аліфатичного ряду

Сполука	Назва за номенклатурою	
	радикало-функціональною	замісничковою
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Диметилкетон	Пропанон
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Етилметилкетон	Бутанон
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Метилпропілкетон	2-Пентанон
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Діетилкетон	3-Пентанон

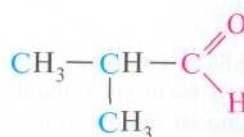
Для карбонільних сполук характерна *структурна ізомерія*. Альдегіди та кетони, які містять однакову кількість атомів Карбону, ізомерні між собою. Так, пропанон

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ і пропаналь $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ є структурними ізомерами (*ізомерами функціональної групи*).

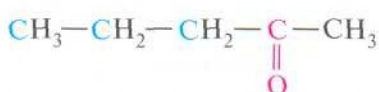
Ізомерія альдегідів і кетонів може бути пов'язана з різною *структурою вуглецевого ланцюга*:



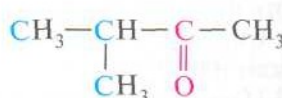
масяний альдегід



ізомасяний альдегід

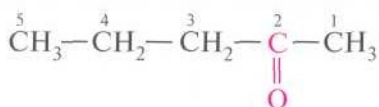


2-пентанон

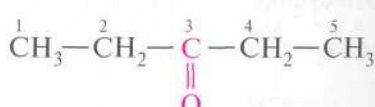


3-метилбутанон

Для кетонів характерна також ізомерія, зумовлена положенням карбонільної групи:



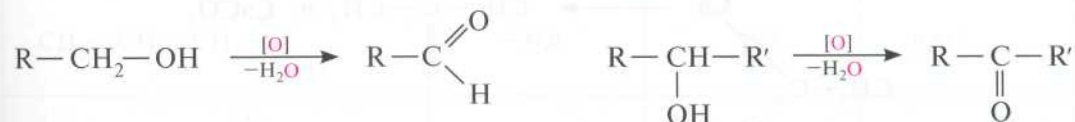
2-пентанон



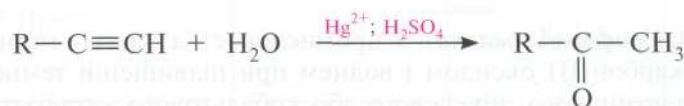
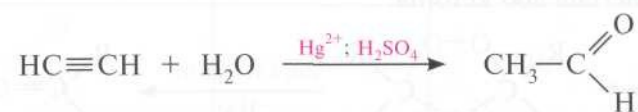
3-пентанон

23.1.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

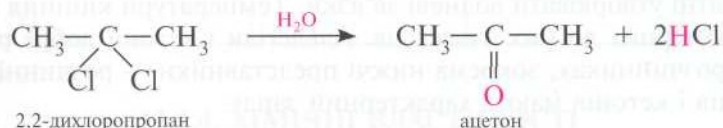
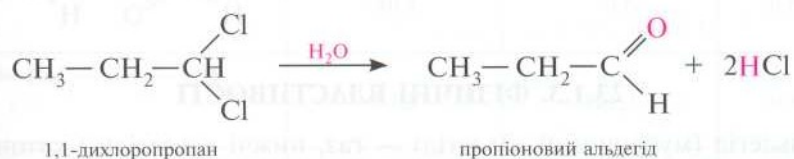
Окиснення спиртів. Первинні спирти окиснюються до альдегідів, а вторинні — до кетонів (див. с. 328).



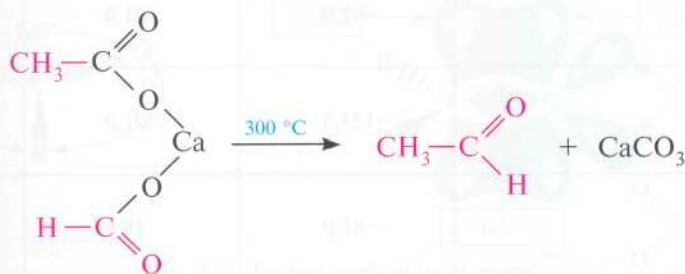
Гідратація алкінів (реакція Кучерова) (див. с. 170, 171). В умовах реакції Кучерова з ацетилену утворюється ацетальдегід, з гомологів ацетилену — кетони:

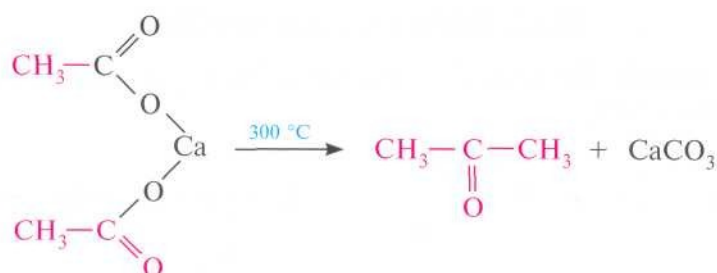


Гідроліз гемінальних дигалогеналканів. При гідролізі *гем*-дигалогеналканів з атомами галогену при первинному атомі Карбону утворюються альдегіди, а при вторинному — кетони:

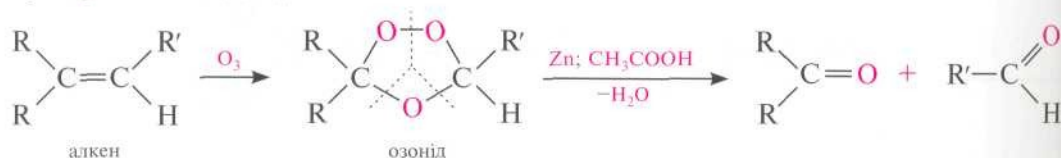


Піроліз солей карбонових кислот. При піролізі (термічний розклад) кальцієвих, барієвих або торієвих солей карбонових кислот утворюються відповідні карбонільні сполуки. Зі змішаної солі мурашиної та іншої карбонової кислоти добувають альдегіди, а в решті випадків утворюються кетони:

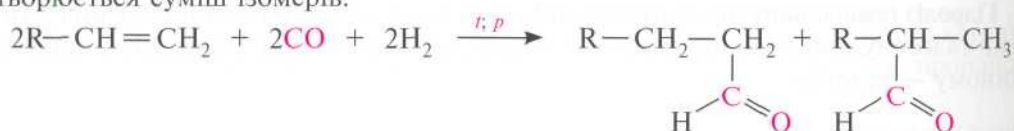




Озоноліз алкенів. При взаємодії алкенів з озоном утворюються *озоніди* — циклічні пероксидні сполуки, які легко розщеплюються цинком в оцтовій кислоті з утворенням альдегідів або кетонів:



Оксосинтез (гідроформілювання). У промисловості альдегіди отримують взаємодією алкенів з карбон(II) оксидом і воднем при підвищеній температурі і тиску в присутності платиного, нікелевого або кобальтового каталізаторів. Зазвичай утворюється суміш ізомерів:



23.1.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Формальдегід (мурашиний альдегід) — газ, нижчі альдегіди і кетони — леткі рідини (табл. 23.3). Киплять вони при нижчій температурі, ніж відповідні спирти, тому що не здатні утворювати водневі зв'язки. Температури кипіння кетонів дещо вищі, ніж в ізомерних до них альдегідів. Альдегіди і кетони добре розчиняються в органічних розчинниках, зокрема нижчі представники — розчинні у воді. Більшість альдегідів і кетонів мають характерний запах.

Таблиця 23.3

Фізичні характеристики альдегідів та кетонів

Сполука	Температура, °C		Густина d_4^{20}
	плавлення	кипіння	
$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	-92,0	-21,0	0,815 (d_4^{-20})
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	-123,5	21,0	0,780
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	-81,0	48,8	0,807

Сполука	Температура, °C		Густина d_4^{20}
	плавлення	кипіння	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-99,0	75,7	0,817
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-65,9	63,5	0,794
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-91,5	103,4	0,809
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-51,0	92,5	0,803 (d_4^{17})
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	-95,0	56,5	0,792
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-86,4	79,6	0,805
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-77,8	101,7	0,809
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-42,0	102,7	0,816 (d_4^{19})

23.1.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Хімічні властивості альдегідів та кетонів визначаються наявністю в їх молекулі карбонільної групи, будову якої зображено на рис. 23.1.

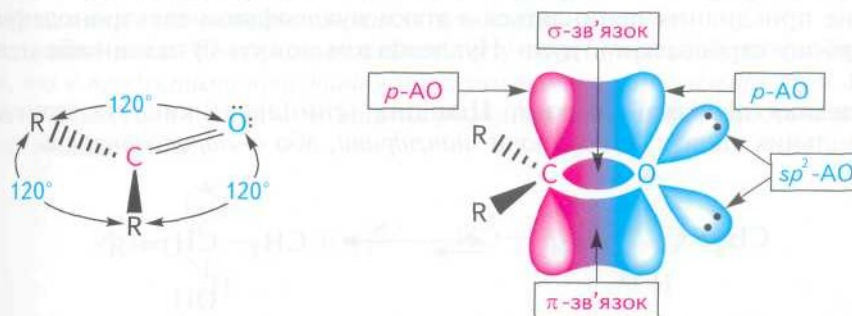


Рис. 23.1. Будова карбонільної групи

Атом Карбону карбонільної групи знаходиться в стані sp^2 -гібридизації і зв'язаний з оточуючими його атомами трьома σ -зв'язками, розташованими в одній площині під кутом 120° . Негібридизована p -орбіталь атома Карбону перекривається з p -орбітальною атома Оксигену, утворюючи π -зв'язок. Атом Оксигену як більш електронегативний елемент притягує до себе σ - і π -електрони (останні більш рухливі, тому що значно слабше утримуються ядрами). Унаслідок цього подвійний зв'язок карбонільної групи сильно поляризований, на атомі Оксигену виникає частковий негативний заряд, а на атомі Карбону — частковий позитивний: $\text{>C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$. Завдяки такій поляризації альдегіди та кетони здатні вступати в реакцію з нуклеофільними реагентами, які атакують атом Карбону карбонільної групи. Реакційна здатність карбонільних сполук визначається величиною часткового позитивного заряду на атомі Карбону групи $\text{>C}=\text{O}$.

Альдегіди, як правило, більш реакційноздатні за кетони. Алкільні радикали за рахунок $+I$ -ефекту зменшують частковий позитивний заряд на атомі Карбону карбонільної групи. Наявність у молекулі кетону двох алкільних груп при карбонільному угрупованні призводить до більшого зниження часткового позитивного заряду, порівняно з молекулою альдегіду. Крім того, алкільні радикали в молекулі кетону більше заважають підходу нуклеофілу до карбонільної групи.



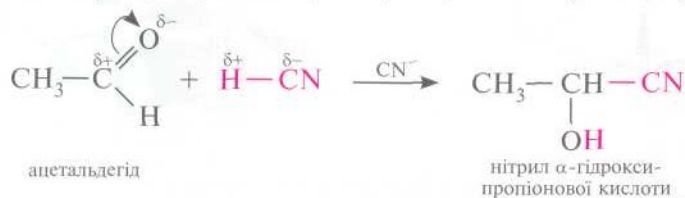
Поряд з реакціями, які перебігають за участі карбонільної групи, для альдегідів та кетонів характерні також перетворення по α -атому Карбону. Виходячи з вищенаведеного, реакції альдегідів та кетонів умовно можна розділити на такі групи:

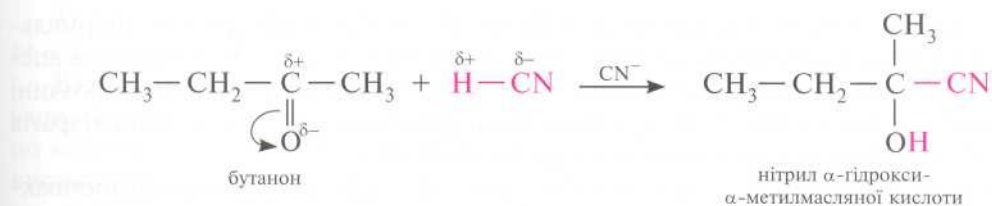
- нуклеофільного приєднання;
- приєднання — відщеплення;
- конденсації;
- за участі α -атома Карбону;
- полімеризації;
- окиснення і відновлення.

РЕАКЦІЇ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ПРИЄДНАННЯ (A_N)

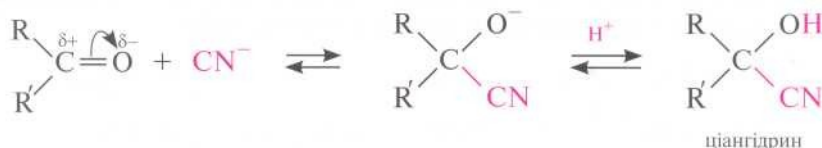
До реакцій A_N альдегідів та кетонів належать: приєднання ціанідної кислоти, натрій гідросульфїту, води, спиртів, взаємодія з магнійорганічними сполуками. Нуклеофільне приєднання починається з атаки нуклеофілом електронodefіцитного атома Карбону карбонільної групи. Нуклеофілом можуть бути іони або нейтральні частинки.

Приєднання ціанідної кислоти. Ціанідна (синильна) кислота приєднується до карбонільних сполук, утворюючи *ціангідрини*, або α -гідроксинітрили:



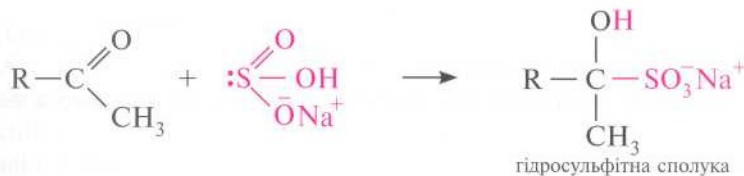
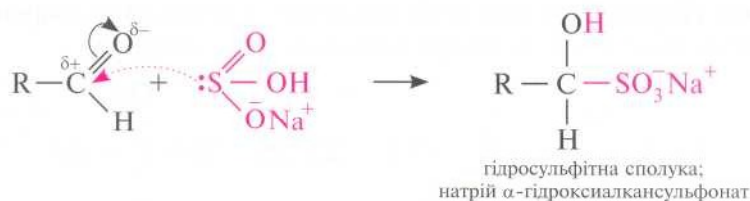


Реакція проходить у присутності основи, нуклеофілом є ціанід-іон:



Утворені ціангідрини можна легко гідролізувати до відповідних α-гідроксикислот, а також для подовження вуглецевого ланцюга цукрів.

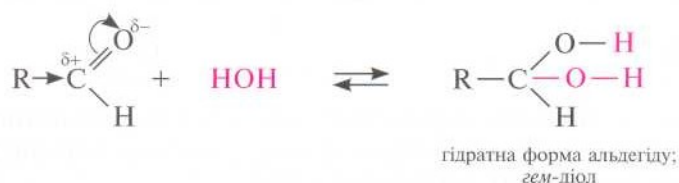
Приєднання натрій гідросульфїту. Альдегіди і метилкетони реагують з натрій гідросульфїтом (бісульфїтом), утворюючи гідросульфїтні сполуки — α-гідроксисульфонати. Кетони більш складної будови в реакцію не вступають. Взаємодія відбувається без каталізатора, тому що гідросульфїт-іон — досить сильний нуклеофіл:



Гідросульфїтні сполуки погано розчиняються у воді і виділяються у вигляді кристалічного осаду. Нагрівання з водним розчином мінеральної кислоти або натрій карбонату приводить до їх руйнування з виділенням вільного альдегіду або кетону.

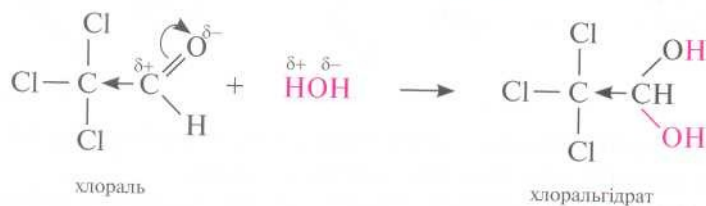
Реакція з натрій гідросульфїтом є якісною на карбонільну групу, а також використовується для виділення та очищення альдегідів і кетонів.

Приєднання води. Розчинення альдегідів у воді супроводжується утворенням гідратів, які є продуктами приєднання молекули води по карбонільній групі. Як правило, гідрати альдегідів нестійкі. У водних розчинах вони перебувають в динамічній рівновазі з альдегідом:



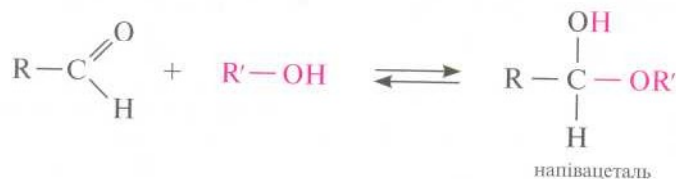
Положення рівноваги визначається будовою карбонільних сполук. Формальдегід у воді практично повністю гідратований, ацетальдегід — наполовину, а ацетон — практично не взаємодіє з водою. Гідрати альдегідів існують лише в розчині і виділити їх неможливо; при перегонці вони розкладаються. Існування гідратів доводять за допомогою фізичних методів дослідження.

У деяких випадках, коли карбонільна група зв'язана із сильним електроноакцепторним замісником, можна виділити гідрат, який утворився, у вільному вигляді. Трихлорацетальдегід (хлораль), приєднуючи молекулу води, перетворюється в хлоральгідрат, який є стійкою кристалічною речовиною:



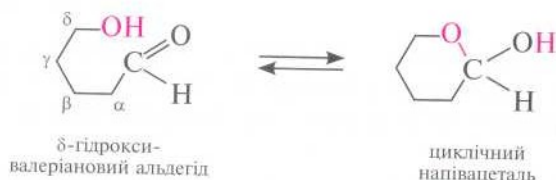
Відокремити воду від хлоральгідрату вдається тільки дією сульфатної кислоти. Хлоральгідрат використовується в медичній практиці як заспокійливий і протисудомний засіб.

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

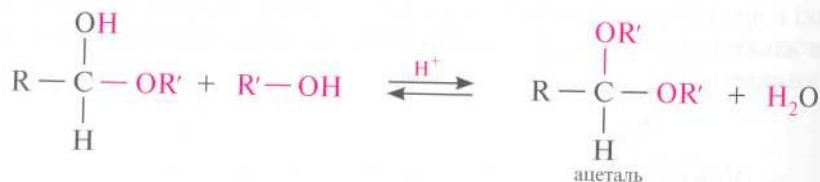


Напівацеталі здебільшого малостійкі.

Винятком є циклічні напівацеталі, які утворюються самовільно з γ - і δ -гідроксильальдегідів:



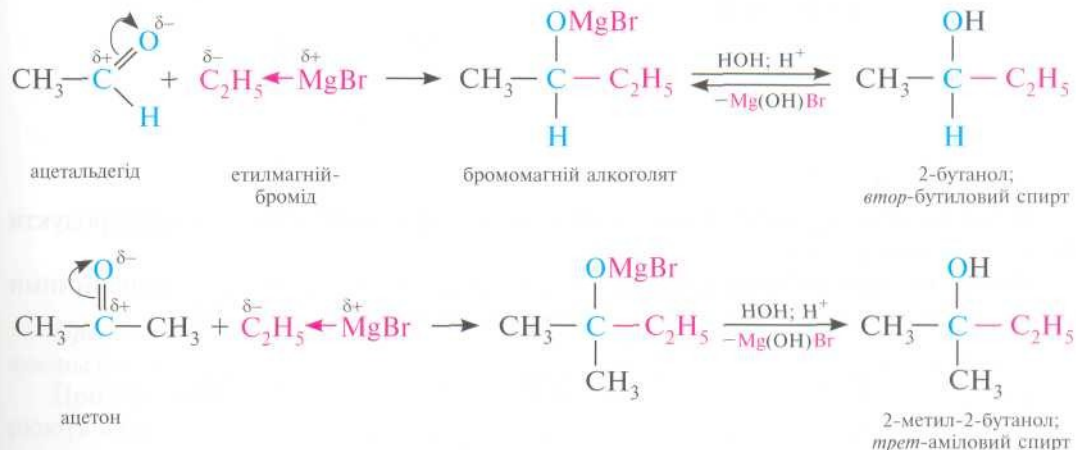
Напівацеталі при подальшій взаємодії з другою молекулою спирту перетворюються в ацеталі:



Ацеталі стійкі в лужному середовищі, але легко гідролізуються до вільного альдегіду в розведених кислотах. Така властивість ацеталів використовується в органічному синтезі для захисту альдегідної групи.

Кетони через низьку реакційну здатність і просторові перешкоди зі спиртами не взаємодіють, тому кеталі добувають, використовуючи інші синтетичні методи.

Взаємодія з магнійорганічними сполуками. Альдегіди та кетони реагують з алкіл- і арилмагнійгалогенідами (реактиви Гриньяра) з утворенням продуктів приєднання по карбонільній групі, які гідролізуються в присутності розведених мінеральних кислот до спиртів:



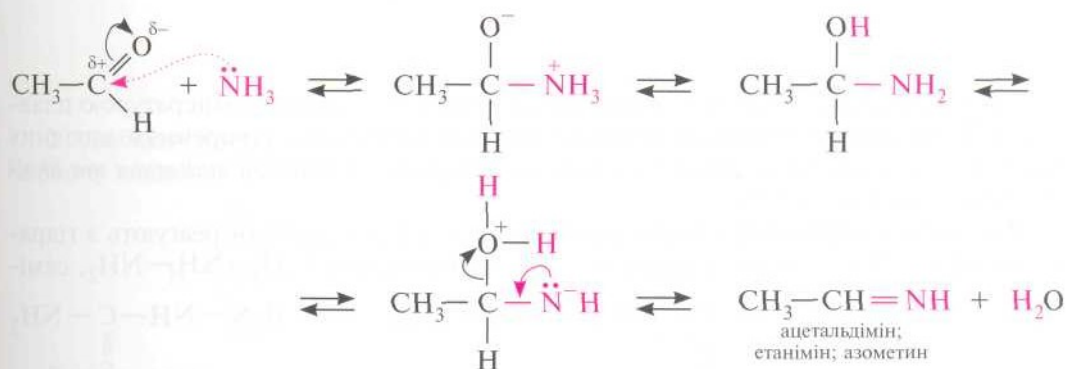
З формальдегіду утворюється первинний спирт, усі інші альдегіди дають вторинні спирти, а кетони — третинні. Реакція приєднання магнійорганічних сполук до альдегідів і кетонів є одним з важливих способів добування спиртів.

РЕАКЦІЇ ПРИЄДНАННЯ — ВІДЩЕПЛЕННЯ

Альдегіди та кетони взаємодіють з N-нуклеофілами (H₂N⁻X, де X = —H, —Alk, —Ar, —OH, —NH₂ тощо) з утворенням нестійких продуктів нуклеофільного приєднання, які стабілізуються завдяки відщепленню молекули води. Ця група реакцій отримала назву «реакції приєднання — відщеплення».

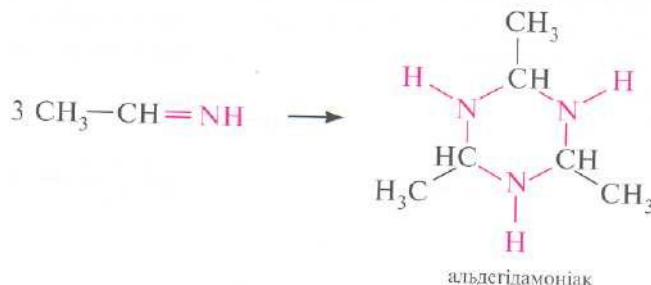
Взаємодія з амоніаком. Альдегіди, приєднуючи молекулу амоніаку, утворюють альдїміни. У процесі реакції спочатку утворюється нестійкий аміноспирт, від якого потім відщеплюється молекула води.

Механізм реакції:



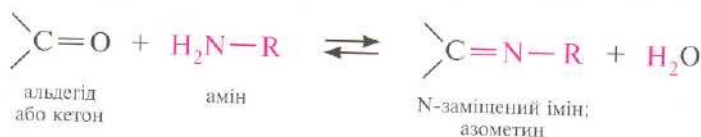
За аналогічним механізмом перебігають реакції з іншими N-нуклеофілами.

Альдіміни — нестійкі сполуки, вони спонтанно циклотримеризуються з утворенням альдегідамоніаку:



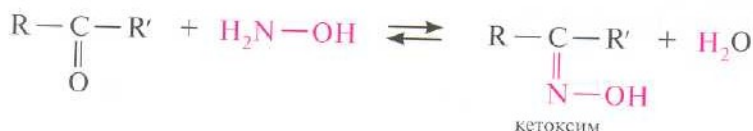
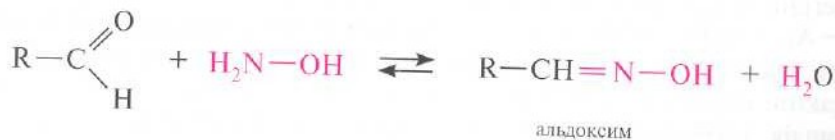
Кетони також взаємодіють з амоніаком, але при цьому утворюються продукти більш складної будови.

Взаємодія з первинними амінами. Альдегіди та кетони реагують з первинними амінами з утворенням N-заміщених імінів (*азометинів*) (див. с. 294).



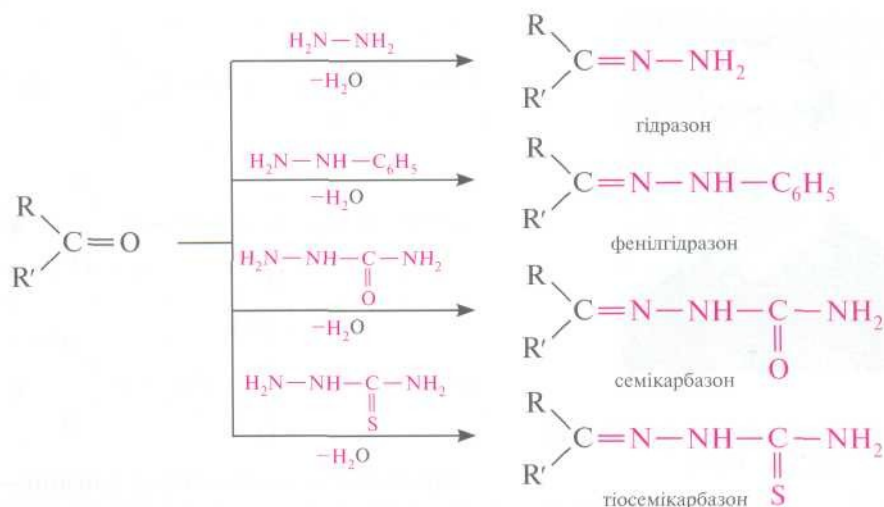
Кетони реагують повільніше, ніж альдегіди. N-Заміщені іміни, які містять у своїй структурі хоча б один арильний радикал, відрізняються значною стійкістю; їх називають *основами Шиффа*.

Взаємодія з гідроксиламіном. Продукти конденсації альдегідів та кетонів з гідроксиламіном називають *альдоксимами* і *кетоксимами*:



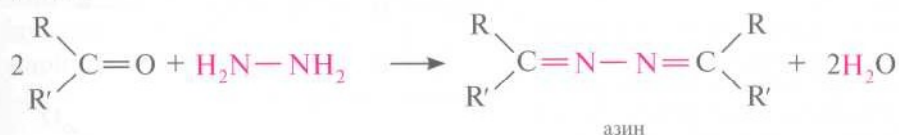
Альдоксими і кетоксими — кристалічні речовини з чіткою температурою плавлення. У кислому середовищі вони легко гідролізуються з утворенням вихідних продуктів. Тому *реакцію утворення оксимів використовують для виділення та ідентифікації альдегідів і кетонів*.

Взаємодія з гідрaziном і його похідними. Альдегіди та кетони реагують з гідрaziном $\text{H}_2\text{N—NH}_2$ і його похідними — фенолгідрaziном $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—NH}_2$, семікарбазидом $\text{H}_2\text{N—NH—C(=O)—NH}_2$, тиосемікарбазидом $\text{H}_2\text{N—NH—C(=S)—NH}_2$ з утворенням гідразонів, семікарбазонів і тиосемікарбазонів відповідно:



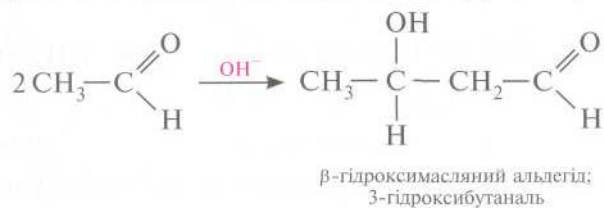
Продукти цих реакцій, подібно до оксимів, добре кристалізуються і використовуються для відкриття альдегідів та кетонів, а також виділення їх із сумішей.

При взаємодії з гідразинном карбонільні сполуки, нарівні з гідразонами, утворюють азини:

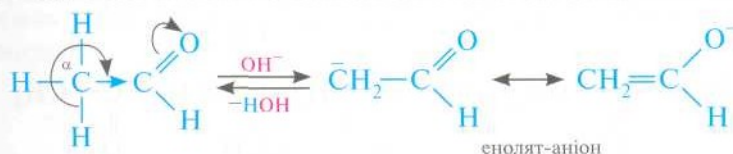


РЕАКЦІЇ КОНДЕНСАЦІЇ

Альдольна конденсація. Альдегіди, які містять атоми Гідрогену при α-атомі Карбону, у присутності каталітичних кількостей основи здатні вступати в реакцію альдольної конденсації. Взаємодія здійснюється за участі рухливого α-атома Гідрогену однієї молекули і карбонільної групи іншої молекули альдегіду та приводить до утворення сполуки зі спиртовою та альдегідною групами (альдоль).



У слабколужному середовищі гідроксид-іон відщеплює протон від α-атома Карбону альдегіду з утворенням спряженого енолят-аніона:



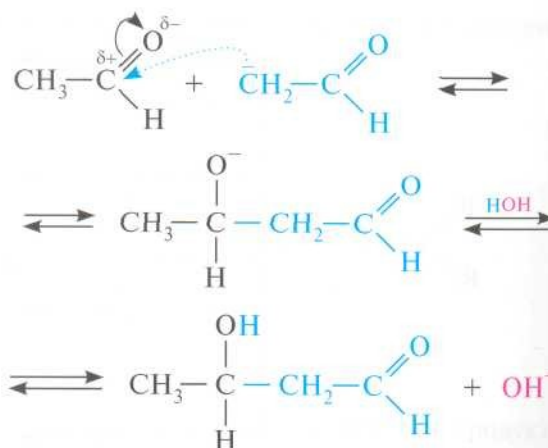
Енолят-аніон має сильні нуклеофільні властивості й атакує атом Карбону карбонільної групи другої молекули альдегіду з утворенням альдолу:



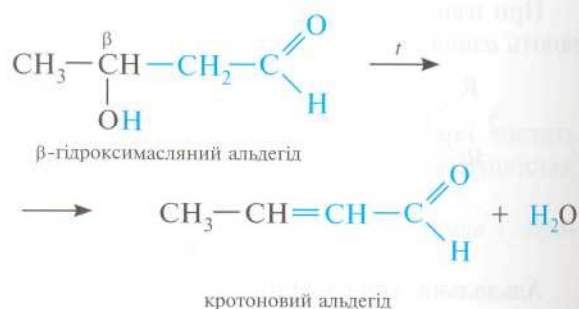
Олександр Порфирійович БОРОДІН
(1833—1887)

Російський композитор і хімік-органік. Закінчив медико-хірургічну академію в Петербурзі (1856). У 1859—1862 роках працював у хімічних лабораторіях Гейдельберга, Парижа і Пізи.

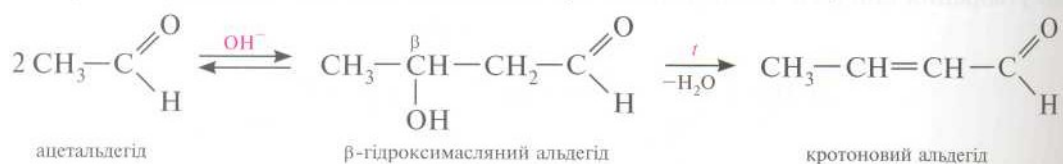
Основні наукові праці — у сфері органічного синтезу. Розробив способи одержання бромозаміщених (1861) і флуорангідридів карбонових кислот (1862). Досліджував (1863—1873) продукти конденсації альдегідів. Здійснив (1872) альдольну конденсацію (одночасно із Ш. А. Вюрцем).



Продукти альдольної конденсації — β-гідроксиальдегіди — при нагріванні легко втрачають воду, перетворюючись в α,β-ненасичені альдегіди:

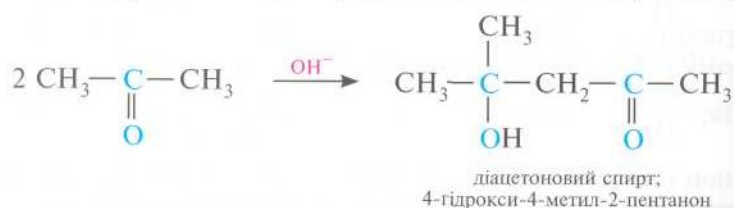


Перехід від насичених альдегідів через стадію утворення альдолю з подальшою внутрішньомолекулярною дегідратацією до α,β-ненасичених альдегідів називають *кротоновою конденсацією*.

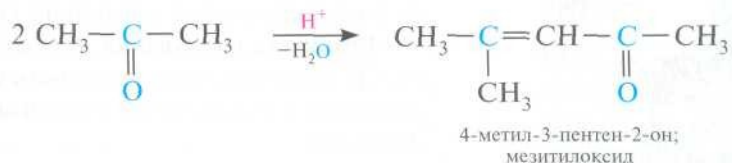


Кротоновій конденсації піддаються альдегіди, які мають у α-положенні метиленову групу.

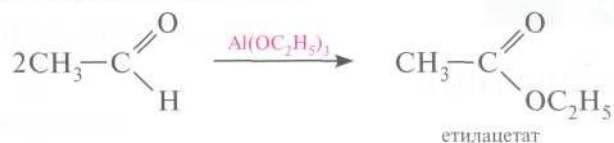
У реакцію альдольної конденсації вступають і кетони, проте через нижчу реакційну здатність кетогрупи взаємодія відбувається в більш жорстких умовах:



У сильноокислому середовищі кетони вступають у реакцію кротонової конденсації з утворенням ненасичених кетонів:

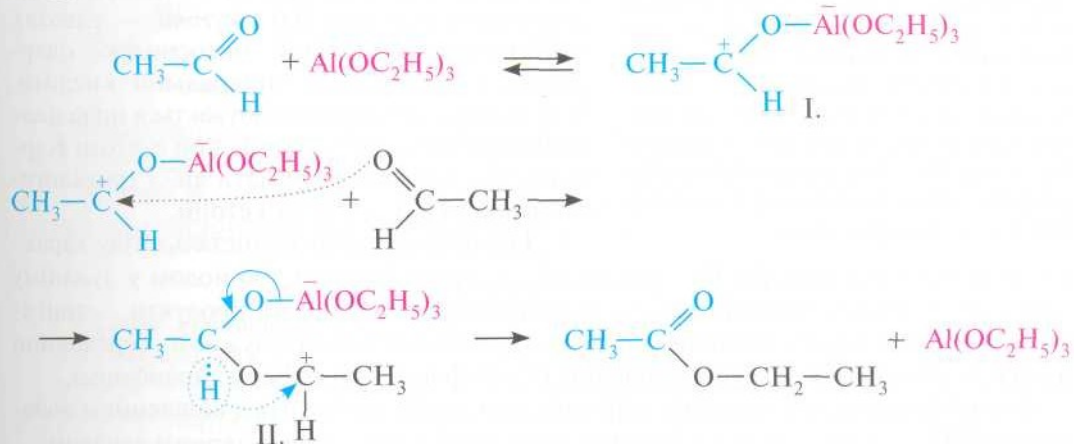


Естеровая конденсація (реакція Тищенко). Російський хімік В'ячеслав Євгенович Тищенко 1906 року виявив, що при нагріванні альдегідів з алюміній етилатом утворюються естери карбонових кислот:



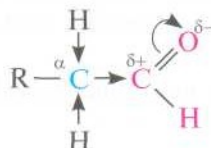
У цій реакції одна молекула альдегіду відновлюється до спирту, а інша — окиснюється до кислоти. Реакції, у процесі яких відбувається самоокиснення — самовідновлення сполуки, отримали назву «диспропорціювання», або «дисмутації».

На початку реакції відбувається приєднання алюміній етилату до карбонільної групи альдегіду. Продукт приєднання (I) вступає у взаємодію з іншою молекулою альдегіду, утворюючи нестійку проміжну сполуку (II), в якій відбувається перенесення гідридного іона (H^-), відщеплення алюміній етилату і формування молекули естеру:



РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТІ α -АТОМА КАРБОНУ

Карбонільна група впливає на вуглеводневий радикал. Як електроноакцепторний замісник вона збільшує рухливість атомів Гідрогену при α -атомі Карбону (СН-кислотність):



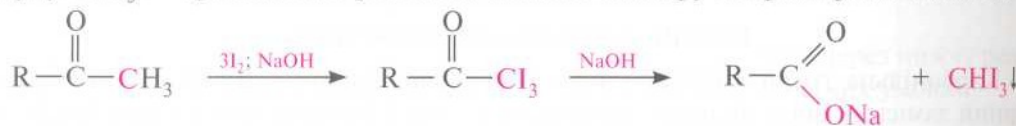


В'ячеслав Євгенович ТИЩЕНКО
(1861—1941)

Радянський хімік, академік (з 1935). Основна сфера наукових інтересів — хімія природних сполук. Розробив (1899) спосіб одержання алкоголятів алюмінію. Відкрив (1906) реакцію естерової конденсації (реакція Тищенко). Вивчав (1890) склад нафти (під керівництвом Д. І. Менделєєва). Автор книги «Каніфоль і скипидар» (1895). Досліджував склад соснової живиці, канадського і російського бальзамів. Розробив каталітичний спосіб одержання камфори зі скипидару. Запропонував новий тип склянок для промивання й осушення газів (склянки Тищенко). Під його керівництвом розроблені способи одержання багатьох хімічно чистих реактивів.

Для метилкетонів та ацетальдегіду характерна *галоформна реакція*. При взаємодії з хлором, бромом або йодом у лужному середовищі вони галогенуються по метильній групі. Отримані продукти — тригалогенкетон або тригалогенацетальдегід — розщеплюються в лужному середовищі на сіль карбонової кислоти і галоформ (хлороформ, бромформ, йодоформ).

У разі йодування в лужному середовищі реакція проходить з виділенням *йодоформу* CHI_3 — кристалічної речовини жовтого кольору з характерним запахом:



Реакцію утворення йодоформу використовують в аналітичній практиці під назвою «*йодоформна проба*». Вона застосовується для відкриття груп $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ і $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$. Спирти, які містять угруповання $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$, в умовах реакції спо-

До групи реакцій, які проходять за участі α -атома Карбону, належать галогенування та розглянута вище альдольна конденсація.

Реакція галогенування. Альдегіди та кетони як CH -кислоти легко вступають у реакції з галогенами з утворенням α -галогенозаміщених продуктів:



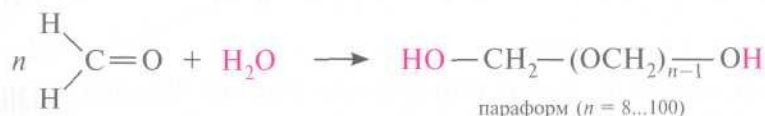
α -Галогенопохідні альдегідів та кетонів мають сльозоточиву дію і називаються лакриматорами (від лат. *lacrima* — сльоза). α -Моногалогенопохідні оксосполук одержують у присутності мінеральної кислоти. У лужному середовищі відбувається подальше заміщення атомів Гідрогену при α -атомі Карбону, що дозволяє отримати ди- і тригалогенозаміщені альдегіди та кетони.

Для метилкетонів та ацетальдегіду харак-

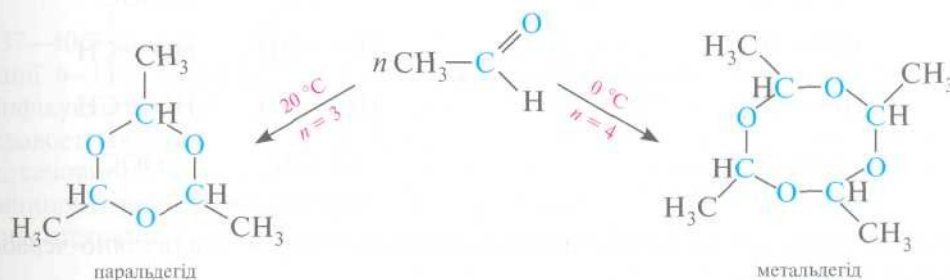
чатку окиснюються до відповідного альдегіду або кетону і лише потім піддаються йодуванню (див. с. 329).

РЕАКЦІЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Альдегіди, на відміну від кетонів, здатні полімеризуватися. Реакція полімеризації проходить за звичайних умов і прискорюється в присутності мінеральних кислот. Так, уже в 40 %-вому водному розчині формальдегіду (формаліну), особливо при температурі нижче 9 °С, спостерігається випадання білого осаду продукту лінійної полімеризації (*параформ*):



Полімеризація ацетальдегіду в присутності слідів сульфатної кислоти приводить до утворення за певних умов двох циклічних продуктів — паральдегіду та метальдегіду. Паральдегід утворюється, якщо реакцію проводити при 20 °С, а метальдегід — при 0 °С:



Паральдегід — рідина (т. кип. 128 °С), метальдегід — тверда речовина, використовується в побуті як сухе паливо під назвою «сухий спирт».

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

РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ ТА ОКИСНЕННЯ

Реакції відновлення. Реакцію відновлення альдегідів та кетонів широко використовують для виробництва спиртів (альдегіди відновлюються до первинних, а кетони — до вторинних спиртів). У техніці спирти добувають унаслідок каталітичного гідрування; приєднання водню відбувається в присутності кобальту, нікелю або платини:



Відновлення альдегідів або кетонів до спиртів у лабораторії здійснюють літій алюмогідридом LiAlH_4 або воднем у момент виділення:

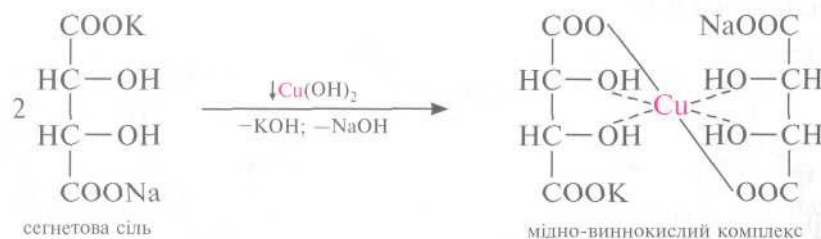


Реакції окиснення. Альдегіди та кетони по-різному реагують на дію окисників. Альдегіди дуже легко окиснюються; навіть при дії таких слабких окисників, якими є іони Ag^+ і Cu^{2+} , вони перетворюються в карбонові кислоти.

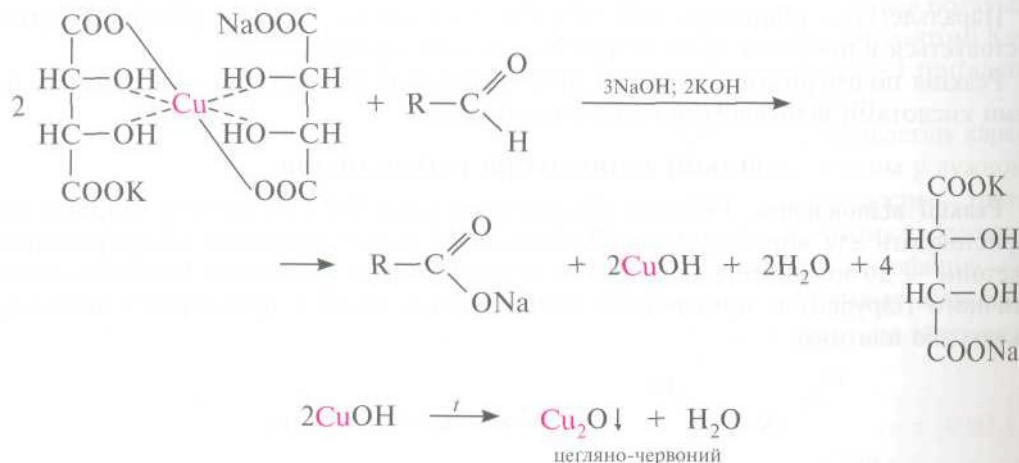
Реакцію окиснення альдегідів амоніачним розчином аргентум оксиду (*реактив Толленса*) називають *реакцією «срібного дзеркала»*. Іон Аргентуму в цій реакції відновлюється до вільного срібла, яке виділяється у вигляді дзеркала на стінках пробірки:



Аліфатичні альдегіди також відновлюють реактив Фелінга (суміш розчину купрум(II) сульфату з лужним розчином калій-натрієвої солі виннокам'яної кислоти):



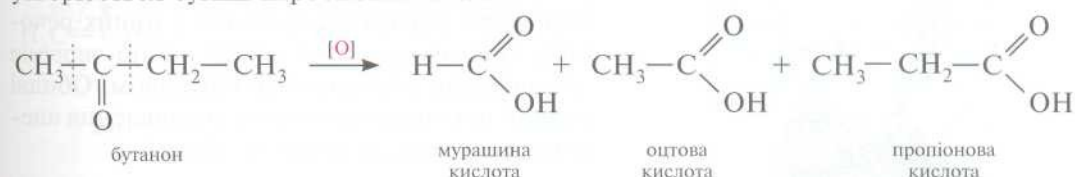
При нагріванні альдегідів з фелінговою рідиною утворюється цегляно-червоний осад купрум(I) оксиду:



Реакції окиснення альдегідів амоніачним розчином аргентум оксиду і реактивом Фелінга використовуються в аналітичній практиці для виявлення альдегідної групи. Кетони за даних умов не окиснюються, тому цими реакціями розрізняють альдегіди і кетони.

Окиснення кетонів відбувається лише в присутності сильних окисників (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ тощо). При цьому відбувається розрив зв'язків $\text{C}-\text{C}$ між ато-

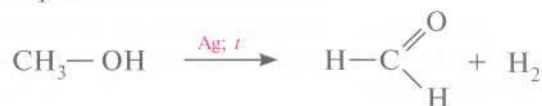
мами Карбону карбонільної групи та вуглеводневого радикала. У результаті реакції утворюється суміш карбонових кислот:



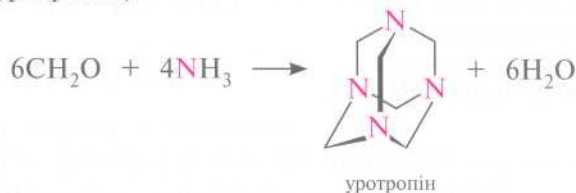
За продуктами реакції окиснення кетонів визначають їх будову.

23.1.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Мурашиний альдегід (формальдегід, метаналь) CH_2O . Безбарвний газ із різким запахом, розчинний у воді. Добувають термічним дегідруванням метанолу (600°C) над срібним каталізатором:



37–40%-вий водний розчин формальдегіду, що містить як інгібітор полімеризації 6–15% метанолу, називають *формаліном*. Формалін використовують як дезінфікуючий та дубильний засіб і консервант для анатомічних препаратів. У промисловості формальдегід використовується у виробництві фенолоформальдегідних, сечовиноформальдегідних та інших смол для потреб електропромисловості і машинобудування. У медицині використовують похідну формальдегіду — гексаметилентетрамін (уротропін):

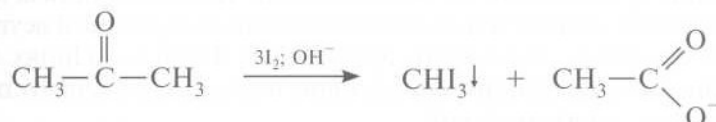


Оцтовий альдегід (ацетальдегід, етаналь) CH_3CHO . Безбарвна рідина з різким запахом (т. кип. 20°C), змішується з водою, етанолом, діетиловим етером у будь-яких співвідношеннях. Може бути отриманий дегідруванням або окисненням етанолу над срібним каталізатором, гідратацією ацетилену (реакція Кучерова).

Використовується для виробництва оцтової кислоти.

Ацетон (диметилкетон, пропанон) CH_3COCH_3 . Безбарвна рідина (т. кип. $56,2^\circ\text{C}$), змішується з водою та органічними розчинниками. Добувають ацетон шляхом сухої перегонки деревини, піролізом кальцій ацетату, дегідруванням 2-пропанолу, кумольним способом тощо.

Ацетон використовують як розчинник органічних речовин (лаки, нітроцелюлоза) і як вихідну речовину в синтезі деяких лікарських препаратів (йодоформу і т. ін.):





Бернгард Христіан Готфрід ТОЛЛЕНС
(1841—1918)

Німецький хімік. Працював (1864—1873) у лабораторії Ш. А. Вюрца у Вищій медичній школі в Парижеві, професор Геттінгенського університету (з 1873) і директор Хіміко-агрономічного інституту цього університету.

Основні наукові дослідження присвячені органічній хімії і біохімії. Займався вивченням вуглеводного обміну в рослинному організмі. Створив методику визначення вуглеводів. Розробив метод одержання фурфуролу дегідратацією пентоз. Уперше здійснив синтез толуену на основі метил- і фенілгалогенідів.

Основні наукові дослідження присвячені органічній хімії і біохімії. Займався вивченням вуглеводного обміну в рослинному організмі. Створив методику визначення вуглеводів. Розробив метод одержання фурфуролу дегідратацією пентоз. Уперше здійснив синтез толуену на основі метил- і фенілгалогенідів.

Основні наукові дослідження присвячені органічній хімії і біохімії. Займався вивченням вуглеводного обміну в рослинному організмі. Створив методику визначення вуглеводів. Розробив метод одержання фурфуролу дегідратацією пентоз. Уперше здійснив синтез толуену на основі метил- і фенілгалогенідів.



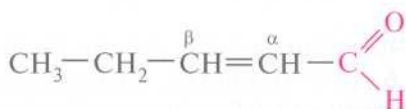
Акролеїн добувають внутрішньомолекулярною дегідратацією гліцерину (див. с. 338) при нагріванні з калій гідросульфатом KHSO_4 , а кетоновий альдегід — у результаті кетонової конденсації ацетальдегіду (див. с. 384).

Для ненасичених альдегідів характерні реакції карбонільних сполук і ненасичених вуглеводнів. α,β -Ненасичені альдегіди, що містять у своїй структурі кон'юговану систему, мають низку особливостей, які відрізняють їх від інших альдегідів. Зокрема, приєднання до них галогеноводнів відбувається всупереч правилу Марковникова. Спочатку проходить приєднання HNaI по кінцях кон'югованої системи з утворенням нестійкого енолу, який відразу ж ізомеризується в альдегід (правило Ельтекова — Ерленмейєра):

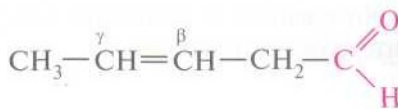
Цією реакцією часто користуються для відкриття ацетону, проте в заданих умовах йодоформ утворюється також з інших речовин. Ацетон дає інтенсивне винно-червоне забарвлення з натрій нітропрусидом. Обидві реакції використовуються для виявлення ацетону в сечі при цукровому діабеті.

23.2. НЕНАСИЧЕНІ АЛЬДЕГІДИ

У молекулі ненасичених альдегідів карбонільна група зв'язана з вуглеводневим радикалом, що містить кратний зв'язок. Залежно від положення подвійного зв'язку в вуглеводневому радикалі розрізняють α,β -, β,γ - і так далі ненасичені альдегіди:



α,β -ненасичений альдегід

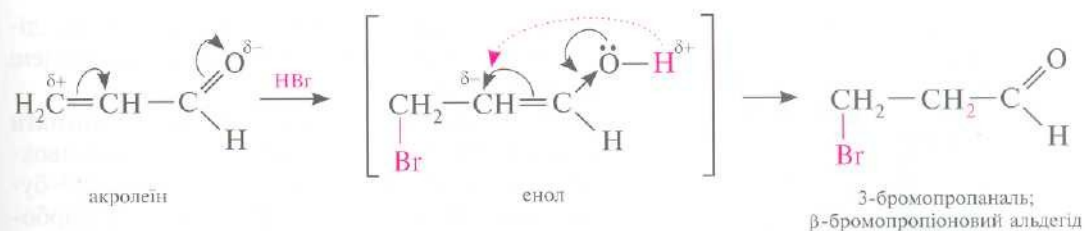


β,γ -ненасичений альдегід

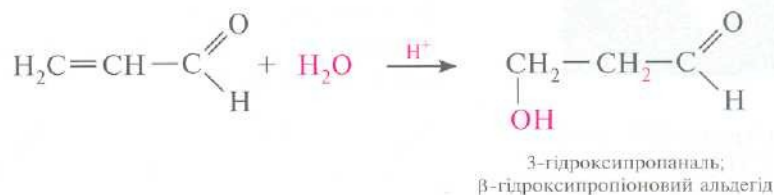
Найбільший інтерес становлять α,β -ненасичені альдегіди, в яких подвійний вуглець-вуглецевий зв'язок кон'югований з карбонільною групою. Найпростішими представниками цієї групи сполук є акролеїн та кетоновий альдегід:

Акролеїн добувають внутрішньомолекулярною дегідратацією гліцерину (див. с. 338) при нагріванні з калій гідросульфатом KHSO_4 , а кетоновий альдегід — у результаті кетонової конденсації ацетальдегіду (див. с. 384).

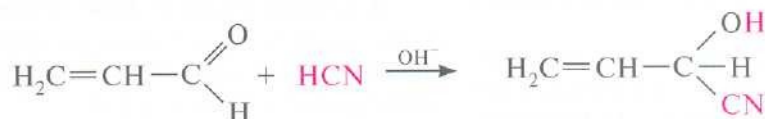
Для ненасичених альдегідів характерні реакції карбонільних сполук і ненасичених вуглеводнів. α,β -Ненасичені альдегіди, що містять у своїй структурі кон'юговану систему, мають низку особливостей, які відрізняють їх від інших альдегідів. Зокрема, приєднання до них галогеноводнів відбувається всупереч правилу Марковникова. Спочатку проходить приєднання HNaI по кінцях кон'югованої системи з утворенням нестійкого енолу, який відразу ж ізомеризується в альдегід (правило Ельтекова — Ерленмейєра):



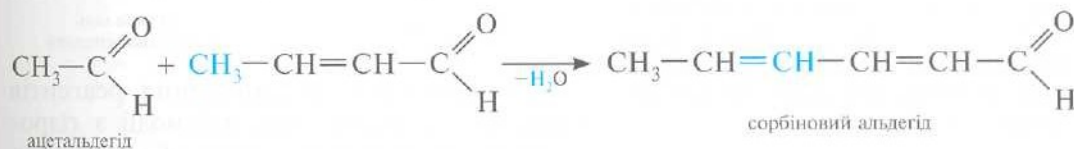
Аналогічно перебігає гідратація в кислому середовищі:



Як карбонільні сполуки ненасичені альдегіди взаємодіють з ціанідною кислотою з утворенням ціангідринів:



Наявність кон'югованої системи в молекулі кротонового альдегіду приводить до підвищеної рухливості атомів Гідрогену метильної групи, завдяки чому він здатний вступати в реакції кротонової конденсації:

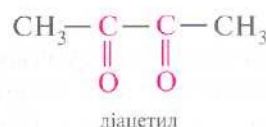


Утворений сорбіновий альдегід здатний вступати в реакцію з новою молекулою ацетальдегіду, тому в процесі реакції утворюється суміш ненасичених альдегідів.

Акролеїн і кротоновий альдегід використовують в синтезі низки сполук, у тому числі і лікарських препаратів.

23.3. ДІАЛЬДЕГІДИ. ДИКЕТОНИ

Сполуки, які містять дві альдегідні групи, належать до *діальдегідів*, а дві кето-групи — до *дикетонів*. Найпростішим представником діальдегідів є гліоксаль або етандіаль, а дикетонів — діацетил або бутандіон:





Герман Христіан ФЕЛІНГ
(1812—1885)

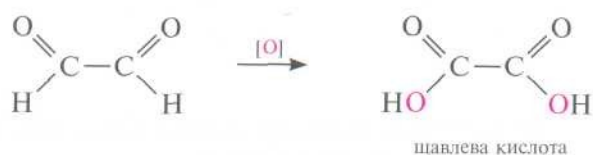
Німецький хімік-органік і технолог. Учень Ю. Лібіха. Працював фармацевтом у Любеку і Бремені. Професор (1839—1882) Вищої технічної школи в Штутгарті.

Основний напрямок наукових досліджень — аналіз і ідентифікація органічних сполук. Вивчав багатоосновні органічні кислоти. Уперше одержав паральдегід (1838), бензонітрил і сукцинімід (1844). Синтезував (1844) бензойну кислоту в результаті гідролізу бензонітрилу. Запропонував (1850) реактив для визначення моносахаридів (реактив Фелінга). Вивчав мінеральні води, дубильні речовини, процес хлібопечення.

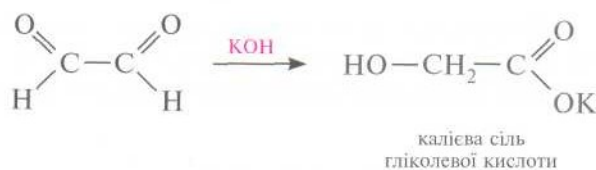
Глюксаль — кристалічна речовина, діацетил — рідина. Обидві речовини забарвлені в жовтий колір.

І глюксаль, і діацетил можна отримати при обережному окисненні відповідних двоатомних спиртів — етиленгліколю і 2,3-бутандіолу. Вони мають характерні для карбонільних сполук властивості. Реакції можуть проходити за участі як однієї, так і двох функціональних груп.

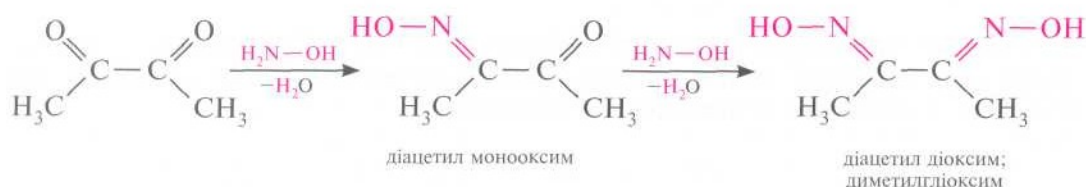
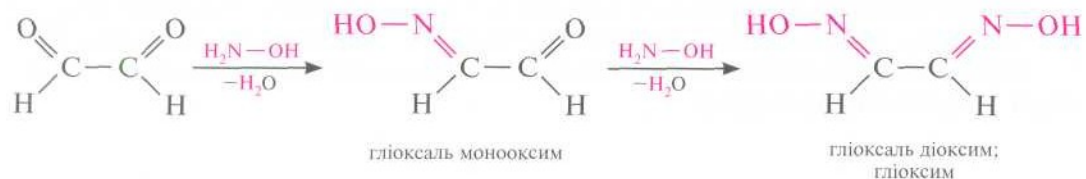
При окисненні глюксалу утворюється щавлева кислота:



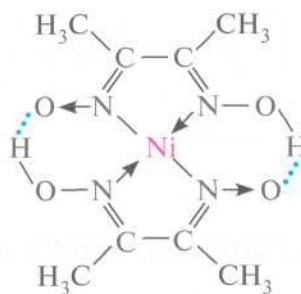
В умовах реакції Канніццаро глюксаль перетворюється в гліколеву кислоту, тобто відбувається внутрішньомолекулярна реакція окиснення — відновлення:



Залежно від співвідношення реагентів глюксаль і діацетил при взаємодії з гідроксиламіном утворюють моно- або діоксими:



Здатність диметилглюксиму утворювати внутрішньокмлексні сполуки з рядом катіонів використовують в аналітичній практиці. Із солями Ніколу(II) диметилглюксим утворює червоно-фіолетовий осад хелатного комплексу.



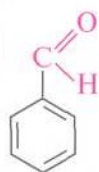
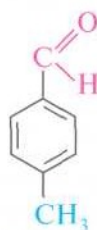
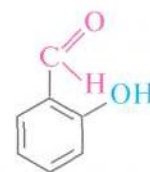
хелатний комплекс

Глюксаль і діацетил використовують у синтезі різних гетероциклів. Діацетил міститься у вершковому маслі і зумовлює його запах. Тому він використовується в харчовій промисловості як ароматизатор для масла, маргарину, сиру.

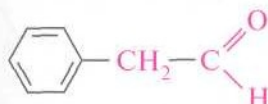
23.4. АРОМАТИЧНІ АЛЬДЕГІДИ І КЕТОНИ

23.4.1. КЛАСИФІКАЦІЯ. НОМЕНКЛАТУРА

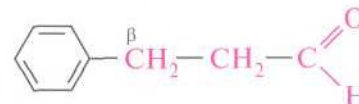
У ряду ароматичних альдегідів виділяють *альдегіди, які містять альдегідну групу в бензеновому ядрі (аренкарбальдегіди)*, і *такі, що містять альдегідну групу в боковому ланцюзі*. Найпростішим представником першої групи є бензальдегід, або бензойний альдегід, який дістав назву від кислоти, в яку він перетворюється при окисненні.

бензальдегід;
бензойний альдегід4-метилбензальдегід;
п-толуїловий альдегід2-гідроксибензальдегід;
саліциловий альдегід

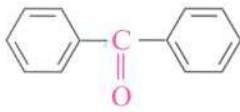
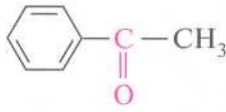
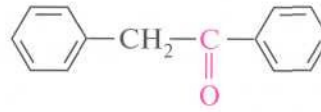
Альдегіди, що містять функціональну групу в боковому ланцюзі, називають, як і похідні альдегідів жирного ряду. Положення фенільного радикала зазвичай позначають літерами грецького алфавіту:



фенілоцтовий альдегід

β-фенілпропіоновий альдегід;
гідрокоричний альдегід

У ряду ароматичних кетонів виділяють *чисто ароматичні* і *жирноароматичні кетони*. У молекулі чисто ароматичних кетонів карбонільна група зв'язана з двома ароматичними радикалами. Якщо один з радикалів аліфатичний, то такі кетони належать до жирноароматичних. Для назв ароматичних кетонів частіше використовують радикало-функціональну номенклатуру (див. с. 373). Широко застосовують також і тривіальні назви:

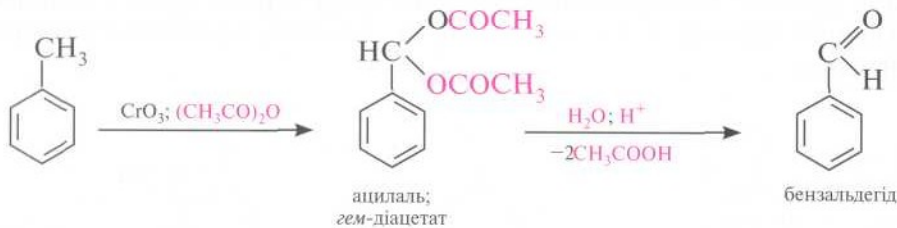
дифенілкетон;
бензофенонметилфенілкетон;
ацетофенон

бензилфенілкетон

23.4.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

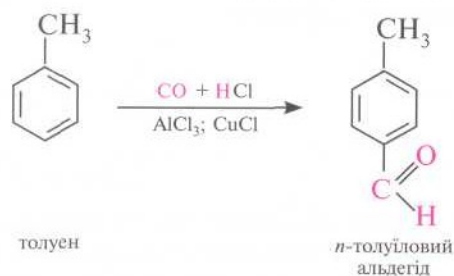
Методи синтезу ароматичних і аліфатичних альдегідів та кетонів багато в чому подібні. Для добування ароматичних карбонільвмісних сполук використовують: окиснення первинних і вторинних ароматичних спиртів, омилення гемінальних дигалогенопохідних вуглеводнів, піроліз кальцієвих солей карбонових кислот та інші способи. Існує *низка специфічних методів* для синтезу ароматичних альдегідів та кетонів.

Окиснення ароматичних вуглеводнів. Пряме окиснення толуєну або інших похідних, що містять метильну групу, зв'язану з бензеновим кільцем (метиларенів), приводить до відповідного альдегіду. Як окисники можуть бути використані хром(VI) оксид, ванадій(V) оксид, манган(IV) оксид тощо. Окиснення хром(VI) оксидом проводять у середовищі оцтового ангідриду. Утворений у процесі окиснення *ацилаль* (естер гідратної форми альдегіду) не піддається наступному окисненню, а в результаті його подальшого гідролізу з високим виходом одержують альдегід:



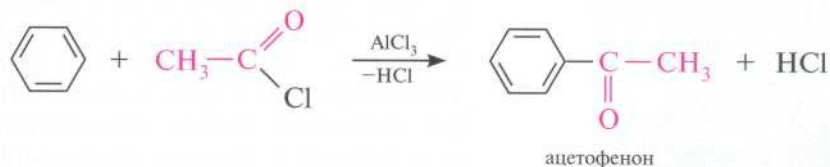
Окиснення ароматичних вуглеводнів з метою добування альдегідів використовують не тільки в хімічній лабораторії, але й у промисловості.

Реакція Гатгермана — Коха. Метод ґрунтується на прямому введенні альдегідної групи в бензенове ядро. Цю реакцію також називають *реакцією формілювання*. Формілювання ароматичних вуглеводнів проводять сумішшю карбон(II) оксиду і хлороводню в присутності алюміній хлорид і купрум(I) хлориду:



Реакція здійснюється тільки з порівняно активними аренами, використовується для добування алкіл- і галогенозаміщених ароматичних альдегідів. Бензальдегід в умовах цієї реакції утворюється з незначним практичним виходом.

Реакція Фріделя — Крафтса. Основним методом добування ароматичних кетонів є ацилювання ароматичних вуглеводнів за Фріделем — Крафтсом. Як ацилюючі реагенти найчастіше використовують галогенангідриди або ангідриди карбонових кислот:



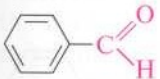
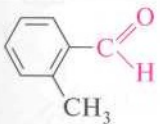
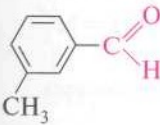
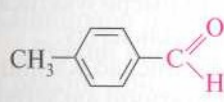
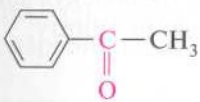
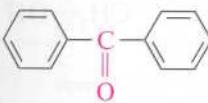
Реакція проходить за механізмом S_E (див. с. 203).

23.4.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Ароматичні альдегіди та кетони — це рідини або тверді речовини (табл. 23.4), нерозчинні у воді. Ароматичні альдегіди мають запах гіркої мигдалю, з видаленням альдегідної групи від бензенового ядра запах стає різкішим. Кетонам властиві досить приємні запахи.

Таблиця 23.4

Фізичні характеристики ароматичних альдегідів та кетонів

Сполука	Назва	Температура, °C		Густина, d_4^t
		плавлення	кипіння	
	Бензальдегід	-26,0	179,2	1,0447 (d_4^{20})
	o-Толуїловий альдегід	—	195,5	1,0386 (d_4^{19})
	m-Толуїловий альдегід	—	199,0	1,0189 (d_4^{21})
	p-Толуїловий альдегід	—	205,0	1,0194 (d_4^{17})
	Ацетофенон	19,7	202,3	1,0281 (d_4^{20})
	Бензофенон	48,1	306,0	1,0976 (d_4^{50})



Людвіг ГАТТЕРМАН
(1860—1920)

Німецький хімік-органік. Основні наукові праці присвячені синтетичній органічній хімії. Відкрив (1890) реакцію обміну діазогрупи в ароматичних солях діазонію на атом галогену або ціаногрупу в присутності металічної міді (реакція Гаттермана). Спільно зі своїм співпрацівником Й. А. Кохом розробив (1897) метод одержання ароматичних альдегідів, який ґрунтується на формілюванні ароматичних вуглеводнів під дією карбон(II) оксиду і хлороводню в присутності кислот Льюїса.

Відкрив (1898) формілювання фенолів та їх етерів. Автор підручника «Практичні роботи з органічної хімії» (1894).

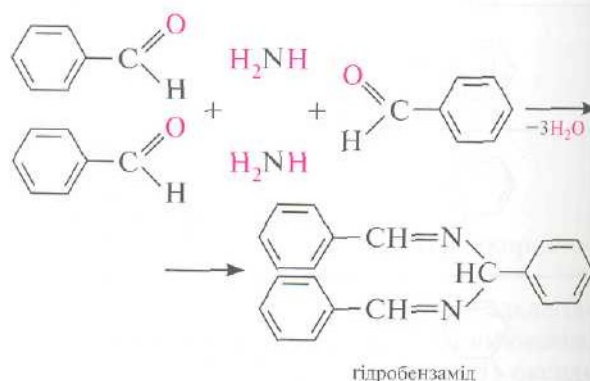
23.4.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Хімічні властивості ароматичних альдегідів та кетонів багато в чому подібні до властивостей альдегідів та кетонів жирного ряду. Ароматичні альдегіди дають реакцію «срібного дзеркала», утворюють ацеталі, шангідрини, гідросульфідні сполуки, альдоксими, гідразони, азометини. Однак ароматичні альдегіди не вступають у реакцію альдольної конденсації, дуже важко полімеризуються, в інших співвідношеннях взаємодіють з амоніаком.

Ароматичні кетони порівняно з кетонами жирного ряду мають меншу реакційну здатність. Тому вони не утворюють гідросульфідних сполук, бензофенон не реагує з ціанідною кислотою.

Ароматичні альдегіди і кетони виявляють низку специфічних властивостей.

Взаємодія з амоніаком. Ароматичні альдегіди вступають у взаємодію з амоніаком у співвідношенні 3 : 2 з утворенням гідробензаміду:

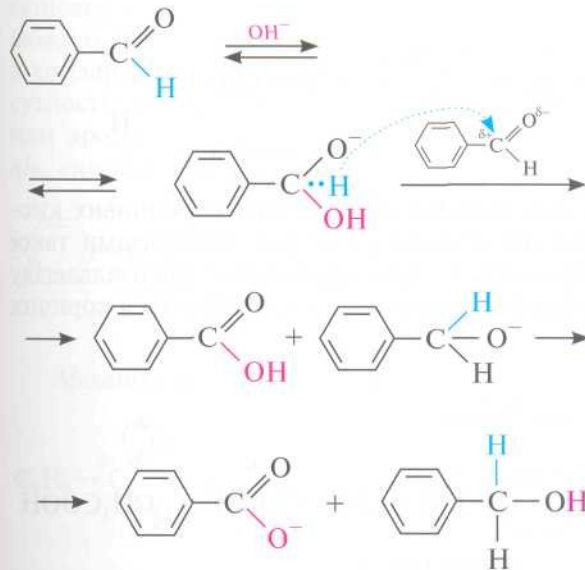


Утворений у процесі реакції імін бензальдегіду не здатний полімеризуватися, дві його молекули вступають у реакцію з третьою молекулою бензальдегіду.

Реакція Канніццаро. Відкрита 1853 року італійським ученим Станіслао Канніццаро. У присутності сильної основи або концентрованого луґу ароматичні альдегіди вступають у реакцію диспропорціювання. При цьому одна з двох молекул альдегіду окиснюється до відповідної кислоти, а інша — відновлюється до спирту:

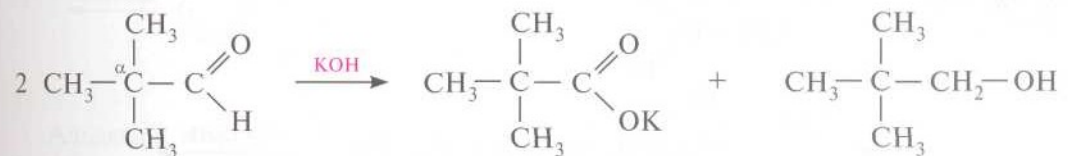
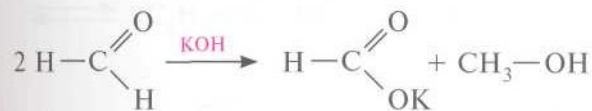


Механізм реакції:



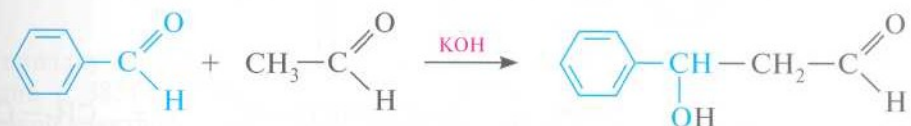
Реакція перебігає з переносом гідридного іона (H^-).

У реакцію Канніццаро вступають також деякі альдегіди жирного ряду, зокрема формальдегід, і альдегіди, які не містять атомів Гідрогену при α -атомі Карбону:



Альдегіди, які містять атоми Гідрогену при α -атомі Карбону, в умовах реакції Канніццаро осмолюються.

Реакції конденсації. Ароматичні альдегіди в присутності основ здатні вступати в реакції конденсації з альдегідами, кетонами, ангідридами карбонових кислот, що містять рухливі атоми Гідрогену при α -атомі Карбону. Бензальдегід вступає в реакцію альдольної конденсації з ацетальдегідом. Альдольна конденсація двох різних карбонільних сполук називається *перехресною альдольною конденсацією*:



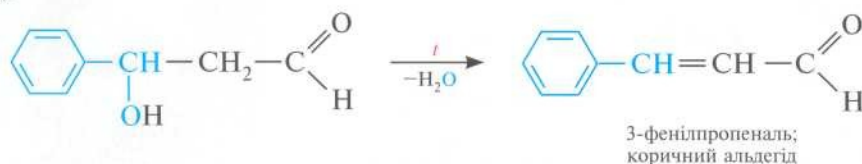
3-гідрокси-3-фенілпропаналь.



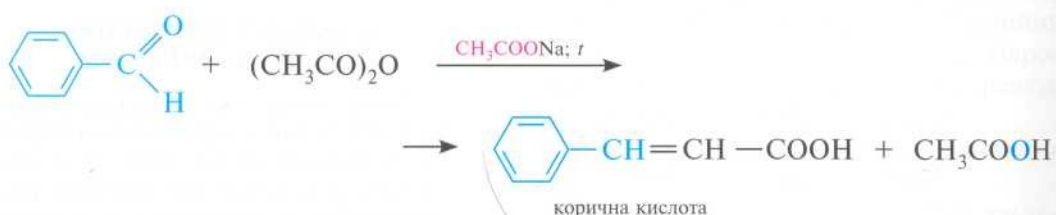
Станіслао КАННІЦЦАРО (1826—1910)

Італійський хімік. Отримав медичну освіту. Один із засновників атомно-молекулярної теорії. Вивчаючи дію калій гідроксиду на бензальдегід, відкрив (1853) бензиловий спирт, а також окисно-відновне диспропорціонування ароматичних альдегідів (реакція Канніццаро). Синтезував хлористий бензоїл, з нього — фенілоцтову кислоту. Запропонував систему основних хімічних понять. Уніс ясність у питання про відмінності в значеннях атомних, молекулярних і еквівалентних мас. Запропонував раціональну систему атомних мас. Установив і обґрунтував правильні атомні маси елементів.

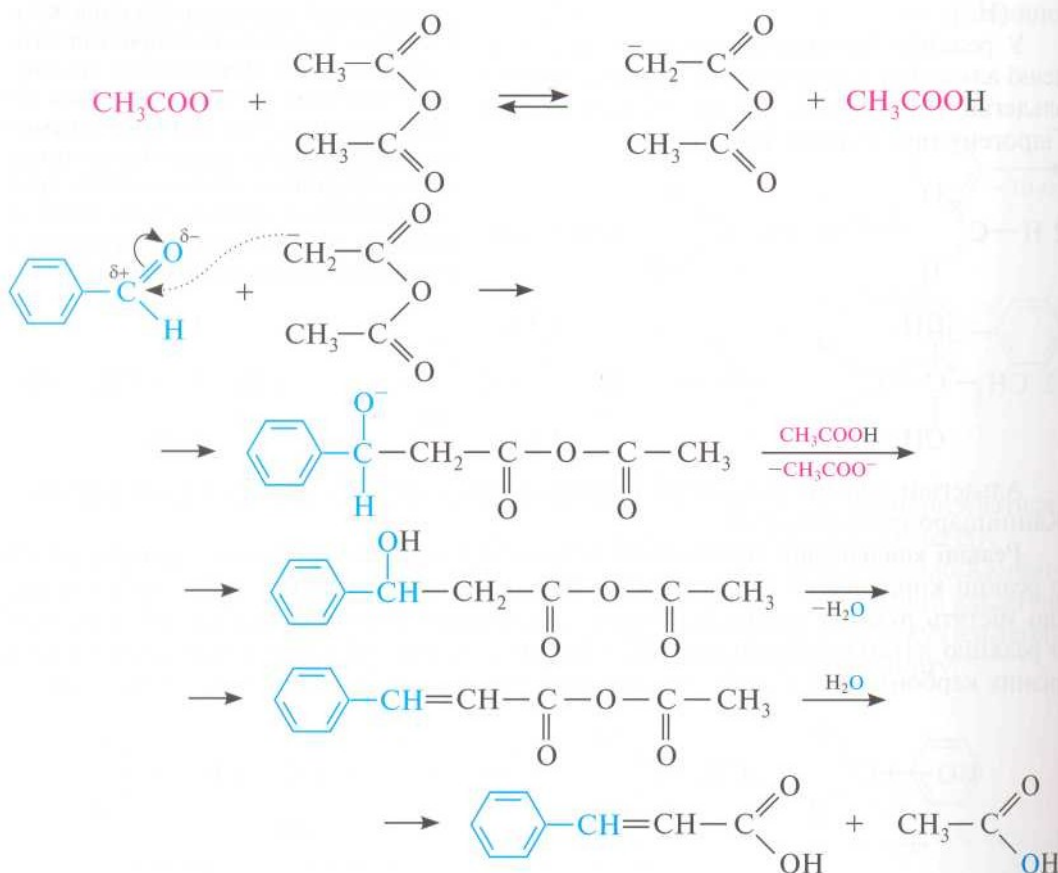
Альдоль, який утворюється, легко втрачає воду, перетворюючись в коричний альдегід:



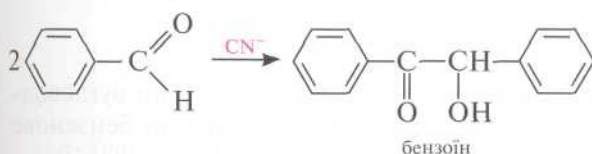
Реакція ароматичних альдегідів з ангідридами аліфатичних карбонових кислот у присутності основ відома як *реакція Перкіна* (1868 р.). Продуктами такої конденсації є α,β -ненасичені карбонові кислоти. Так, при взаємодії бензальдегіду з оцтовим ангідридом у присутності натрій або калій ацетату утворюється корична кислота:



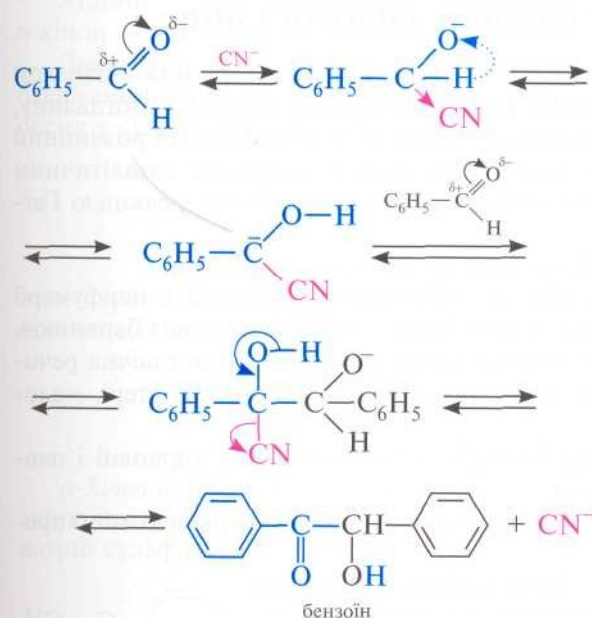
Механізм реакції:



Бензоїнова конденсація. Специфічною реакцією альдегідів ароматичного ряду є *бензоїнова конденсація*. Суть цієї реакції полягає в конденсації двох молекул альдегіду в присутності солей ціанідної кислоти з утворенням ароматичних α -гідрокисетонів (*бензоїнів, ацилоїнів*):

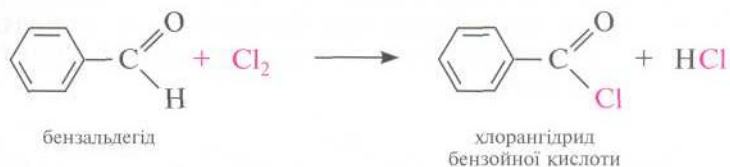


Механізм бензоїнової конденсації:



Альдегіди жирного ряду в умовах реакції бензоїнової конденсації утворюють альдоли.

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



У випадку аліфатичних альдегідів реакція перебігає за вуглеводневим радикалом (див. с. 385).

Реакції електрофільного заміщення в бензеновому ядрі. Для ароматичних альдегідів, поряд з реакціями, що перебігають по альдегідній групі, характерні реакції



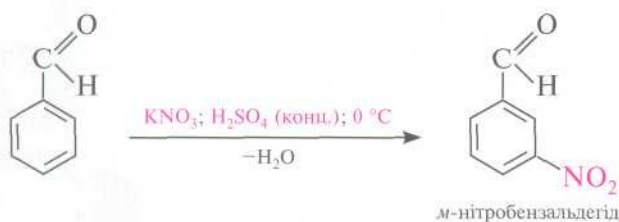
Вільям Генрі ПЕРКІН (старший)
(1838—1907)

Англійський хімік-органік і промисловець. Працював переважно у своїй домашній лабораторії. У 18-літньому віці виділив і запатентував один з перших синтетичних барвників — мовеїн.

Запропонував спосіб одержання аніліну з нітробензену, алізарину з продуктів кам'яновугільного дьогтю. Відкрив (1868) реакцію одержання α -заміщених коричневих кислот конденсацією ароматичних альдегідів з ангідридами аліфатичних карбонових кислот у присутності основ (реакція Перкіна). Синтезував (1877) кумарин і коричну кислоту.

Американська секція Товариства хімічної промисловості заснувала медаль Перкіна, яка присуджується щорічно за кращі досягнення в хімічній промисловості США.

електрофільного заміщення за участі бензенового ядра (сульфування, нітрування і т. ін.). Альдегідна група направляє замісник у *m*-положення:



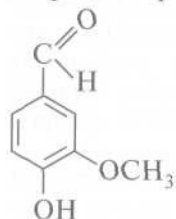
У реакції S_E ароматичні альдегіди вступають важче, ніж ароматичні вуглеводні, що пов'язано з електроноакцепторною дією альдегідної групи на бензенове ядро.

23.4.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Бензальдегід (бензойний альдегід) C_6H_5-CHO . Безбарвна рідина з запахом гіркої мигдалю (т. кип. $179,2^\circ C$), утворюється при гідролізі глікозиду амігдаліну, який міститься в мигдалі, кісточках персиків, абрикосів. Бензальдегід розчинний у спирті, практично нерозчинний у воді. Його можна одержати каталітичним окисненням толуєну, омиленням бензиліденхлориду або з бензену реакцією Гаттермана — Коха.

На повітрі бензальдегід легко окиснюється до бензойної кислоти.

Бензойний альдегід використовується як ароматична речовина в парфумерії і харчовій промисловості, як сировина для виробництва арилметанових барвників.

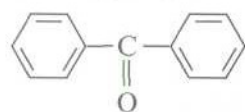
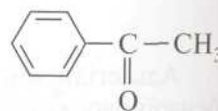


Ванілін (4-гідрокси-3-метоксибензальдегід). Кристалічна речовина (т. пл. $81-83^\circ C$), добре розчиняється в спирті, етері, малорозчинна у воді.

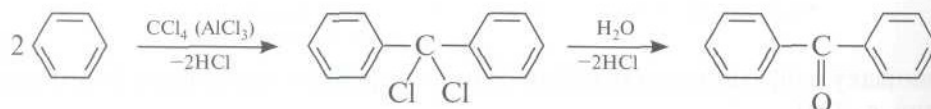
Ванілін як пахучу речовину використовують у харчовій і парфумерній промисловості.

Він є вихідною речовиною в синтезі протитуберкульозного препарату «Фтивазид».

Ацетофенон (метилфенілкетон). Кристалічна речовина (т. пл. $19,6^\circ C$, т. кип. $202,3^\circ C$), розчиняється в спирті, етері, бензені, нерозчинна у воді. Ацетофенон використовують як пахучу речовину в парфумерії, а також у синтезі деяких лікарських препаратів.

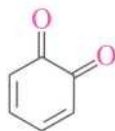


Бензофенон (дифенілкетон). Кристалічна речовина, розчинна в етері, у спирті, бензені, нерозчинна у воді. Одержують бензофенон взаємодією бензену з тетрачлорометаном з подальшим гідролізом проміжного продукту — дифенілдіхлорометану:

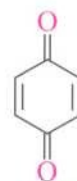


Бензофенон знайшов своє застосування у виробництві ароматизаторів, синтезі барвників тощо.

Хінони. Це циклічні α,β -ненасичені дикетони. Найпростішими представниками цього класу сполук є *o*-хінон і *n*-хінон:



o-хінон;
1,2-бензохінон;
3,5-циклогексадієн-1,2-діон

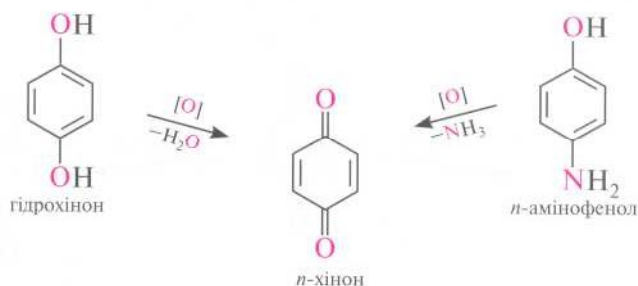


n-хінон;
1,4-бензохінон;
2,5-циклогексадієн-1,4-діон

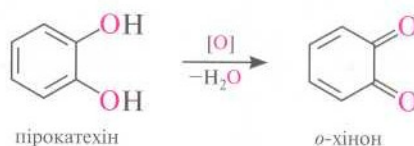
n-Хінон уперше був виділений 1838 року російським хіміком Олександром Абрамовичем Воскресенським при окисненні хінної кислоти.

Хінони — забарвлені кристалічні речовини: *o*-хінон — яскраво-червоний, *n*-хінон — жовтий.

Добувають хінони окисненням двохатомних фенолів або амінофенолів. Для одержання *n*-хінону як окисник використовують калій дихромат або манган(IV) оксид у сульфатній кислоті:

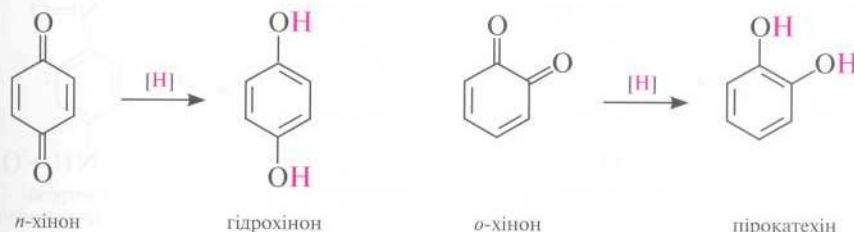


o-Хінон найчастіше добувають окисненням пірокатехіну аргентум оксидом; реакцію проводять у середовищі етеру або бензену без доступу вологи в присутності натрій сульфату:

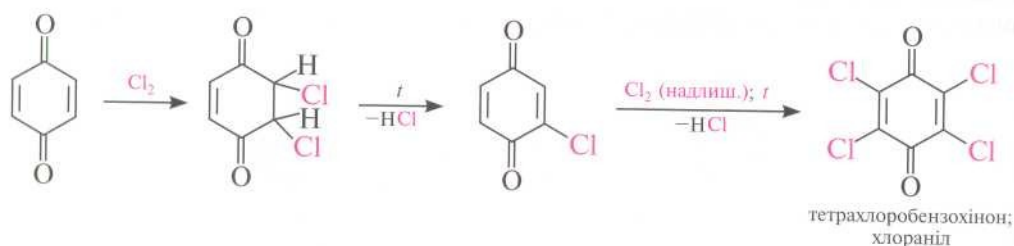


Хімічні властивості хінонів обумовлені наявністю в їх структурі кратних зв'язків і карбонільних груп.

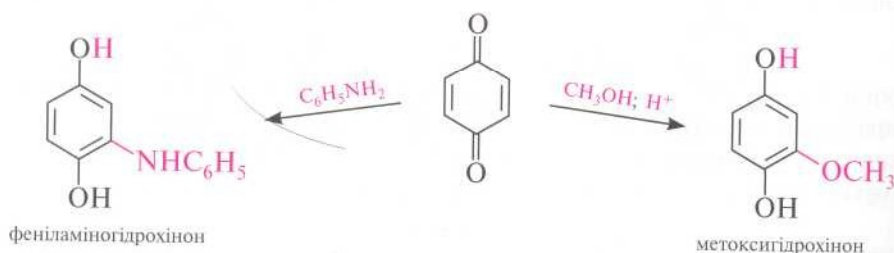
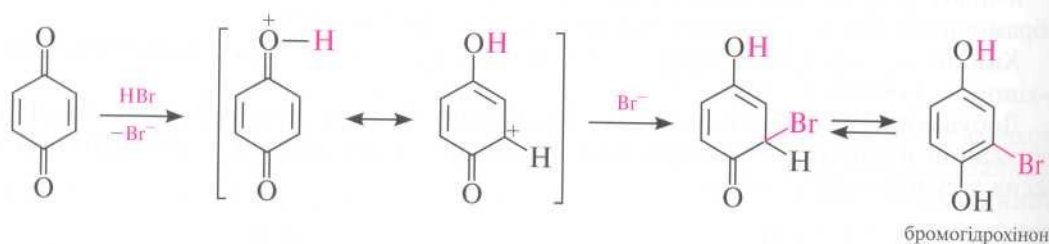
Хінони легко відновлюються до двохатомних фенолів:



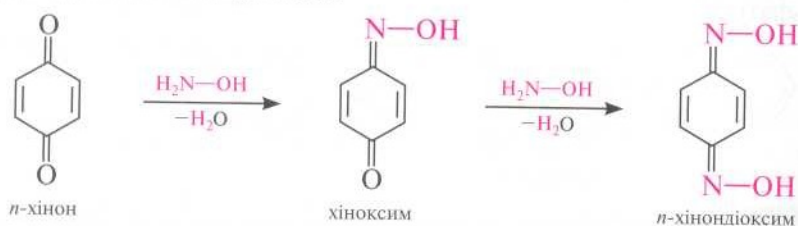
n-Хінон реагує з галогенами:



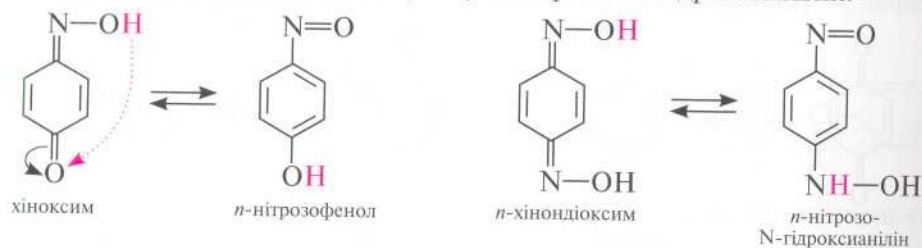
Приєднання галогеноводневих кислот, амінів, спиртів (у присутності кислот) проходить за типом 1,4-приєднання з подальшою ароматизацією продукту приєднання:



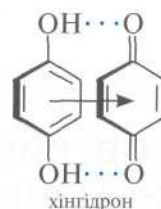
При взаємодії *n*-хінону з гідроксиламіном залежно від співвідношення реагентів утворюються моно- або діоксим:



У розчинах зазвичай спостерігається часткове перетворення *n*-хіноксиму в *n*-нітрозофенол, а *n*-хінондіоксиму — у *n*-нітрозо-*N*-гідроксианілін:

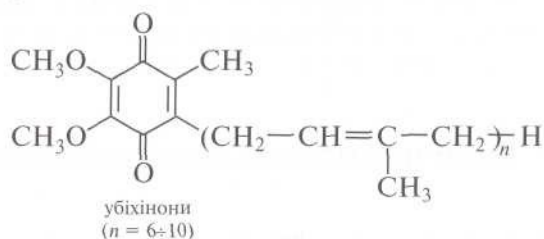


З фенолами хінони утворюють міцні комплекси з переносом заряду. Унаслідок взаємодії *n*-хінону з гідрохіноном утворюється стійка сполука хінгідрон.

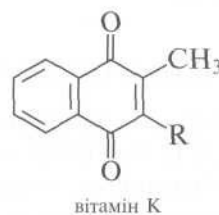


Окисні властивості хінонів виявляються в низці біохімічних процесів.

Важливими похідними 1,4-бензохінонів є *убіхінони* (від лат. *ubiquitous* — присутній усюди). Убіхінони містяться в кожній живій клітині і беруть участь у найскладніших біохімічних процесах. За класифікацією ферментів вони належать до групи коферментів Q.



1,4-Нафтохіноновий фрагмент міститься в деяких сполуках групи вітаміну K, які стимулюють процес згортання крові.



Хінони використовують для виробництва барвників, проявників для фотографії; *n*-бензохінон застосовують як дубильну речовину.

Глава 24

КАРБОНОВІ КИСЛОТИ. МОНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Карбонowymi кислотами називають похідні вуглеводнів, що містять у своєму складі одну або кілька карбоксильних груп —COOH.

Залежно від природи вуглеводного радикала, зв'язаного з карбоксильною групою, розрізняють *аліфатичні* (насичені і ненасичені), *аліциклічні* та *ароматичні карбоніві кислоти*. За кількістю карбоксильних груп кислоти поділяють на *монокарбоніві*, *дикарбоніві*, *трикарбоніві* і *полікарбоніві*.

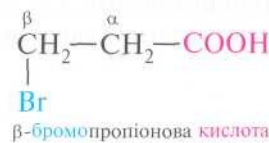
24.1. НАСИЧЕНІ МОНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Насиченими монокарбонowymi кислотами називають похідні насичених вуглеводнів, що містять у своєму складі одну карбоксильну групу —COOH.

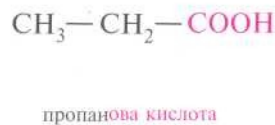
Загальна формула $C_nH_{2n+1}COOH$.

24.1.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

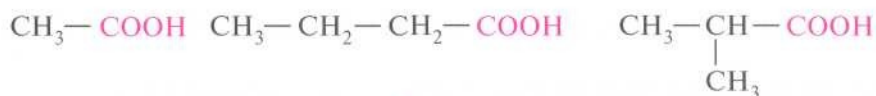
У назвах карбоніві кислот широко використовують *тривіальну номенклатуру*: $H-COOH$ — мурашина кислота, CH_3-COOH — оцтова, CH_3-CH_2-COOH — пропіонова і т. д. Положення замісників відносно карбоксильної групи в тривіальних назвах позначають грецькими літерами α , β , γ і т. д.:



За *замісничовою номенклатурою IUPAC* назви карбоніві кислот утворюють від назв вуглеводнів, включаючи і атом Карбону карбоксильної групи, до яких додають суфікс *-ова кислота*. Нумерацію головного вуглецевого ланцюга починають з атома Карбону карбоксильної групи:



Іноді назви карбоніві кислот утворюють від назви вуглеводню, що містить як замісник карбоксильну групу, і словосполучення *-карбонова кислота*:

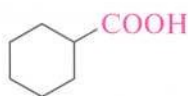


метанкарбонова кислота

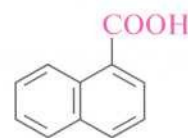
1-пропанкарбонова кислота

2-пропанкарбонова кислота

Цей спосіб частіше застосовують у випадках, коли карбоксильна група зв'язана з циклічною структурою.

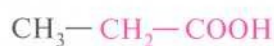


циклогексанкарбонова кислота

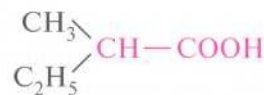


1-нафталенкарбонова кислота

За *раціональною номенклатурою* насичені монокарбонові кислоти розглядають як похідні оцтової кислоти:



метилоцтова кислота



етилметилоцтова кислота

Назви деяких монокарбонових кислот наведені в табл. 24.1.

Таблиця 24.1

Назви насичених монокарбонових кислот

Формула	Назва кислоти за номенклатурою		
	тривіальною	замісничовою	раціональною
HCOOH	Мурашина (форміатна)	Метанова	—
CH_3COOH	Оцтова (ацетатна)	Етанова	Оцтова
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Пропіонова	Пропанова	Метилоцтова
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Масляна (бутиратна)	Бутанова	Етилоцтова
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	Ізомасляна (ізобутиратна)	2-Метилпропанова	Диметилоцтова
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Валеріанова	Пентанова	Пропілоцтова
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	Ізовалеріанова	3-Метилбутанова	Ізопропілоцтова
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	α -Метилмасляна	2-Метилбутанова	Етилметилоцтова
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Капронова	Гексанова	Бутилоцтова
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Лауринова	Додеканова	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Міристинова	Тетрадеканова	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Пальмітинова	Гексадеканова	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Стеаринова	Октадеканова	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Арахінова	Ейкозанова	—

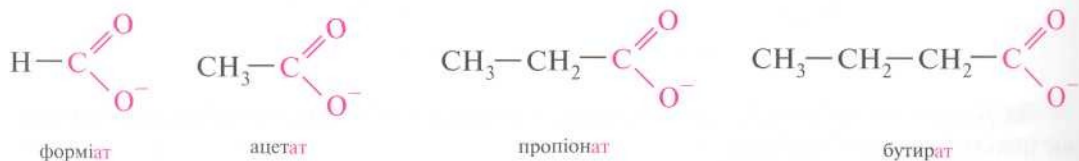
Залишок карбонової кислоти, що утворюється внаслідок відщеплення атома

Гідрогену від карбоксильної групи, називають *ацилоксигрупою* $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O^-$, а за-

лишок, що утворюється після відщеплення гідроксильної групи, називають *ациль-*

ною групою $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}$.

Назви ацилоксигруп зазвичай утворюють із тривіальних латинських назв кислот і суфікса *-ат*:



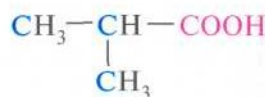
Назви ацильних груп утворюють із тривіальних латинських назв кислот і суфікса *-ил (-іл)*. За *замісничовою номенклатурою IUPAC* назви ацильних груп утворюють від назви кислоти, замінюючи *-ова кислота* на суфікс *-оїл*:



Ізомерія насичених монокарбонових кислот зумовлена різною структурою вуглеводневого радикала, сполученого з карбоксильною групою. Перші три представники гомологічного ряду не мають ізомерів. Четвертий гомолог існує у вигляді двох структурних ізомерів:



масляна кислота



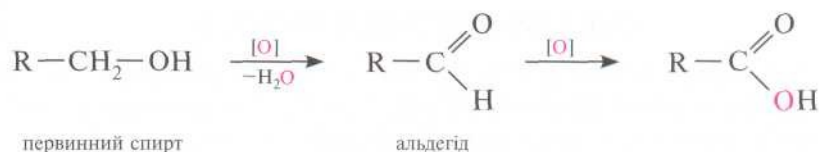
ізомасляна кислота

Зі збільшенням кількості атомів Карбону в молекулі карбонової кислоти кількість структурних ізомерів різко зростає.

24.1.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Існує чимало способів добування карбонових кислот.

Окиснення первинних спиртів та альдегідів (див. с. 328). Первинні спирти окиснюються до карбонових кислот через стадію утворення альдегіду. Як окисники використовують $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, HNO_3 тощо:



первинний спирт

альдегід

Гідроліз гемінальних тригалогенопохідних вуглеводнів. Реакція перебігає в кислому або лужному середовищі. Як проміжна сполука утворюється *ортокислота*, яка відщеплює молекулу води і перетворюється в карбонову кислоту:



гем-трихлоралкан

ортокислота

Гідроліз нітрилів. При нагріванні нітрилів з водними розчинами кислот або лугів вони піддаються гідролізу з утворенням карбонових кислот. Як проміжні продукти реакції утворюються амідні кислоти:



нітрил

амід
карбонової кислотикарбонова
кислота

Карбоксилювання магнійорганічних сполук. При дії на магнійорганічні сполуки (реактиви Гриньяра) карбон(IV) оксидом утворюються солі карбонових кислот, з яких у кислому середовищі виділяють відповідні кислоти:



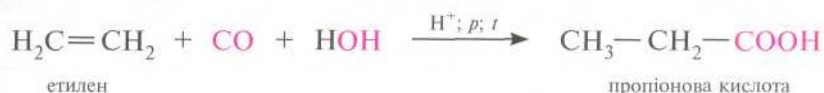
етилмагній хлорид

хлормагній пропіонат

пропіонова кислота

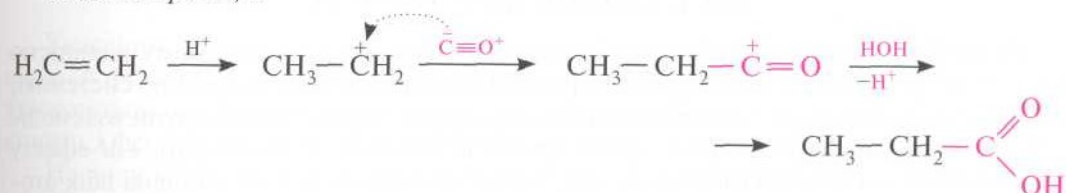
Окиснення алканів. Метод застосовується в промисловості для виробництва багатьох карбонових кислот. При окисненні алканів киснем повітря в присутності каталізатора утворюється суміш карбонових кислот, які потім розділяють. Реакція супроводжується розривом вуглець-вуглецевих зв'язків (див. с. 137).

Гідрокарбонілювання алкенів. Алкени з карбон(II) оксидом і водою в присутності кислотного каталізатора при нагріванні і тиску утворюють карбонові кислоти:



етилен

пропіонова кислота

Механізм реакції:

Метод застосовують у промисловості для добування багатьох кислот.

24.1.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Нижчі карбонові кислоти складу $C_1—C_3$ за звичайних умов — це легкокорухливі рідини з гострим запахом. Кислоти складу $C_4—C_9$ — маслянисті рідини з неприємним запахом, що нагадує запах поту. Карбонові кислоти з кількістю атомів Карбону 10 і більше є твердими речовинами. Мурашина, оцтова і пропіонова кислоти змішуються з водою в будь-яких співвідношеннях. Зі збільшенням молекулярної маси кислот їх розчинність у воді сильно знижується. Вищі карбонові кислоти не розчиняються у воді. Температури кипіння кислот значно вищі за температури кипіння спиртів з тією ж самою кількістю атомів Карбону (табл. 24.2). Це свідчить про те, що кислоти більш асоційовані, ніж спирти. На відміну від спиртів, для яких характерні тільки лінійні асоціати, карбонові кислоти внаслідок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків утворюють як лінійні, так і циклічні асоціати (димери):



Таблиця 24.2

Фізичні характеристики насичених монокарбонових кислот

Сполука	Назва кислоти	Температура, °C	
		плавлення	кипіння
HCOOH	Мурашина	8,4	100,7
CH ₃ COOH	Оцтова	16,7	118,1
CH ₃ CH ₂ COOH	Пропіонова	-22,4	141,1
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Масляна	-7,9	163,5
(CH ₃) ₂ CHCOOH	Ізомасляна	-47,0	154,4
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	Валеріанова	-34,5	187,0
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	Ізовалеріанова	-37,6	176,7
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Капронова	-1,5	205,3
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Пальмітинова	64,0	271,5 (100 мм)
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Стеаринова	70,0	291 (110 мм)

24.1.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Реакційна здатність карбонових кислот визначається в основному наявністю в їх структурі карбоксильної групи. Карбоксильна група є кон'югованою системою, в якій неподілена пара електронів атома Оксигену гідроксильної групи взаємодіє з π -електронами карбонільної групи (p, π -кон'югація). У результаті $+M$ -ефекту з боку групи $—OH$ електронна густина в кон'югованій системі зміщена вбік атома Оксигену карбонільної групи $\curvearrowright C=O$, неподілені пари електронів якого не бе-

руть участь у кон'югації. Завдяки зменненню електронної густини зв'язок O—H стає сильно полярним, що приводить до появи в карбоксильній групі OH-кислотного центру. Але в той же час за рахунок +*M*-ефекту з боку групи —OH у молекулах карбонових кислот дещо зменшується частковий позитивний заряд на атомі Карбону карбонільної групи порівняно з альдегідами та кетонами. Крім того, унаслідок —*I*-ефекту карбоксильної групи в молекулі карбонової кислоти відбувається зменшення електронної густини з вуглеводневого залишку, що приводить до появи C—H-кислотного центру α -атому Карбону:



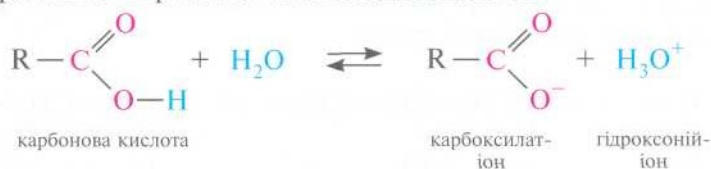
Виходячи з наведеної будови карбонових кислот, основні їх реакції можна умовно розділити на чотири групи реакцій:

- за участі зв'язку O—H (кислотні властивості);
- нуклеофільного заміщення за участі атома Карбону карбоксильної групи;
- заміщення атомів Гідрогену при α -атомі Карбону;
- окиснення та відновлення.

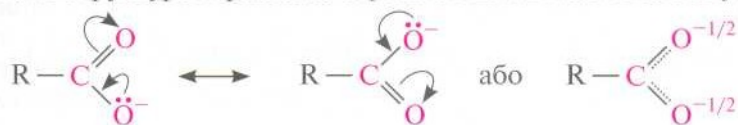
КИСЛОТНІ ВЛАСТИВОСТІ

Кислотні властивості карбонових кислот зумовлені їх здатністю відщеплювати атом Гідрогену карбоксильної групи у вигляді протона.

У водних розчинах карбонові кислоти дисоціюють:



У процесі дисоціації утворюється карбоксилат-іон, в якому обидва атоми Оксигену рівноцінні, а негативний заряд рівномірно делокалізований між ними. Делокалізацію заряду в карбоксилат-іоні можна зобразити у вигляді двох граничних структур або структури з рівними зарядами на атомах Оксигену:



Унаслідок делокалізації негативного заряду карбоксилат-іон має високу стійкість. А оскільки, як відомо, сила кислоти визначається стійкістю аніона, що утворюється, то карбонові кислоти перевершують за кислотними властивостями спирти і феноли, де можливість делокалізації заряду в аніоні менша.

На силу карбонових кислот також впливають структура вуглеводневого радикала, зв'язаного з карбоксильною групою, і замісники в ньому. Електронодонорні замісники збільшують електронну густину в кислотному центрі і тим самим

дестабілізують карбоксилат-іон, що зрештою призводить до послаблення кислотних властивостей. Електроноакцепторні замісники, навпаки, зміщуючи електронну густину на себе, підвищують стійкість карбоксилат-іона, що приводить до посилення кислотності. У табл. 24.3 наведені константи дисоціації деяких карбонових кислот (в одиницях pK_a).

Константи дисоціації деяких карбонових кислот у воді (25°C)

Таблиця 24.3

Сполука	Назва кислоти	pK_a
HCOOH	Мурашина	3,75
CH ₃ COOH	Оцтова	4,76
CH ₃ CH ₂ COOH	Пропіонова	4,87
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Масляна	4,82
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Валеріанова	4,86
FCH ₂ COOH	Флуороцтова	2,57
ClCH ₂ COOH	Хлороцтова	2,85
BrCH ₂ COOH	Бромцтова	2,90
ICH ₂ COOH	Йодоцтова	3,16
Cl ₂ CHCOOH	Дихлороцтова	1,25
Cl ₃ CCOOH	Трихлороцтова	0,66
F ₃ CCOOH	Трифлуороцтова	0,23

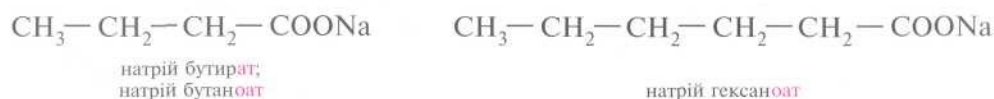
Вплив замісника на кислотні властивості карбонових кислот знижується по мірі віддалення від карбоксильної групи:



Утворення солей. Карбонові кислоти при взаємодії з активними металами, основними оксидами, гідроксидами та карбонатами лужних металів утворюють солі:

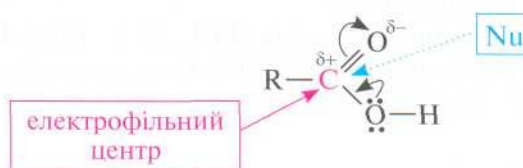


У назвах солей карбонних кислот найчастіше використовують тривіальні латинські назви кислот. Солі¹ мурашиної кислоти називають *форміати*, оцтової — *ацетати*, пропіонової — *пропіонати*, масляної — *бутирати*, ізомасляної — *ізобутирати* і т. д. За *замісничковою номенклатурою* назва аніона утворюється заміною *-ова кислота* на суфікс *-оат*:



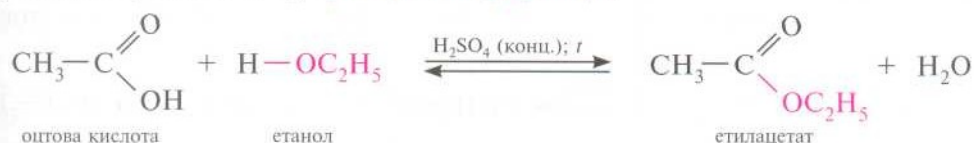
РЕАКЦІЇ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ (S_N)

У результаті електроноакцепторних властивостей атома Оксигену карбонільної групи атом Карбону карбоксильної групи набуває часткового позитивного заряду і стає електрофільним центром, який може бути атакований нуклеофільним реагентом:

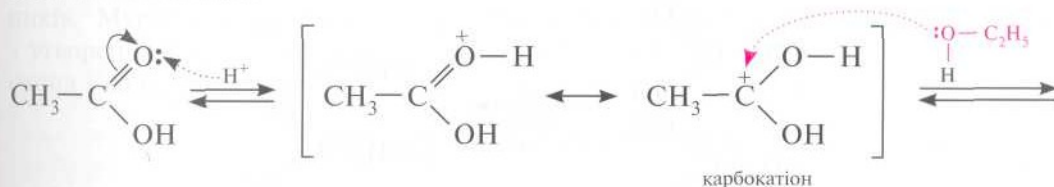


У процесі атаки відбувається заміщення гідроксильної групи на нуклеофільну частинку.

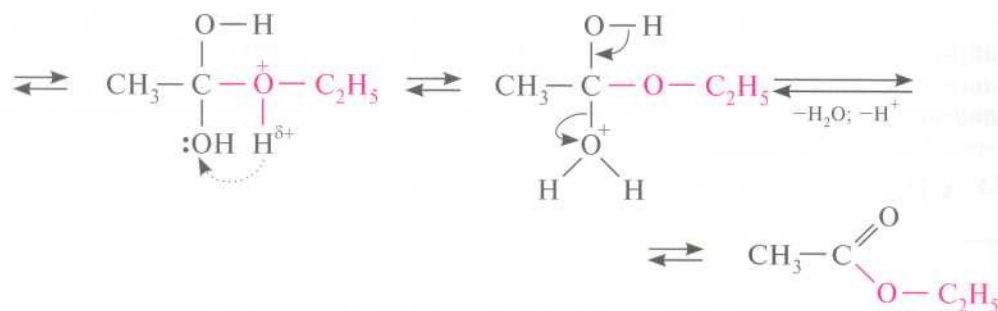
Взаємодія зі спиртами (реакція естерифікації). Карбонні кислоти при нагріванні в присутності кислотного каталізатора реагують зі спиртами, утворюючи естери. Ця реакція отримала назву «*реакція естерифікації*»:



Реакція естерифікації оборотна. Естер, що утворився, у кислому середовищі піддається гідролізу до вихідних кислоти та спирту. Для зміщення рівноваги в бік утворення естеру або використовують надлишок одного з реагентів (як правило, спирту), або видаляють з реакційного середовища воду. Найлегше естери утворюються з первинних спиртів і нижчих карбонних кислот. Вторинні спирти і вищі кислоти реагують повільніше. Третинні спирти через просторові перешкоди вступають у реакцію естерифікації дуже важко. Крім того, під дією мінеральних кислот третинні спирти легко піддаються внутрішньомолекулярній дегідратації з утворенням алкенів (див. с. 326). Каталітична дія сульфатної кислоти полягає в активуванні молекули карбонної кислоти. Механізм естерифікації можна зобразити такою схемою:

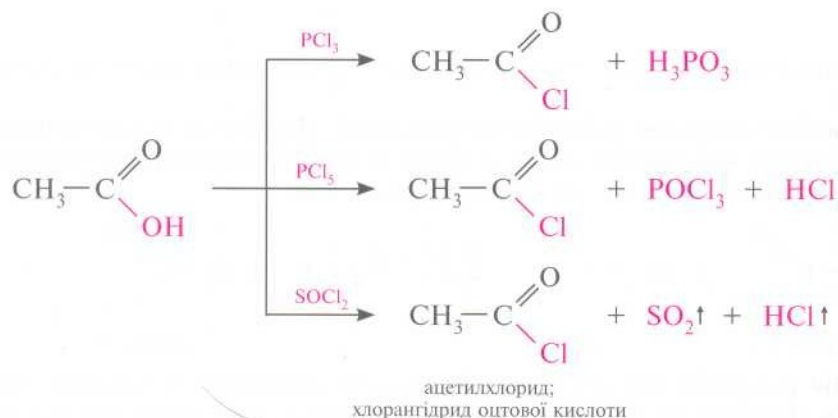


¹ Естери карбонних кислот мають однойменні назви (див. *Взаємодія зі спиртами*).



Спочатку карбонова кислота протонується по атому Оксигену карбонільної групи, перетворюючись на карбокатион, який приєднує молекулу спирту. Далі проміжний продукт відщеплює молекулу води і протон (повернення каталізатора), перетворюючись при цьому в естер.

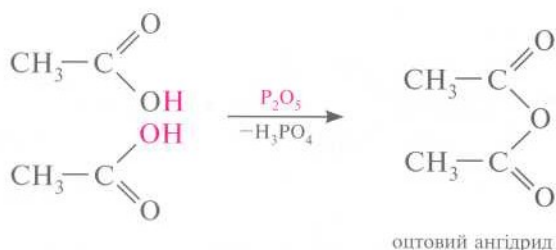
Взаємодія з галогенуючими реагентами (PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , PBr_5 , SOCl_2). При дії на карбонові кислоти фосфор(III), фосфор(V) галогенідів, тіонілхлориду або інших галогенуючих реагентів утворюються галогенангідриди карбонових кислот:



Для добування хлорангідридів частіше використовують тіонілхлорид, тому що в цьому випадку утворюються газоподібні побічні продукти.

Галогенангідриди карбонових кислот — досить реакційноздатні речовини, які дуже поширені в органічному синтезі.

Утворення ангідридів кислот. Карбонові кислоти при нагріванні в присутності водовіднімаючих засобів фосфор(V) оксиду P_2O_5 або трифлуороцтового ангідриду $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ піддаються міжмолекулярній дегідратації з утворенням ангідридів:



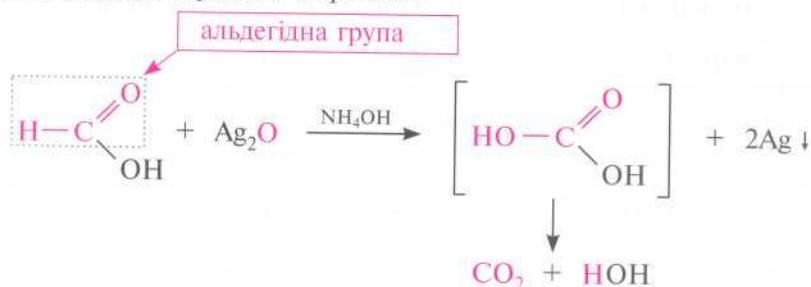
24.1.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Мурашина (метанова) **кислота** HCOOH. Безбарвна рідина з різким запахом (т. пл. 8,4°C, т. кип. 100,8°C); розчинна у воді, етанолі, етері. У вільному стані міститься у виділеннях залоз мурах, у кропиві.

Промисловий спосіб добування ґрунтується на взаємодії карбон(II) оксиду з натронним вапном:



У зв'язку з особливістю будови (наявність альдегідної групи) мурашина кислота дає позитивну реакцію «срібного дзеркала»:



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



Реакції з амоніачним розчином аргентум оксиду і концентрованою сульфатною кислотою є якісними на мурашину кислоту.

Мурашина кислота широко використовується в органічному синтезі як протрава при фарбуванні текстилю, у бджільництві проти вароатозу, у виробництві пестицидів і т. ін. У медицині мурашину кислоту застосовують у вигляді 1%-вого спиртового розчину (мурашиний спирт) для розтирання при невралгіях, міозитах тощо.

Оцтова (етанова) **кислота** CH₃COOH. Безбарвна рідина з різким запахом, змішується з водою, етанолом, етером. Безводна («льодяна») оцтова кислота має т. пл. 16°C, т. кип. 118°C.

Оцтова кислота широко застосовується як реагент і розчинник в органічному синтезі, 3–6%-ві розчини вживають як смакові приправи і консерванти. У великих кількостях оцтову кислоту використовують у виробництві штучних волокон на основі целюлози, а також у синтезі лікарських препаратів (ацетилсаліцилової кислоти (с. 477), фенацетину (с. 366), парацетамолу (с. 365) тощо).

Пропіонова (пропанова) **кислота** CH₃CH₂COOH. Безбарвна рідина (т. кип. 141,1°C), змішується з водою та органічними розчинниками.

Добувають окисненням пропіонового альдегіду. Використовується у виробництві вітамінів, ароматичних речовин, гербіцидів тощо.

Масляна (бутанова) **кислота** CH₃CH₂CH₂COOH. Безбарвна в'язка рідина з неприємним запахом (т. кип. 163,5°C), розчинна у воді і спирті. У вільному стані міститься у тваринних жирах, згірклому маслі, у поті.

Добувають окисненням 1-бутанолу або масляного альдегіду.

Використовується в синтезі пахучих речовин, лікарських засобів, емульгаторів тощо. У вигляді естеру з гліцерином входить до складу коров'ячого масла.

Валеріанова (пентанова) **кислота** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Рідина (т. кип. $185,4^\circ\text{C}$), розчинна у воді. Міститься в корені валеріани.

Добувають окисненням амілового спирту. Використовують для одержання ароматизуючих речовин, у виробництві лікарських засобів. 2-Пропілпентанова, або *вальпросва*, кислота є протисудомним засобом (знижує збудливість моторних центрів мозку).

Валеріановій кислоті є ізомерною *ізовалеріанова кислота* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$, що міститься у вільному стані та у вигляді естеру в коренях валеріани. Є вихідною речовиною в промисловому синтезі незамінної α -амінокислоти *L*-валіну. Використовують для виробництва групи лікарських препаратів (*бромізвалу*, *валідолу*, *корвалолу*, *валокардину* тощо).

24.2. НЕНАСИЧЕНІ МОНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Ненасиченими монокарбонowymi кислотами називають монокарбоніві кислоти, що містять у вуглеводневому радикалі кратний зв'язок.

24.2.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

У номенклатурі ненасичених кислот широко застосовуються тривіальні назви. За *замісничковою номенклатурою IUPAC* назви ненасичених кислот утворюють аналогічно насиченим, використовуючи суфікс *-ен* (*-ен*) для позначення подвійного і суфікс *-ин* (*-ин*) для позначення потрійного зв'язку, із указівкою положення кратного зв'язку у вуглецевому ланцюзі. Назви деяких ненасичених монокарбонівих кислот наведені в табл. 24.4.

Залежно від положення кратного зв'язку відносно карбоксильної групи розрізняють α,β -; β,γ -; γ,δ - та інші ненасичені кислоти:



α,β -ненасичена кислота



β,γ -ненасичена кислота

Для ненасичених монокарбонівих кислот характерна *структурна ізомерія*, зумовлена різною структурою вуглеводневого радикала та положенням кратного зв'язку, а також *геометрична ізомерія*, пов'язана з різним розташуванням замісників відносно площини подвійного зв'язку.

24.2.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Для добування ненасичених монокарбонівих кислот, використовуючи як вихідні речовини ненасичені сполуки, можна застосувати багато методів синтезу насичених карбонівих кислот: окиснення за м'яких умов ненасичених первинних спиртів та альдегідів, гідроліз нітрлів тощо. Крім того, існують *специфічні методи добування*.

Гідрокарбонілювання алкінів (реакція Реппе). У присутності карбонлів металів алкіни взаємодіють з карбон(II) оксидом у водному середовищі з утворенням α,β -ненасичених монокарбонівих кислот:

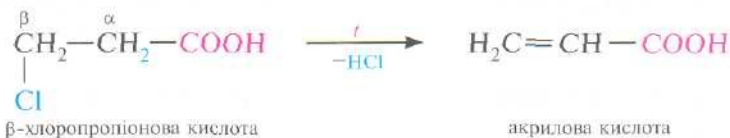
Таблиця 24.4

Назви ненасичених монокарбонових кислот

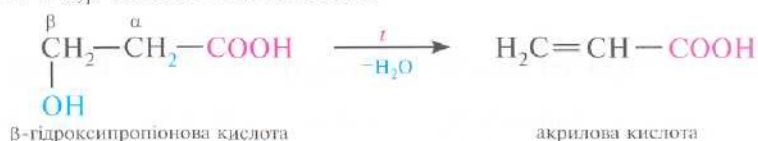
Сполука	Назва кислоти за номенклатурою	
	тривіальною	замісновою
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	Акрилова	Пропенова
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOH}$	Метакрилова	2-Метилпропенова
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Вінілоцтова	3-Бутенова
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$	Кротонова	<i>транс</i> -2-Бутенова
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{COOH} \end{array}$	Ізокротонова	<i>цис</i> -2-Бутенова
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	Пропіолова	Пропінова
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	Тетролова	2-Бутинова
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	Олеїнова	<i>цис</i> -9-Октадеценова
$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	Лінолева	<i>цис</i> -9- <i>цис</i> -12-Октадекадієнова
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	Ліноленова	<i>цис</i> -9- <i>цис</i> -12- <i>цис</i> -15-Октадекатрієнова



Елімінування β-галогено- і β-гідроксикарбонових кислот. β-Галогенокарбонові кислоти при нагріванні з водою відщеплюють галогеноводень і перетворюються в α,β-ненасичені кислоти:



β-Гідроксикарбонові кислоти при нагріванні відщеплюють молекулу води і перетворюються в α,β-ненасичені кислоти:



24.2.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

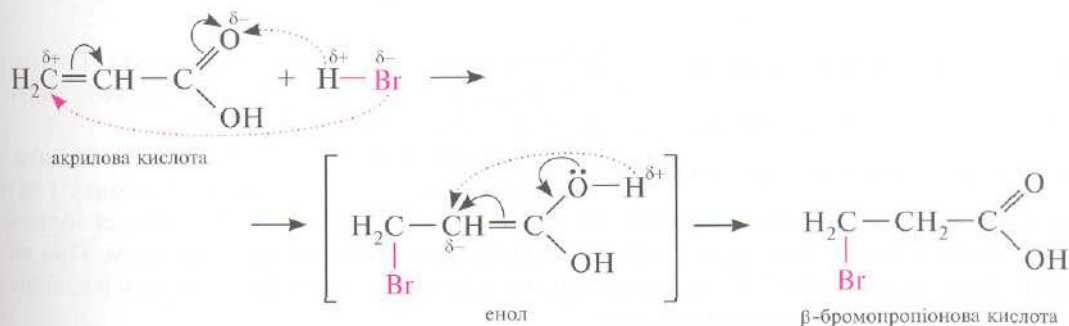
За звичайних умов ненасичені монокарбонові кислоти — це безбарвні рідини або кристалічні речовини. Нижчі представники добре розчинні у воді, мають різкий подразливий запах. Зі збільшенням молекулярної маси кислоти її розчинність у воді зменшується. Вищі ненасичені кислоти нерозчинні у воді і добре розчиняються в органічних розчинниках.

24.2.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

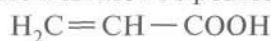
Реакційна здатність ненасичених монокарбонових кислот зумовлена наявністю в їх структурі карбоксильної групи і кратного зв'язку.

За рахунок карбоксильної групи ненасичені кислоти вступають у реакції, характерні для насичених кислот, зокрема вони утворюють солі, галогенангідриди, ангідриди, естери, аміди (див. с. 408—413). По кратному зв'язку у вуглеводневому радикалі ненасичені кислоти виявляють властивості алкенів (алкінів). Так, для них характерні реакції приєднання, окиснення і полімеризації (див. розд. 10.5 і 12.4).

Проте приєднання галогеноводнів до α,β-ненасичених кислот відбувається всупереч правилу Марковникова, що пояснюється електроноакцепторним впливом карбоксильної групи (–I- і –M-ефекти):



α,β -Ненасичені кислоти, особливо з потрійним зв'язком, сильніші кислоти порівняно з відповідними насиченими. Це пояснюється підвищенням стійкості аніона, що утворюється, за рахунок делокалізації заряду по кон'югованій системі. Нижче для порівняння наведені значення pK_a у воді (при 25°C) деяких ненасичених карбонових кислот і пропіонової кислоти:



акрилова кислота
 $pK_a = 4,26$



пропіолова кислота
 $pK_a = 1,84$



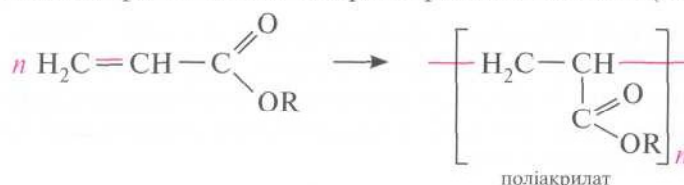
тетролова кислота
 $pK_a = 2,60$



пропіонова кислота
 $pK_a = 4,87$

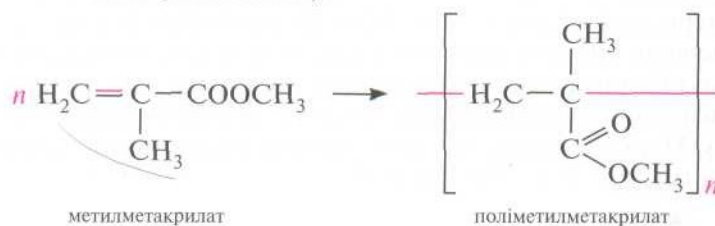
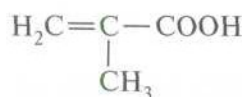
24.2.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Акрилова (пропенова) **кислота** $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$. Безбарвна рідина з різким запахом (т. пл. 13°C, т. кип. 141°C), добре розчиняється у воді. Акрилова кислота легко полімеризується з утворенням поліакрилової кислоти. Важливе практичне значення мають полімери на основі естерів акрилової кислоти (*поліакрилати*):



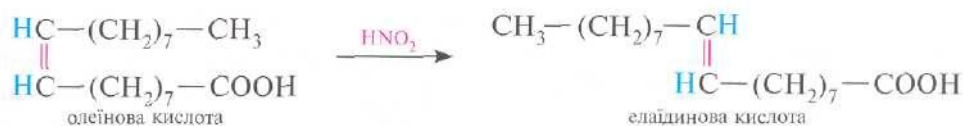
У медицині поліакрилати використовують у виготовленні зубних протезів.

Метакрилова (2-метилпропенова) **кислота**. Безбарвна рідина (т. кип. 160,5°C). Легко полімеризується. Важливе значення має метиловий естер метакрилової кислоти, полімеризацією якого добувають поліметилметакрилат — органічне скло (плексиглас):



$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ **10-Ундеценова** (ундециленова) **кислота**. Протигрибковий засіб. Кислота та її цинкова сіль входять до складу антимікотичних препаратів (мікосептин, ундецин тощо).

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ **Олеїнова** (*цис*-9-октадеценова) **кислота**. Безбарвна масляниста рідина без смаку і запаху. У вигляді естерів гліцерину входить до складу рослинних олій, особливо маслинової, мигдальної і соняшникової. Олеїнова кислота є *цис*-ізомером. При дії нітритної кислоти або УФ-опромінюванні олеїнова кислота ізомерується в елаїдинову кислоту, яка є *транс*-ізомером:

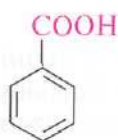


Суміш етилових естерів олеїнової (~15%), лінолевої (~15%) і ліноленової (~57%) кислот уходить до складу лікарського препарату «Лінетол», який слугує в медицині для профілактики і лікування гіпертонії та атеросклерозу, а також при опіках і променевої хворобі.

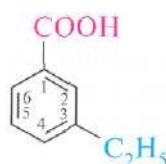
24.3. АРОМАТИЧНІ МОНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Ароматичними карбонowymi (аренкарбонowymi) кислотами називають органічні кислоти, в яких карбоксильна група безпосередньо сполучена з ароматичним ядром.

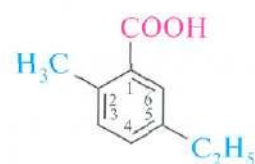
Найпростішим представником аренкарбонowych кислот є бензойна кислота. За номенклатурними правилами IUPAC гомологи цього ряду розглядаються як похідні бензойної кислоти:



бензойна кислота

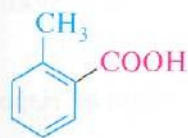


3-етилбензойна кислота



5-етил-2-метилбензойна кислота

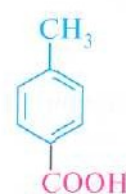
Метилбензойні кислоти мають тривіальну назву «толуїлові кислоти»:



o-толуїлова кислота

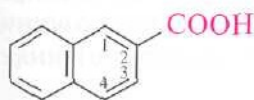


m-толуїлова кислота

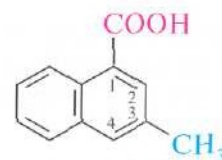


p-толуїлова кислота

Назви карбонowych кислот нафталенового, антраценового, фенантренового та інших рядів утворюються від назви відповідного вуглеводню і суфікса **-карбонова кислота**.

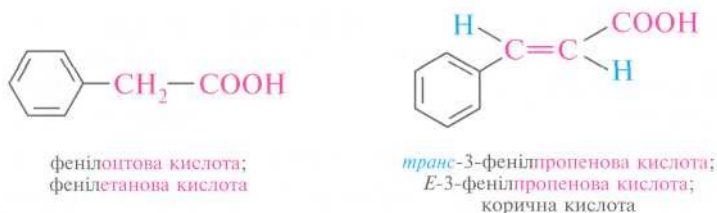


2-нафталенкарбонова кислота



3-метил-1-нафталенкарбонова кислота

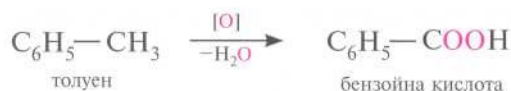
Карбонowymi кислоти, в яких карбоксильна група розміщена в боковому вуглецевому ланцюзі ароматичного вуглеводню, розглядають як похідні кислот аліфатичного ряду:



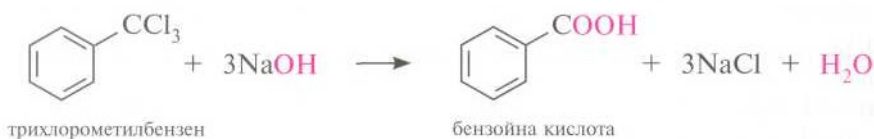
24.3.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Ароматичні карбонові кислоти можна добувати тими ж способами, що й аліфатичні.

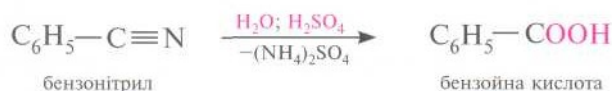
Окиснення алкіларенів. Цей метод — один з найбільш часто вживаних для добування аренкарбонних кислот. Окисненню піддають переважно метиларени. Як окисники зазвичай використовують KMnO_4 , CrO_3 або кисень у присутності солей Кобальту і Мангану:



Гідроліз тригалогенопохідних ароматичних вуглеводнів. Ароматичні тригалогеновуглеводні, що містять атоми галогену при одному атомі Карбону, при нагріванні з водним розчином лугу піддаються гідролізу, утворюючи аренкарбонні кислоти:



Гідроліз нітрилів. У водних розчинах кислот та лугів нітрили гідролізуються з утворенням карбонних кислот:



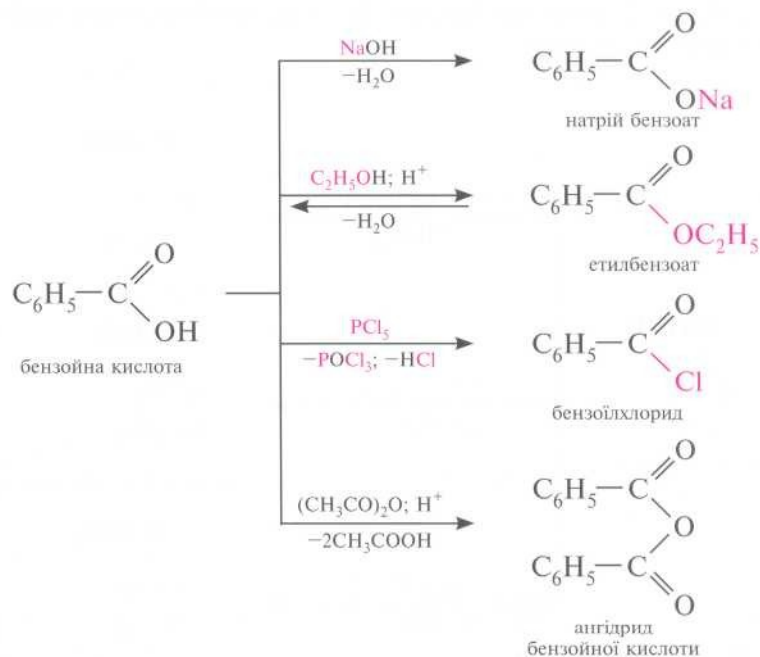
24.3.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Ароматичні монокарбонні кислоти — безбарвні кристалічні речовини, деякі з них мають слабкий приємний запах. Нижчі гомологи малорозчинні у воді і переганяються з водяною парою. Аренкарбонні кислоти добре розчиняються в етанолі та етері.

24.3.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Реакційна здатність аренмонокарбонних кислот зумовлена наявністю в їх структурі карбоксильної групи та ароматичного ядра.

По карбоксильній групі для них характерні реакції, властиві насиченим монокарбонним кислотам (див. с. 408—413): утворення солей, галогенангідридів, ангідридів, естерів тощо.

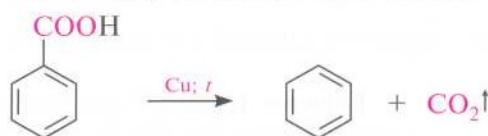


За кислотністю ароматичні монокарбонні кислоти перевищують насичені і ненасичені монокарбонні кислоти аліфатичного ряду, що пов'язано з підвищенням стійкості аніона за рахунок делокалізації заряду по кон'югованій системі бензенного кільця. Нижче наведені значення pK_a деяких кислот у воді (при 25°C):



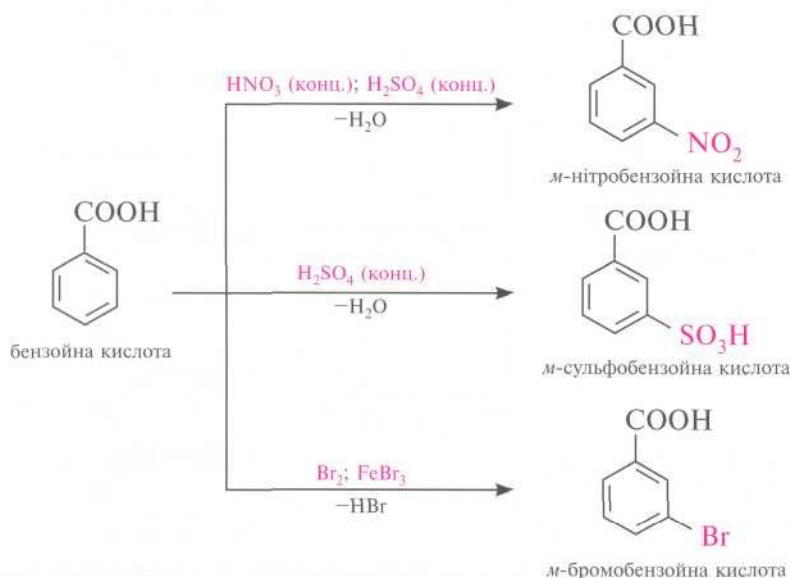
У міру віддалення ароматичного ядра від карбоксильної групи кислотність зменшується.

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



За рахунок ароматичного кільця аренмонокарбонні кислоти вступають у реакції електрофільного заміщення (нітрування, сульфування, галогенування), властиві

ароматичним вуглеводням (див. розд. 14.5.1). Карбоксильна група, виявляючи $-I$ - та $-M$ -ефекти, дезактивує ароматичне кільце стосовно електрофільних реагентів, тому реакції електрофільного заміщення проходять значно важче, ніж для незаміщених аренів. Будучи замісником II роду, карбоксильна група спрямовує заміщення в *мета*-положення:



24.3.4. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$ **Бензойна кислота.** Біла кристалічна речовина (т. пл. 122°C), легко сублимується, погано розчиняється у воді, добре — у етанолі і бензені. У вигляді естерів міститься в деяких природних оліях, наприклад у гвоздиковій; у вигляді бензилового естеру входить до складу перуанського бальзаму.

Бензойну кислоту використовують як вихідну речовину у виробництві барвників, ароматичних речовин, лікарських засобів; у медицині — як антисептичний і протигрибковий засіб. Натрієва сіль бензойної кислоти (натрій бензоат) застосовується як відхаркувальний засіб при бронхітах.

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{COOH}$ **Фенілоцтова кислота.** Біла кристалічна речовина (т. пл. 77°C). Завдяки наявності активованої метиленової групи легко вступає в реакції конденсації з альдегідами, кетонами, ангідридами кислот тощо.

Використовують в органічному синтезі для добування пахучих речовин і лікарських засобів.

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ **Корична (транс-3-фенілпропенова) кислота.** Біла кристалічна речовина (т. пл. 133°C). Міститься у вигляді естерів в ефірних оліях, смолах, бальзамах.

Використовують у синтезі пахучих речовин та лікарських засобів.

24.4. ІДЕНТИФІКАЦІЯ МОНОКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Ідентифікація карбонових кислот за допомогою хімічних методів ґрунтується на особливостях хімічної поведінки карбоксильної групи, зокрема на здатності утворювати важкорозчинні солі з важкими металами (Fe, Ag, Cu тощо), а також похідні (аміди, естери), що досить легко ідентифікуються.

При дії карбонових кислот на гідрокарбонати лужних металів виділяється карбон(IV) оксид, що утворює з баритовою водою білий осад BaCO_3 .

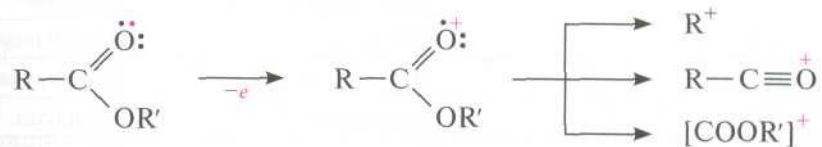
Для ідентифікації ненасичених карбонових кислот використовують також реакційну здатність кратного зв'язку (знебарвлення розчину калій перманганату, а також бромної води або розчину броду в тетрачлорометані).

Ароматичні карбонові кислоти можна виявити за утворенням забарвлених продуктів заміщення, утворених за участі бензенового ядра.

УФ-спектри для аліфатичних монокарбонових кислот малопоказові, тому що останні поглинають в ділянці нижче 220 нм. Для ароматичних кислот характерне зміщення смуги «бензенового поглинання» (близько 260 нм) у бік більш довгих хвиль (за рахунок подовження ланцюга кон'югації).

У ІЧ-спектрах карбонових кислот для карбоксильної групи характерні дві смуги поглинання: в ділянці $3300\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ (ν_{OH} для асоційованих молекул) і $1720\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$). Ділянка валентних коливань ОН-групи перекривається з валентними коливаннями СН-груп (близько 3000 см^{-1}). Для ароматичних кислот характерним є поглинання ароматичного ядра.

Ідентифікацію карбонових кислот за допомогою мас-спектрометрії використовують рідко. Для цього їх переводять у леткі естери, які дають досить виразний пік молекулярного іона:



ПМР-Спектри карбонових кислот характеризуються сигналом протона карбоксильної групи, розташованого у слабкому полі ($\delta = 10\text{--}13\text{ млн}^{-1}$).

Глава 25

ДИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Дикарбонowymi кислотами називають похідні вуглеводнів, які містять у своєму складі дві карбоксильні групи.

25.1. НАСИЧЕНІ ДИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Насиченими дикарбонowymi кислотами називають похідні насичених вуглеводнів, які містять у своєму складі дві карбоксильні групи.

25.1.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

У номенклатурі дикарбонowych кислот широко застосовують тривіальні назви. За *замісничковою номенклатурою IUPAC* назви дикарбонowych кислот утворюють від назв родоначального вуглеводню з додаванням суфікса *-діова кислота*.

У табл. 25.1 наведені назви найважливіших представників дикарбонowych кислот.

Таблиця 25.1

Назви дикарбонowych кислот

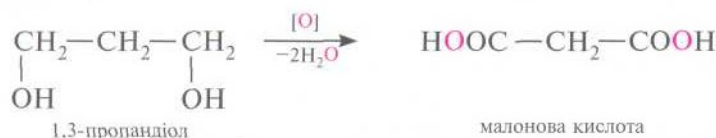
Сполука	Назва кислоти за номенклатурою	
	тривіальною	замісничковою
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	Щавлева (оксалатна)	Етандіова
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Малонова	Пропандіова
$\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	Метилмалонова	Метилпропандіова
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Бурштинова	Бутандіова
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Глутарова	Пентандіова
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Адипінова	Гександіова
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	Пімелінова	Гептандіова
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Коркова (суберова)	Октандіова

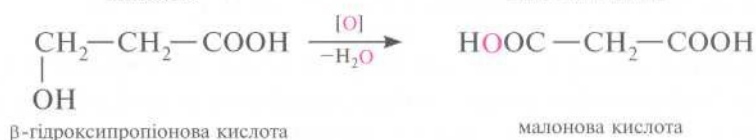
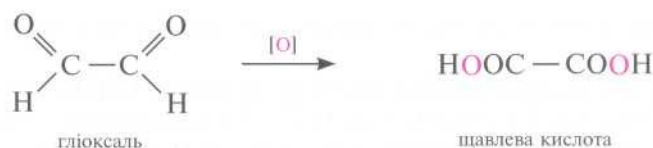
Ізомерія дикарбонowych кислот зумовлена різною структурою вуглецевого скелета молекули.

25.1.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Дикарбонowymi кислоти можна добувати тими ж методами, що і монокарбонowymi. Як вихідні речовини використовують відповідні біфункціональні сполуки.

Окиснення двопервинних гліколів, діальдегідів і гідроксикислот:



**Гідроліз динітрилів:****25.1.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

Дикарбоніві кислоти — білі кристалічні речовини, добре розчинні у воді. Температури плавлення кислот з парною кількістю атомів Карбону вищі за температури плавлення найближчих гомологічних кислот з непарною кількістю атомів Карбону.

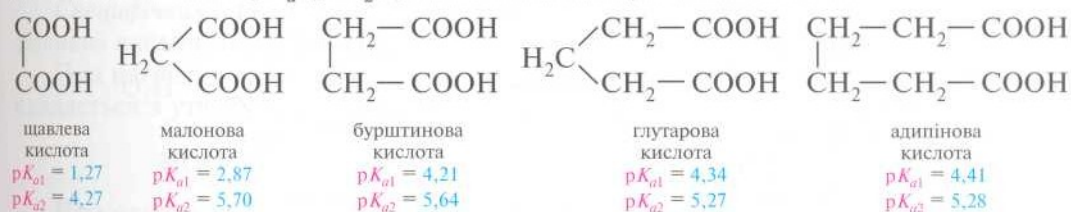
25.1.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Дикарбоніві кислоти завдяки наявності двох карбоксильних груп дисоціюють ступінчасто, утворюючи аніон (pK_{a1}) і діаніон (pK_{a2}):

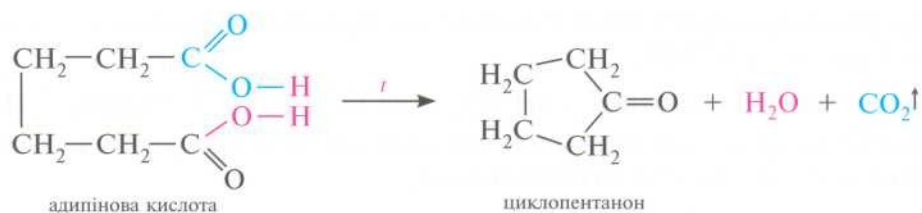


На першій стадії дикарбоніві кислоти мають сильніші кислотні властивості, ніж монокарбоніві кислоти з аналогічною кількістю атомів Карбону. Це зумовлено взаємним впливом карбоксильних груп ($-I$ -ефект). Друга карбоксильна група, завдяки електроноакцепторним властивостям, сприяє делокалізації заряду аніона і тим самим підвищує його стійкість. У міру віддалення карбоксильних груп одна від одної їх взаємний вплив зменшується, унаслідок чого кислотність на першій стадії знижується.

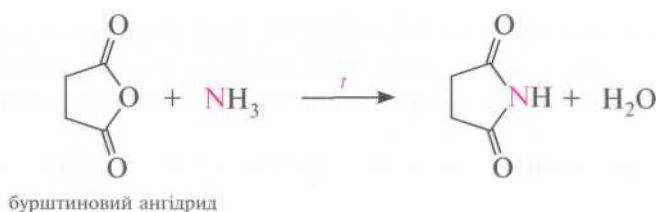
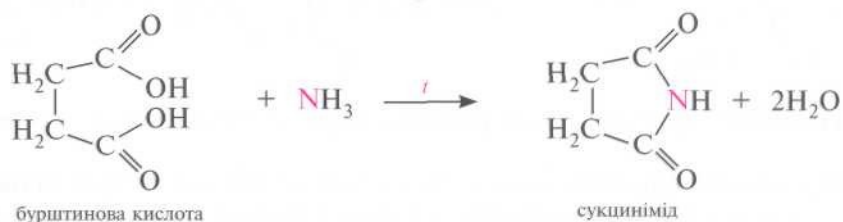
Відрив протона від другої карбоксильної групи відбувається значно важче через низьку стабільність діаніона. Тому на другій стадії кислотність дикарбонівих кислот значно нижча, ніж на першій, особливо для щавлевої та малонової. Нижче наведено значення pK_a (у H_2O) для деяких дикарбонівих кислот:



За хімічними властивостями дикарбоніві кислоти подібні до монокарбонівих. Вони утворюють однакові функціональні похідні, з тією лише різницею, що ре-



Утворення імідів. При нагріванні бурштинової і глутарової кислот або їх ангідридів з амоніаком утворюються циклічні іміди:



25.1.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

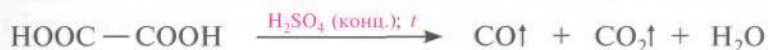
Щавлева (оксалатна) кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$. Біла кристалічна речовина (т. пл. 189°C), легко розчиняється у воді і спиртах. Міститься у вигляді солей у багатьох рослинах (щавель, ревіль тощо). Солі та естери щавлевої кислоти називають *оксалатами*. Кристали кальцій оксалату важкорозчинні у воді і можуть відкладатися при патологічних станах у нирках у вигляді каменів (нирковокам'яна хвороба).

У промисловості щавлеву кислоту одержують з натрій форміату:



Специфічними реакціями щавлевої кислоти є розкладання концентрованою сульфатною кислотою й окиснення.

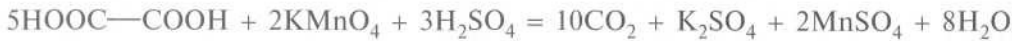
При нагріванні з концентрованою сульфатною кислотою щавлева кислота розкладається з утворенням карбон(II) оксиду, карбон(IV) оксиду і води.



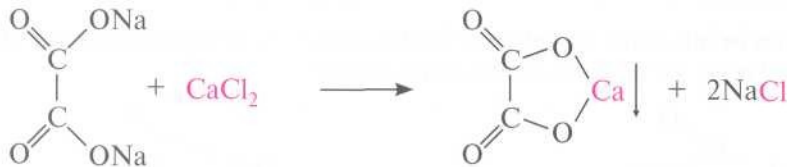
При окисненні щавлева кислота утворює карбон(IV) оксид і воду:



Цією реакцією користуються в аналітичній практиці (кількісному аналізі) для встановлення титру KMnO_4 :



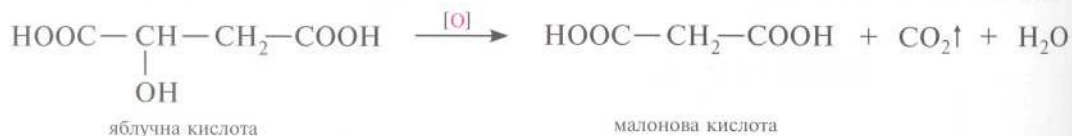
Якісною реакцією для виявлення щавлевої кислоти та її розчинних солей є утворення нерозчинної солі кальцій оксалату:



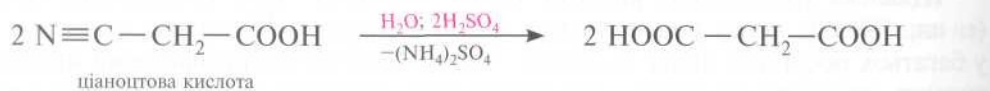
В аналітичній практиці цією реакцією користуються також для виявлення іонів Ca^{2+} .

Щавлеву кислоту використовують для очищення металів від іржі та накипу, як протраву — у шкіряному виробництві, а також у синтезі брильянтового зеленого (див. с. 233).

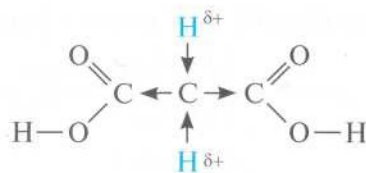
Малонова кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Біла кристалічна речовина (т. пл. 135°C), розчинна у воді, етанолі, етері. Міститься в соку цукрового буряка. Уперше була одержана при окисному декарбоксилюванні яблучної кислоти:



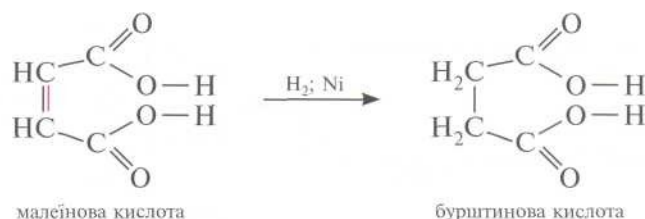
Нині малонову кислоту добувають гідролізом ціаноцтової кислоти:



Солі та естери малонової кислоти називають *малонатами*.



Унаслідок електронноакцепторного впливу карбоксильних груп у молекулі малонової кислоти атоми Гідрогену метиленової групи набувають рухливості (*CH-кислотність*). Тому в присутності основ малонова кислота здатна утворювати не тільки діаніон за участі обох карбоксильних груп, але і частково — трианіон завдяки іонізації активної метиленової групи. За участі метиленової групи малонова кислота в присутності основ вступає в реакцію конденсації з альдегідами та кетонами, які не містять атома Гідрогену при атомі Карбону в α -положенні (*конденсація Кневенагеля*). Унаслідок реакції утворюються ненасичені монокарбонові кислоти:



Солі і естери бурштинової кислоти називають *сукцинатами*.

Бурштинову кислоту, її естери та імід широко використовують в органічному синтезі.

Адипінова кислота $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$. Біла кристалічна речовина (т. пл. 152°C), малорозчинна у воді. Солі та естери адипінової кислоти називають *адипінатами*. Використовується переважно у виробництві синтетичного волокна — найлону. Входить до складу протиглисного засобу — піперазину адипінату (див. с. 601). Використовують її також у харчовій промисловості та органічному синтезі.

25.2. НЕНАСИЧЕНІ ДИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

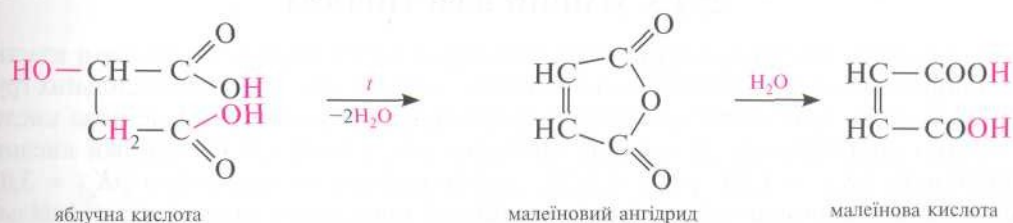
Ненасиченими дикарбонowymi кислотами називають сполуки, які містять у своєму складі дві карбоксильні групи і кратний вуглець-вуглецевий зв'язок.

Найпростіші представники ненасичених дикарбонowych кислот — *малеїнова* і *фумарова кислоти*, які являють собою геометричні ізомери бутендіоївої кислоти $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$. Малеїнова кислота — це *цис-*, а фумарова — *транс-*ізомер:

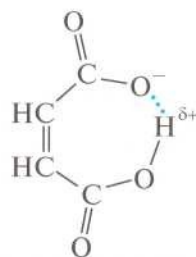


25.2.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Малеїнову кислоту добувають шляхом дегідратації яблучної кислоти при температурі 250°C . Спочатку в цих умовах утворюється maleїновий ангідрид, який у результаті подальшої гідратації перетворюється в maleїнову кислоту:

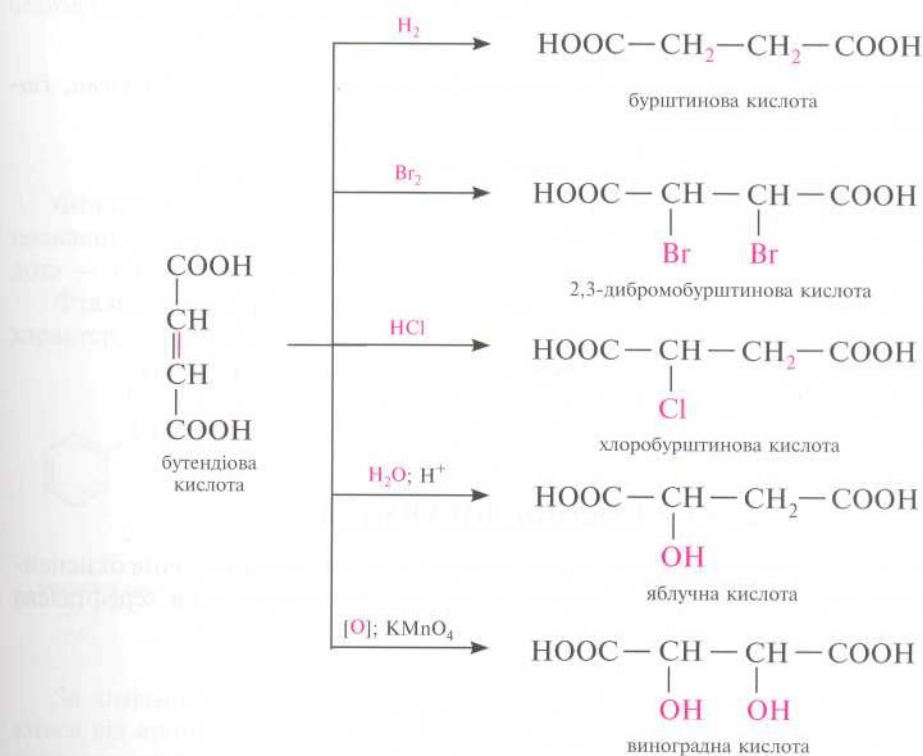


У промисловості maleїнову кислоту виробляють гідратацією maleїнового ангідриду — продукту каталітичного окиснення бензену або 2-бутену киснем повітря:



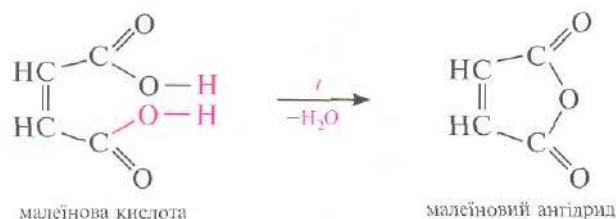
Завдяки утворенню водневого зв'язку, з одного боку, підвищується стійкість аніона, а з іншого — ускладнюється відщеплення протона від другої карбоксильної групи.

Реакційна здатність ненасичених дикарбонowych кислот зумовлена наявністю в їхній структурі двох карбоксильних груп і кратного зв'язку. За участі кратного зв'язку можливі реакції приєднання. Так, при гідруванні малеїнової і фумарової кислот утворюється бурштинова кислота, при галогенуванні — дигалогенобурштинова кислота, приєднання галогеноводнів приводить до утворення моногалогенобурштинових кислот, приєднання води в присутності мінеральних кислот дає гідроксибурштинову (яблучну) кислоту. При окисненні калій перманганатом утворюється виноградна (мезовинна) кислота:



Ненасичені дикарбонowych кислоты по карбоксильних групах утворюють кислі та середні солі, неповні та повні естери, неповні та повні амідні.

Малеїнова кислота при нагріванні легко піддається внутрішньомолекулярній дегідратації і утворює циклічний ангідрид:



Фумарова кислота через віддаленість карбоксильних груп у просторі ангідриду не утворює.

Малеїнова кислота, будучи *цис*-ізомером, більш лабільна, ніж фумарова. Під дією броду, йоду, галогеноводнів, нітритної кислоти вона легко ізомерується в більш стійку форму — фумарову кислоту. При УФ-опромінюванні розчинів фумарової і maleїнової кислот утворюється рівноважна суміш, що складається з 75% maleїнової і 25% фумарової кислот.

25.3. АРОМАТИЧНІ ДИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

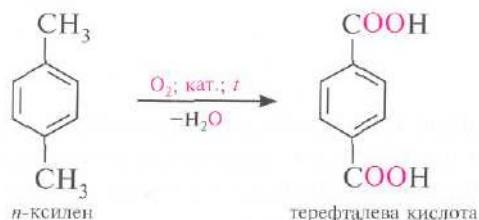
Ароматичними дикарбонowymi (арендикарбонowymi) кислотами називають похідні ароматичних вуглеводнів, які містять дві карбоксильні групи, безпосередньо зв'язані з ароматичним ядром.

Найважливішими представниками арендикарбонowych кислот є *фталева*, *ізофталева* і *терефталева* кислоти:

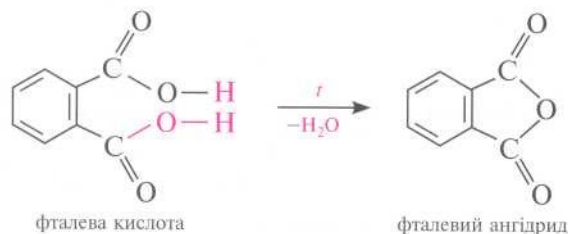


25.3.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

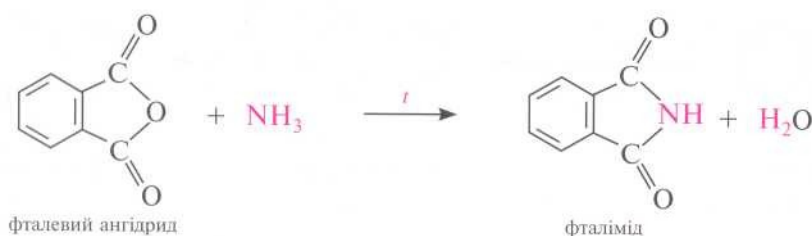
Основний спосіб добування арендикарбонowych кислот — каталітичне окиснення ксиленів киснем повітря. При окисненні *n*-ксилену утворюється терефталева кислота:



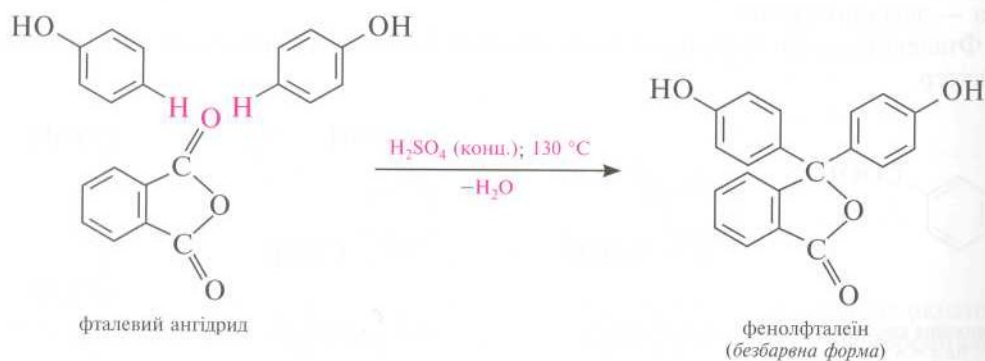
Фталева кислота відрізняється від інших ізомерів здатністю легко перетворюватися при нагріванні в ангідрид:



Фталевий ангідрид у великих кількостях використовують для виробництва естерів — диметил- і діетилфталату, які застосовують як пластифікатори; дибутилфталату, який використовують як репелент (засіб, який відлякує комах). При нагріванні фталевого ангідриду з амоніаком утворюється фталімід, який широко застосовується в органічному синтезі:



При конденсації фталевого ангідриду з фенолом утворюється фенолфталеїн. Реакція проходить при нагріванні в присутності водовіднімаючих засобів (H_2SO_4 , ZnCl_2):



Фенолфталеїн використовують в аналітичній практиці як кислотно-основний індикатор (див. с. 235).

25.4. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

При ідентифікації дикарбонівих кислот зважають на їх фізико-хімічні властивості. Здебільшого це тверді кристалічні речовини з певними температурами

плавлення, розчинні у воді. Як і монокарбонові кислоти, вони утворюють солі, естери, аміди. Разом з тим деякі з них утворюють циклічні ангідриди та іміді, а також здатні декарбоксілюватися.

Для визначення деяких дикарбонівих кислот існує *низка специфічних методів*. Так, сплав шавлевої кислоти і дифеніламіну забарвлює краплю спирту в синій колір за рахунок утворення барвника — анілінового синього.

УФ-Спектри дикарбонівих кислот, як і монокарбонівих, малопоказові.

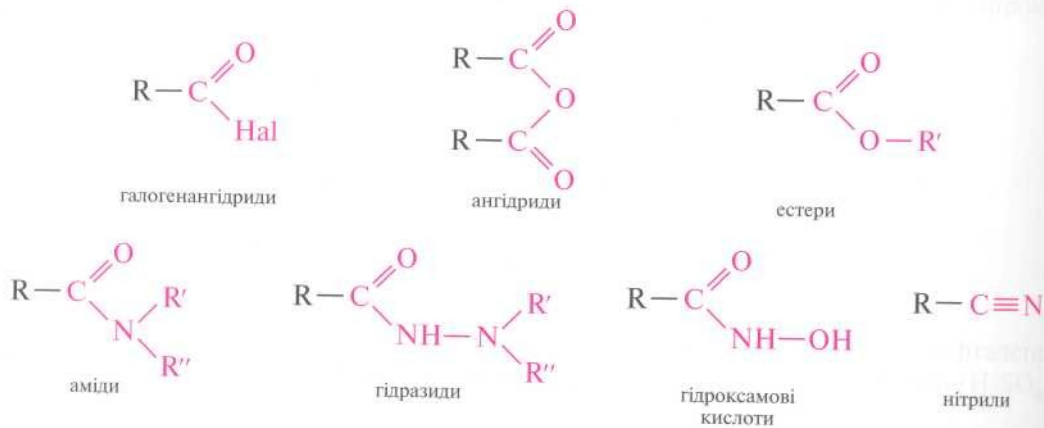
Деякі дикарбоніві кислоти в ІЧ-спектрі мають дві смуги поглинання, що відповідають валентним коливанням карбонільної групи: шавлева кислота — при 1710 і 1650 см^{-1} , малінова — при 1740 і 1710 см^{-1} , бурштинова — при 1780 і 1700 см^{-1} . Для вищих членів гомологічного ряду характерна лише одна смуга поглинання карбонільної групи близько 1700 см^{-1} .

ЯМР-Спектри дикарбонівих і монокарбонівих кислот аналогічні.

Глава 26

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

До найважливіших функціональних похідних карбонових кислот належать *галогенангідриди, ангідриди, естери, аміди, гідразиди, гідроксамові кислоти, нітрили* тощо:

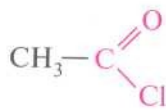


26.1. ГАЛОГЕНАНГІДРИДИ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ (АЦИЛГАЛОГЕНІДИ)

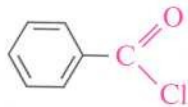
Галогенангідридами карбонових кислот називають похідні карбонових кислот, в яких гідроксильна група, що входить до складу карбоксильної групи, заміщена на атом галогену (Хлор, Бром, рідше — Флуор і Йод).

26.1.1. НОМЕНКЛАТУРА

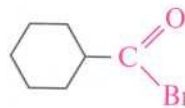
Назви галогенангідридів утворюють від назв відповідних кислот або ацильних груп і назви галогену:



хлорангідрид
оцтової кислоти;
ацетилхлорид



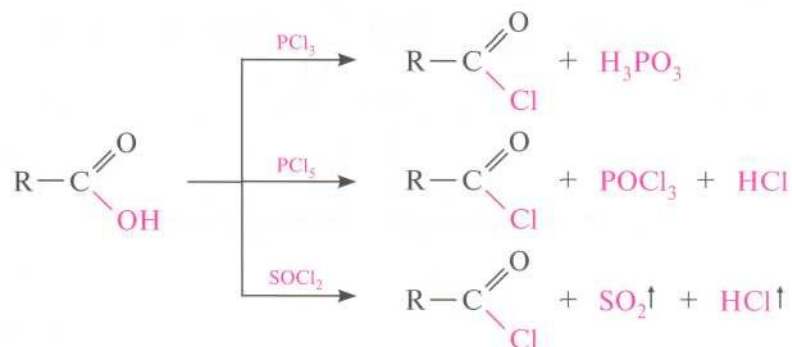
хлорангідрид
бензойної кислоти;
бензоїлхлорид



бромангідрид
циклогексанкарбонової кислоти;
циклогексанкарбонібромід

26.1.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Хлорангідриди і бромангідриди добувають взаємодією карбонових кислот з галогенідами фосфору (PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , PBr_5) або тіонілхлоридом SOCl_2 (див. с. 412):



26.1.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

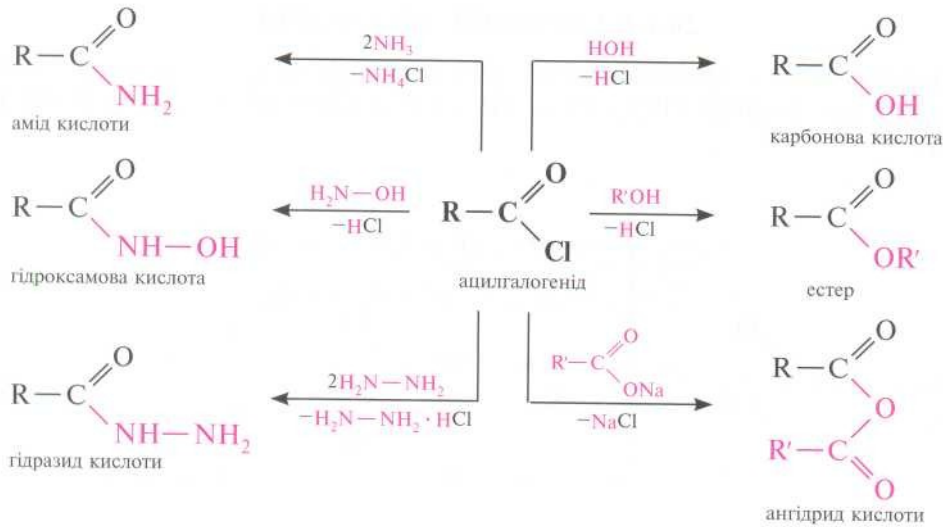
Галогенангідриди карбонових кислот — безбарвні рідини або кристалічні речовини з різким запахом, легколеткі, подразнюють слизові оболонки і шкіру.

26.1.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Галогенангідриди є досить активними електрофільними реагентами. Їх електрофільні властивості зумовлені наявністю часткового позитивного заряду на атомі Карбону карбонільної групи. У результаті електронноакцепторних властивостей атома галогену ($-I$ -ефект) на атомі Карбону карбонільної групи електронна густина значно знижується, тому галогенангідриди сильніші електрофільні реагенти, ніж карбонові кислоти.

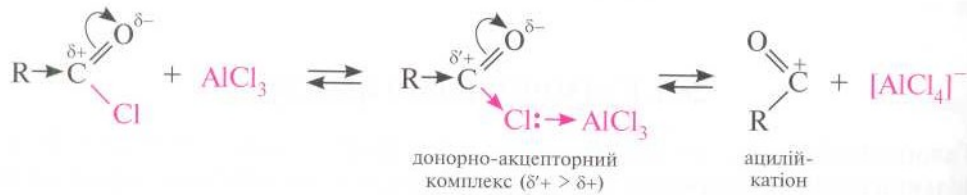


Ацилгалогеніди легко вступають у різні реакції нуклеофільного заміщення. Так, під дією води вони гідролізуються до карбонових кислот; зі спиртами, алкоголями та фенолями утворюють естери; з амоніаком, первинними і вторинними амінами — аміди; з гідразиним, алкіл- і арилгідразинами — гідразиди кислот; з гідроксиламіном — гідроксамові кислоти; із солями карбонових кислот — ангідриди кислот.



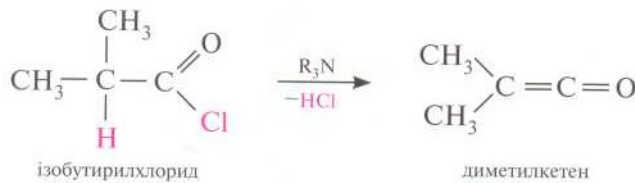
Оскільки в процесі реакцій нуклеофільного заміщення в молекулу нуклеофільного реагенту вводиться ацильна група, галогенангідриди є *ацилюючими реагентами*, а реакції називають *реакціями ацилювання*.

Зі слабкими нуклеофільними реагентами, такими, як арени, галогенангідриди, реагують у присутності кислот Льюїса (AlCl_3 , FeBr_3 , SnCl_2 тощо). Кислоти Льюїса активують молекулу ацилгалогеніду за рахунок утворення донорно-акцепторного комплексу (π -комплексу) або іона ацилію:



Ацилювання ароматичних вуглеводнів за Фріделем—Крафтсом описано на с. 203.

Ацилгалогеніди, що містять атоми Гідрогену при α -атомі Карбону, у присутності сильних основ (третинних амінів) відщеплюють молекулу галогеноводню, утворюючи кетени:



26.1.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Ацетилхлорид CH_3COCl . Безбарвна рідина з гострим запахом (т. кип. $51,8^\circ\text{C}$), швидко гідролізується водою, розчиняється в більшості органічних розчинників.

Ацетилхлорид використовують як ацилюючий реагент у виробництві барвників і лікарських засобів.

Бензоїлхлорид C_6H_5COCl . Безбарвна рідина з гострим запахом (т. кип. $197,2^\circ C$), подразнює слизові оболонки дихальних шляхів і очей. Бензоїлхлорид добре розчинний в етері, бензені, сірковуглеці, гідролізується водою.

Використовують для введення бензоїльної групи в синтезі індигоїдних барвників і лікарських засобів.

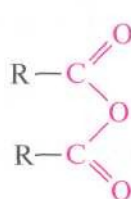
26.2. АНГІДРИДИ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Ангідридами називають похідні карбонових кислот, в яких атом Карбону карбоксильної групи заміщений на ацильну групу.

26.2.1. КЛАСИФІКАЦІЯ. НОМЕНКЛАТУРА

Ангідриди — продукти дегідратації карбонових кислот.

Розрізняють *лінійні* і *циклічні ангідриди карбонових кислот*:



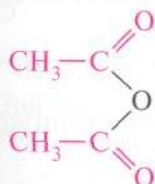
лінійний ангідрид



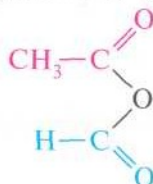
циклічний ангідрид

Лінійні ангідриди, у молекулу яких входять залишки різних кислот, у тому числі і мінеральних, називаються *змішаними ангідридами*.

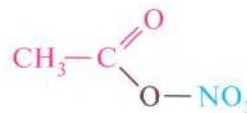
Назви ангідридів утворюють від тривіальних назв відповідних кислот:



ангідрид оцтової кислоти;
оцтовий ангідрид



мурашинооцтовий ангідрид



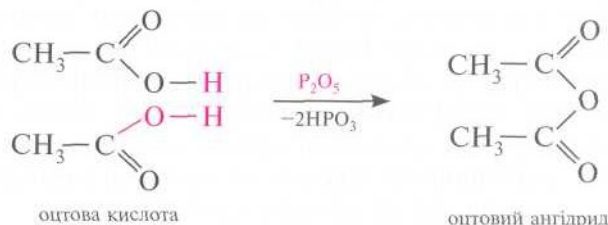
ацетилнітрат



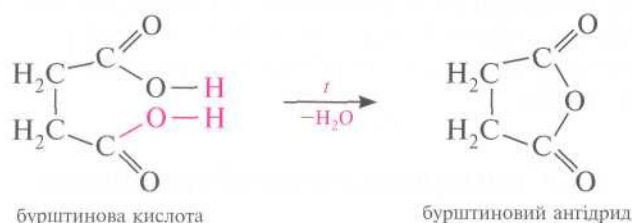
ангідрид малеїнової кислоти;
малеїновий ангідрид

26.2.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

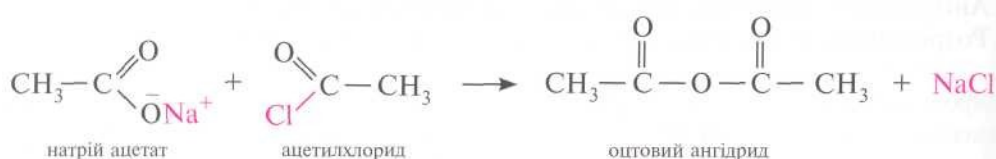
Дегідратація карбонових кислот. Монокарбонові кислоти при нагріванні в присутності сильних водовіднімаючих засобів (фосфор(V) оксид, трифлуороцтовий ангідрид тощо) піддаються дегідратації з утворенням ангідридів:



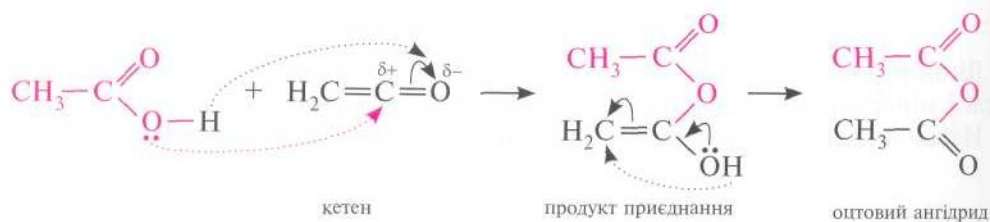
Деякі дикарбонові кислоти утворюють циклічні ангідриди при нагріванні:



Взаємодія галогенангідридів кислот з безводними солями карбонових кислот. При обробці ацилгалогенідів натрієвими або калієвими солями карбонових кислот утворюються ангідриди. Метод дозволяє одержувати як прості, так і змішані ангідриди:



Взаємодія карбонових кислот з кетенами. При взаємодії карбонових кислот з кетенами утворюються ангідриди:



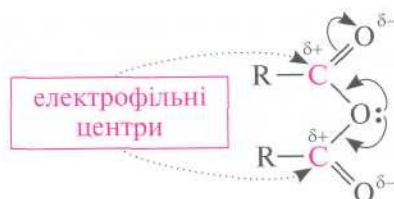
Цей метод використовують у промисловості для добування оцтового ангідриду.

26.2.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Ангідриди карбонових кислот — безбарвні рідини або кристалічні речовини. Нижчі представники гомологічного ряду мають подразнюючий запах. Ангідриди карбонових кислот малорозчинні у воді і повільно з нею реагують.

26.2.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Ангідриди карбонових кислот, подібно до галогенангідридів, є досить активними електрофільними реагентами. Однак частковий позитивний заряд на атомах Карбону карбонільних груп у молекулі ангідриду менший порівняно з галогенангідридами. Саме тому ангідриди карбонових кислот мають менш виражений електрофільний характер, ніж галогенангідриди, але виявляють більшу електрофільність порівняно з карбоновими кислотами, оскільки в них атом Оксигену, що виявляє +M-ефект, припадає на дві ацильні групи:

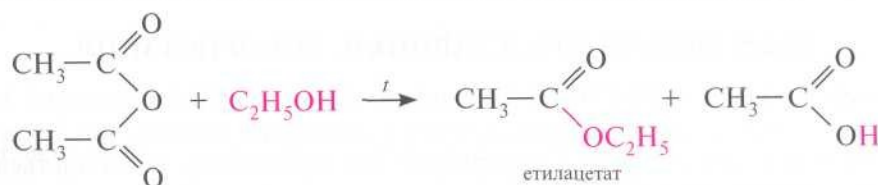


Ангідриди карбонних кислот легко реагують з різними нуклеофільними реагентами і використовуються для введення в їх структуру ацильних груп.

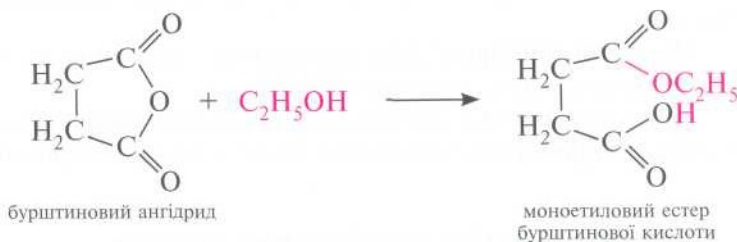
Так, при взаємодії з водою ангідриди повільно гідролізуються з утворенням відповідних кислот. Реакція прискорюється при нагріванні:



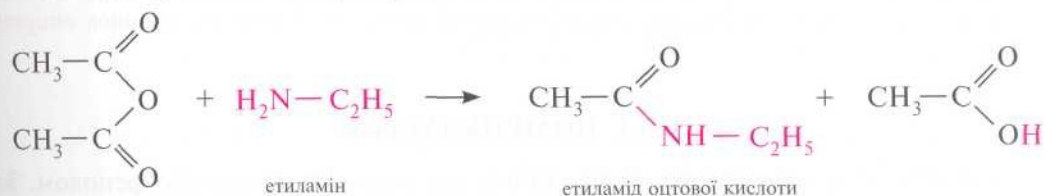
При обробці лінійних ангідридів спиртами утворюються естери:



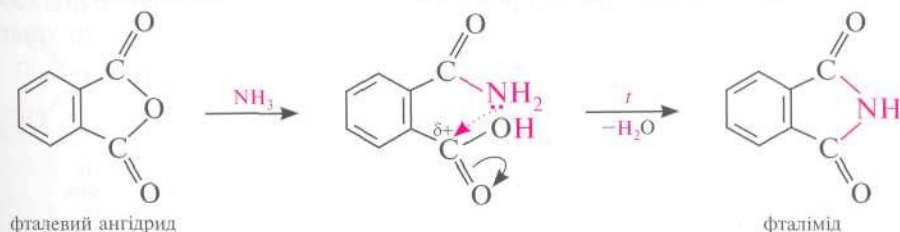
Циклічні ангідриди реагують зі спиртами з утворенням неповних естерів дикарбонних кислот:



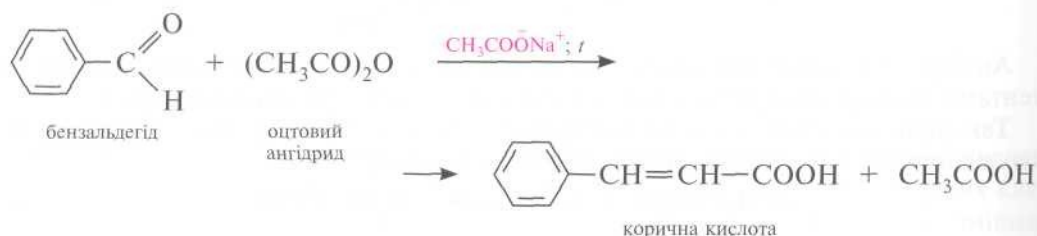
При взаємодії лінійних ангідридів з амоніаком, первинними або вторинними амінами утворюються аміди карбонних кислот:



Циклічні ангідриди реагують з амоніаком і первинними амінами з утворенням неповних амідів дикарбонних кислот, які при нагріванні циклізуються в іміді:



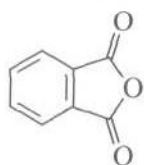
Як у карбонових кислотах, так і в молекулах їх ангідридів атоми Гідрогену при α -атомах Карбону рухливі. За участі зв'язку C—H в α -положенні ангідриди карбонових кислот у присутності основ (солі карбонових кислот, третинні аміни) вступають у реакцію конденсації з ароматичними альдегідами, утворюючи ненасичені аренкарбонові кислоти (див. *реакцію Перкіна*, с. 398):



26.2.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Оцтовий ангідрид $(CH_3CO)_2O$. Безбарвна рідина з різким запахом (т. кип. $140^\circ C$), подразнює слизові оболонки очей і дихальних шляхів, викликає опіки шкіри. З водою повільно реагує, утворюючи оцтову кислоту, розчиняється в етанолі, етері, бензені, оцтовій кислоті.

Використовують як ацетилюючий реагент у виробництві ацетилцелюлози, вінілацетату, диметилацетаміду, лікарських засобів (ацетилсаліцилової кислоти тощо).



Фталевий ангідрид. Біла кристалічна речовина (т. пл. $130,8^\circ C$), легко сублимується, розчинна в етанолі.

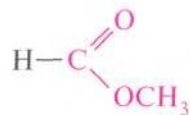
Використовують у синтезі лікарських препаратів (фталазол, фтазин тощо), у виробництві алкідних смол, пластифікаторів, барвників.

26.3. ЕСТЕРИ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

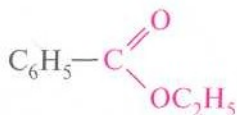
Естерами називають функціональні похідні карбонових кислот, в яких гідроксильна група, що входить до складу карбоксильної групи, заміщена на залишок спирту або фенолу —OR.

26.3.1. НОМЕНКЛАТУРА

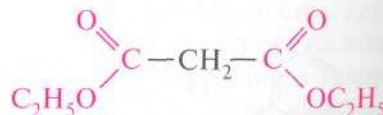
Зазвичай естери називають за вихідними кислотою і спиртом або фенолом. За *замісничковою номенклатурою IUPAC* їх назви утворюють від назви вуглеводневого радикала спирту або фенолу і систематичної назви карбонової кислоти, в яких суфікс *-ова кислота* замінюється суфіксом *-оат*:



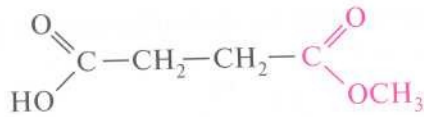
метиловий естер
мурашиної кислоти;
метилформіат;
метилметаноат



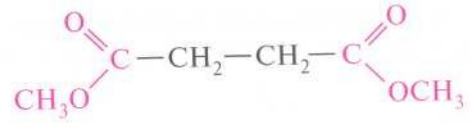
етиловий естер
бензойної кислоти;
етилбензоат



дітиловий естер
малонової кислоти;
дітилмалонат



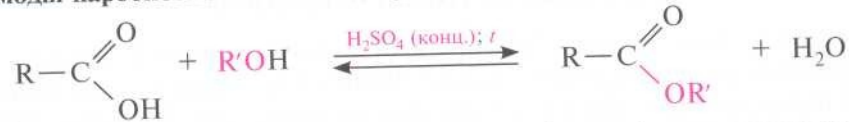
монометилловий естер бурштинової кислоти;
монометилсукцинат



диметилловий естер бурштинової кислоти;
диметилсукцинат

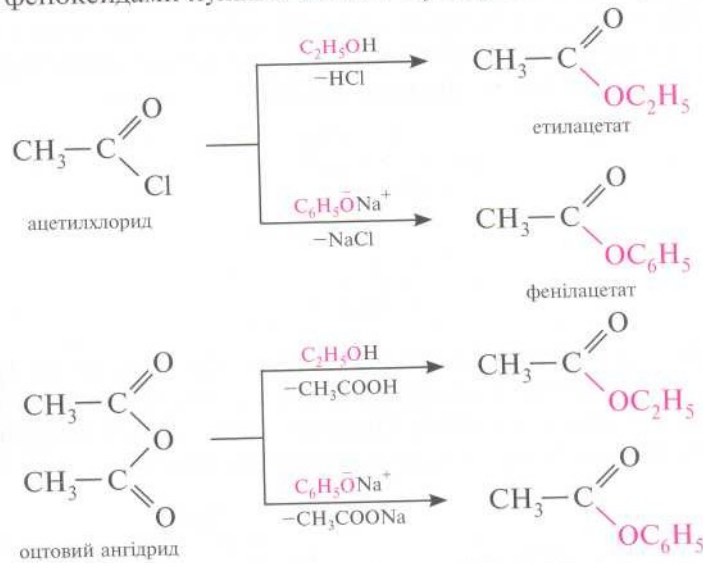
26.3.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Взаємодія карбонових кислот зі спиртами (див. с. 411):



Феноли через низьку нуклеофільність, яка пов'язана із взаємодією неподіленої пари електронів атома Оксигену з π -електронною системою ароматичного ядра (p, π -кон'югація), у реакцію естерифікації з карбовими кислотами не вступають (див. с. 346).

Взаємодія спиртів і фенолів з галогенангідридами та ангідридами карбонових кислот. Галогенангідриди та ангідриди карбонових кислот, будучи більш активними електрофільними реагентами, ніж карбові кислоти, легко реагують зі спиртами, фенолами або феноксидами лужних металів з утворенням естерів:



Реакція з феноксидами лужних металів перебігає значно легше, ніж з фенолами, оскільки феноксид-іон, за рахунок негативного заряду на атомі Оксигену, має більшу нуклеофільність, ніж неіонізований фенол:



Алкилювання солей карбонових кислот галогеналканами. При обробці солей карбонових кислот галогеналканами утворюються естери:



26.3.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Естери карбонових кислот є безбарвними леткими рідинами, рідше — кристалічними речовинами з приємним запахом. Вони здебільшого малорозчинні у воді, добре розчиняються в більшості органічних розчинників. Температура кипіння естерів зазвичай нижча за температуру кипіння карбонових кислот, які входять до їх складу, що пов'язано зі зменшенням міжмолекулярної взаємодії за рахунок відсутності міжмолекулярних водневих зв'язків.

26.3.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Подібно до галогенангідридів та ангідридів карбонових кислот, естери є електрофільними реагентами. Електрофільним центром слугує атом Карбону карбонільної групи. Проте через +M-ефект атома Оксигену, зв'язаного з вуглеводневим радикалом, естери виявляють менш виражений електрофільний характер порівняно з галогенангідридами та ангідридами карбонових кислот.



На електрофільні властивості естерів впливає також природа вуглеводневого залишку при атомі Оксигену. Електрофільність естерів збільшується, якщо вуглеводневий радикал утворює з атомом Оксигену кон'юговану систему, як, наприклад, в арилових або вінілових естерах карбонових кислот.

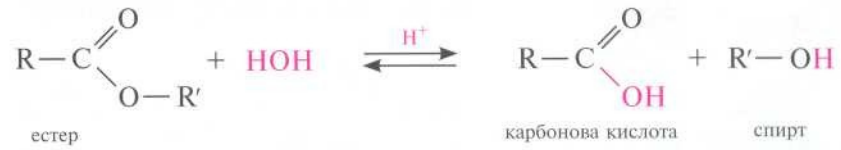


Ці естери отримали назву «активовані естери».

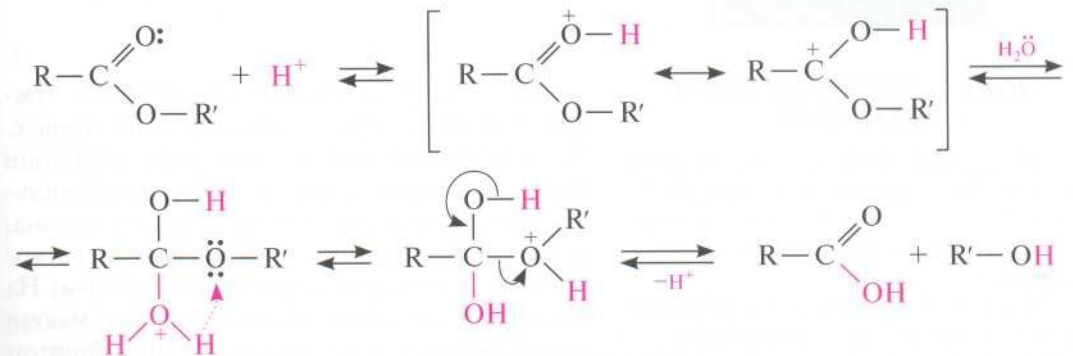
Як електрофільні реагенти естери вступають у реакції нуклеофільного заміщення. Зокрема, вони реагують з водою (гідроліз), спиртами (алкоголіз), гідразинами (гідразіноліз) тощо.

Гідроліз естерів. Естери піддаються гідролізу в кислому і лужному середовищах.

Кислотний гідроліз — це послідовність оборотних перетворень, протилежних реакції естерифікації:

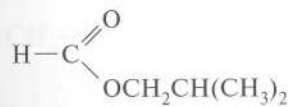


Механізм кислотного гідролізу включає протонування атома Оксигену карбонільної групи з подальшим утворенням карбокатиона, який потім реагує з молекулою води:



Фруктові аромати

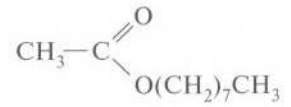
Естери — найчисленніша група пахучих речовин. Естерам нижчих жирних карбонівих кислот і насичених жирних спиртів притаманні фруктові аромати. Вони є компонентами фруктових есенцій, що використовуються як ароматизатори.



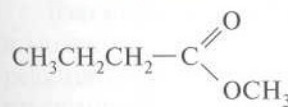
ізобутилформіат
(запах малини)



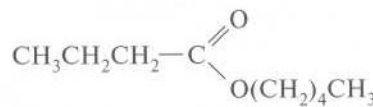
ізоамілацетат
(запах груші)



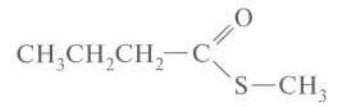
октилацетат
(запах апельсина)



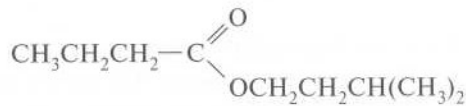
метилбутират
(запах яблука)



пентилбутират
(запах абрикоса)



метилтіобутират
(запах полуниці)



ізоамілбутират
(запах сливи)

Природний запах фруктів обумовлений сукупністю різних пахучих речовин. Запах штучного ароматизатора рідко збігається з повною гамою природного запаху.

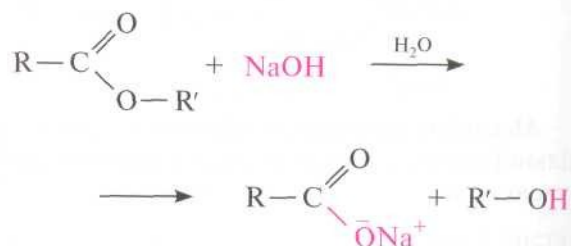


Людвіг КЛЯЙЗЕН (КЛАЙЗЕН)
(1851—1930)

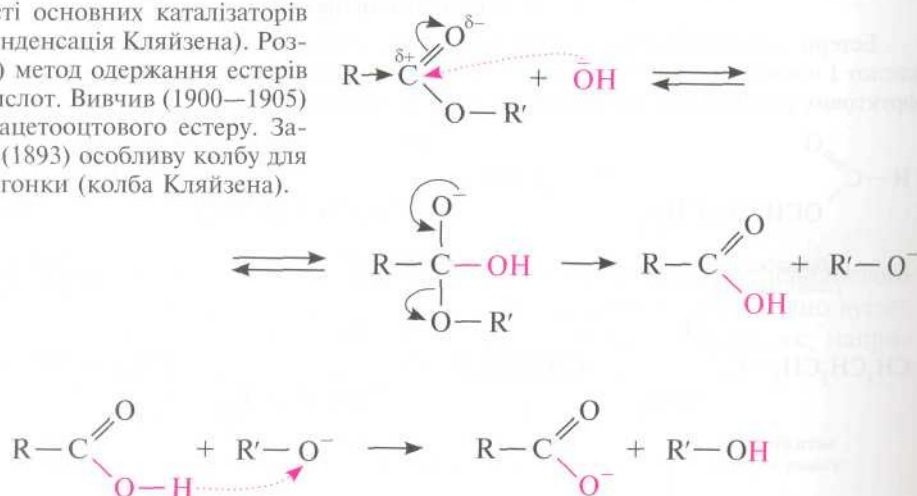
Німецький хімік-органік. Основні наукові праці присвячені розвитку загальних методів органічного синтезу, ацилюванню карбонільних сполук, ізомерії і таутомерії.

Відкрив (1887) реакцію диспропорціювання альдегідів з утворенням естерів під дією слабких основ (реакція Кляйзена). Відкрив (1887) реакцію одержання β -оксопхідних естерів у присутності основних каталізаторів (естерова конденсація Кляйзена). Розробив (1890) метод одержання естерів коричних кислот. Вивчив (1900—1905) таутомерію ацетооцтового естеру. Запропонував (1893) особливу колбу для вакуум-перегонки (колба Кляйзена).

У присутності водних розчинів лугів естери гідролізуються з утворенням солі карбонової кислоти та спирту або фенолу:



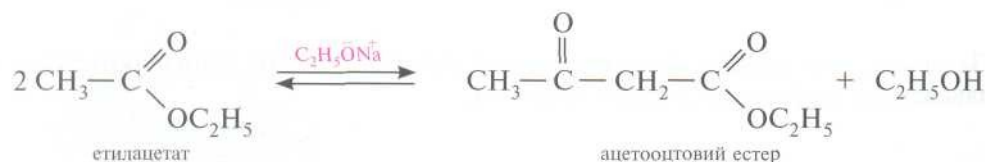
На відміну від кислотного гідролізу лужний гідроліз естерів — необоротний процес. Його механізм полягає в нуклеофільній атаці гідроксид-іоном атома Карбону карбонільної групи з утворенням проміжного аніона, який, відщеплюючи алкоксид-іон, перетворюється в молекулу карбонової кислоти. На заключній стадії реакції алкоксид-іон, маючи сильні основні властивості, відриває протон від молекули кислоти, що утворилася, і перетворюється в молекулу спирту:



При лужному гідролізі луг виступає не як каталізатор, а як реагент. Лужний гідроліз естерів часто називають **омиленням**. Ця назва пов'язана з тим, що при лужному гідролізі жирів, якими є естери гліцерину і високомолекулярних карбонових кислот, утворюються мила.

Взаємодія з амоніаком, первинними та вторинними амінами. При дії на естери амоніаку, первинних та вторинних амінів утворюються відповідно незаміщені, N-заміщені і N,N-дизаміщені аміді карбонових кислот:

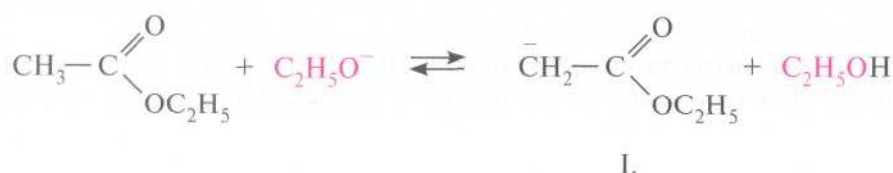
Естеровая конденсація (конденсація Кляйзена). Естери карбонових кислот, що містять атоми Гідрогену в α -положенні, у присутності сильних основ, таких як алкоксиди, вступають у реакцію конденсації з утворенням естерів β -оксокислот (β -кетоестерів). Ця реакція називається «конденсацією Кляйзена»:



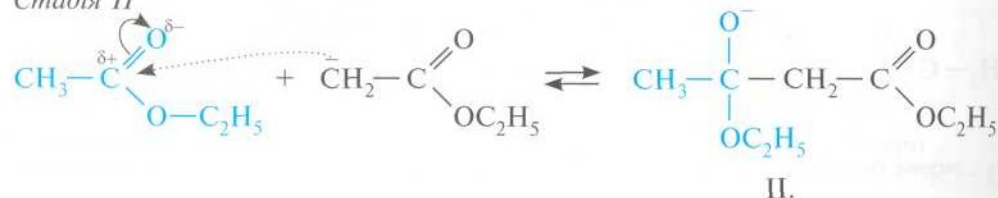
Механізм реакції включає три стадії.

На першій стадії алкогат-іон відщеплює від α -атома Карбону молекули естеру протон, утворюючи мезомерно стабілізований карбаніон (I). На другій стадії карбаніон, виступаючи як нуклеофіл, атакує атом Карбону карбонільної групи другої молекули естеру з утворенням продукту приєднання (II), який на третій стадії відщеплює алкоксид-іон, перетворюючись на кінцевий продукт реакції (III):

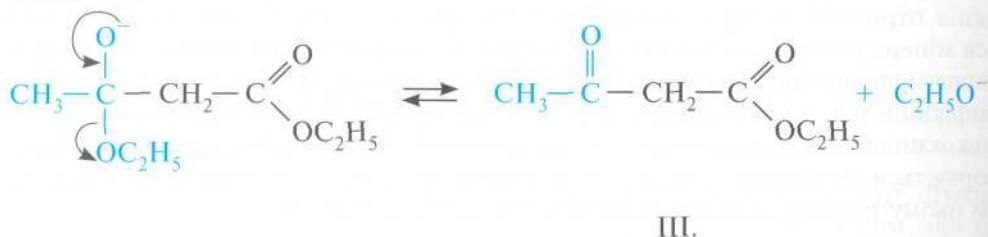
Стадія I



Стадія II



Стадія III



Естеровая конденсація застосовується для промислового виробництва ацетооцтового естеру. Якщо конденсації піддаються два різних естери, кожен з яких містить α -атом Гідрогену, у процесі реакції утворюється суміш чотирьох можливих продуктів.

26.3.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Етилформіат HCOOC_2H_5 . Безбарвна рідина (т. кип. $54,3^\circ\text{C}$), розчинна в етанолі, етері, малорозчинна у воді.

Використовують етилформіат у виробництві вітаміну B_1 , а також як віддушку для мила і компонентів фруктових есенцій.

Етилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. Безбарвна рідина з приємним запахом (т. кип. $77,1^\circ\text{C}$), малорозчинна у воді, розчиняється в органічних розчинниках.

Застосовується як розчинник естерів целюлози, хлорокаучуку, вінілових полімерів, жирів, восків. Використовується для добування ацетооцтового естеру, як віддушка для мила в парфумерії, входить до складу харчових есенцій.

Бензилбензоат $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Рідина ясно-жовтого кольору (т. кип. $323\text{--}324^\circ\text{C}$), нерозчинна у воді, розчиняється в етанолі.

Міститься в багатьох ефірних оліях, перуанському бальзамі. Справляє токсичну дію на коростяних кліщів і застосовується для лікування корости.

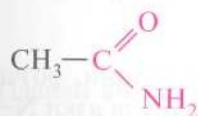
26.4. АМІДИ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Амідами називають похідні карбонових кислот, в яких гідроксильна група, що входить до складу карбоксильної групи, заміщена на аміногрупу.

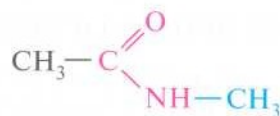
Їх можна також розглядати як ацильні похідні амоніаку, первинних та вторинних амінів.

26.4.1. НОМЕНКЛАТУРА

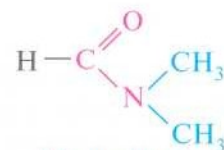
Назви амідів найчастіше утворюють від назв відповідних карбонових кислот і амінів. У багатьох випадках використовують тривіальні назви кислотних залишків — ацилів, замінюючи в них суфікс *-ил (-іл)* на *-амід*. За *замісничковою номенклатурою IUPAC* назви амідів складають з назв кислот, замінюючи суфікс *-ова кислота* на суфікс *-амід*. У назвах заміщених амідів положення замісників, які знаходяться при атомі Нітрогену амідної групи, позначають символом **N**:



амід оцтової кислоти;
ацетамід;
етанамід



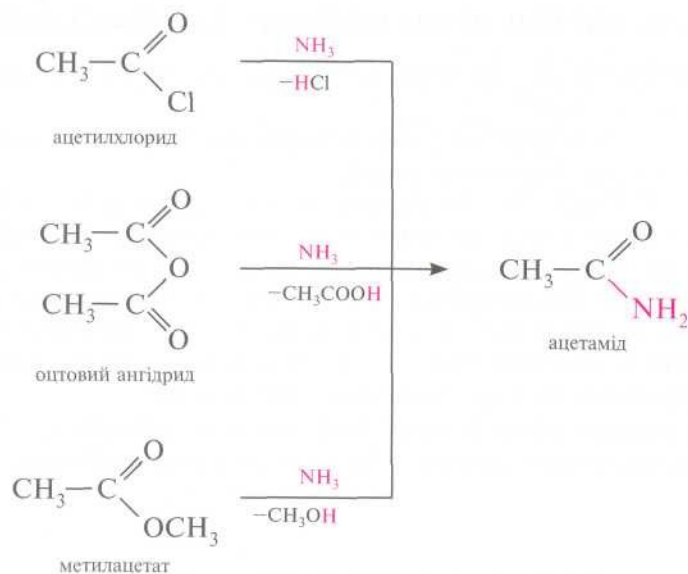
метиламід оцтової кислоти;
N-метилацетамід;
N-метилетанамід



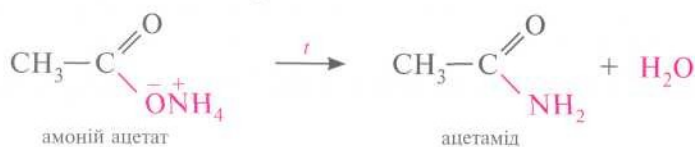
N,N-диметиламід
мурашиної кислоти;
N,N-диметилформамід

26.4.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

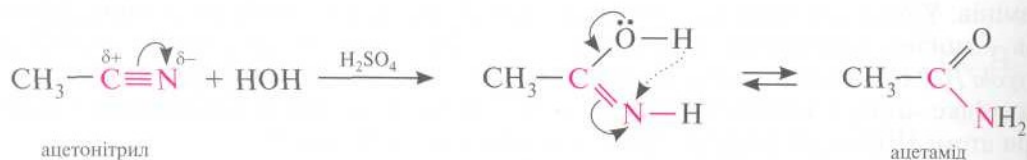
Взаємодія галогенангідридів, ангідридів або естерів карбонових кислот з амоніаком, первинними або вторинними амінами (див. с. 439, 443, 448):



Нагрівання амонійних солей карбонових кислот:



Гідроліз нітрилів. При гідролізі нітрилів утворюються або аміді (частковий гідроліз), або карбонові кислоти (повний гідроліз). Для одержання амідів гідроліз здійснюють дією 96%-вої сульфатної кислоти або лужних розчинів гідроген пероксиду:



26.4.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

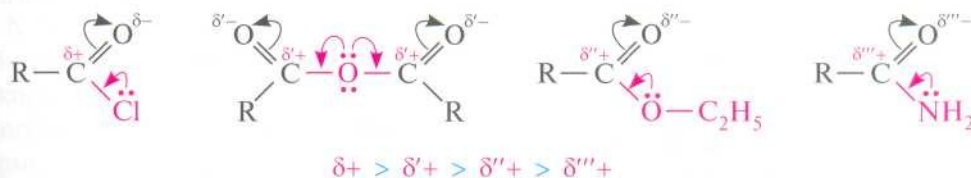
Аміді карбонових кислот — це кристалічні речовини або рідини, розчинні у воді та органічних розчинниках. Сполуки, що містять у молекулі зв'язки N—H, утворюють міцні міжмолекулярні водневі зв'язки і мають вищі порівняно з карбоновими кислотами температури плавлення і кипіння.

26.4.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Реакційна здатність амідів зумовлена наявністю в їх структурі амідного угруповання $\text{-C}(=\text{O})\text{N}$. За електронною будовою амідна група подібна до карбоксильної.

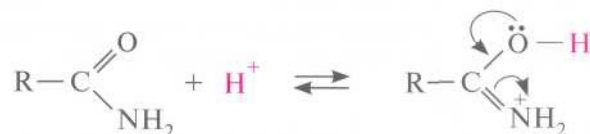


Неподілена пара електронів атома Нітрогену взаємодіє з π -електронами карбонільної групи (p, π -кон'югація). Унаслідок кон'югації зв'язок C—N стає коротшим, а зв'язок C=O — дещо довшим порівняно з некон'югованими сполуками. За рахунок сильного зміщення неподіленої пари електронів атома Нітрогену (+M-ефект) до групи C=O частковий позитивний заряд на атомі Карбону карбонільної групи в амідах менший, ніж у галогенангідридів, ангідридів і естерів:

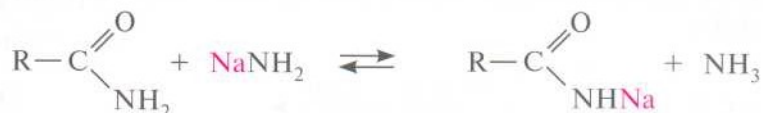


Завдяки такій електронній будові амідні карбонівих кислот практично не вступають у реакції з нуклеофільними реагентами і, на відміну від амінів, є дуже слабкими основами. Амідні, які мають у своїй структурі зв'язок N—H, — слабкі NH-кислоти.

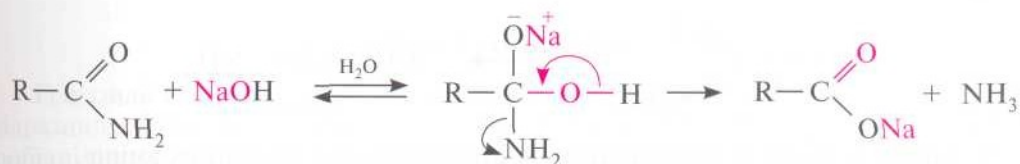
Кислотно-основні властивості. Амідні як слабкі основи утворюють солі лише із сильними мінеральними кислотами, причому протонуванню піддається атом Оксигену карбонільної групи, бо катіон, що утворюється при цьому, стабілізується завдяки кон'югації:



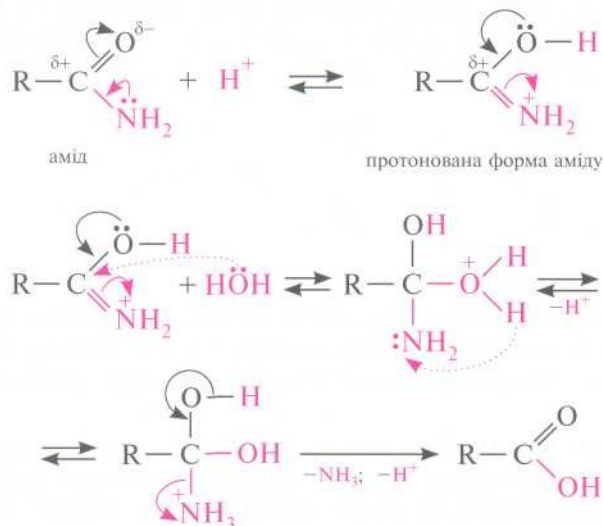
Протонувана форма амідів є сильною OH-кислотою (pK_{BH^+} ацетаміду 0,1). У результаті взаємодії неподіленої пари електронів атома Нітрогену з π -електронами карбонільної групи (p, π -кон'югації) в молекулах незаміщених і N-заміщених амідів атом Гідрогену зв'язку N—H набуває рухливості. Такі амідні виявляють властивості слабких NH-кислот і при взаємодії з металічним натрієм або натрій амідом $NaNH_2$ утворюють солі:



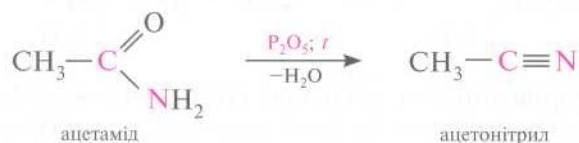
Гідроліз амідів. Амідні гідролізуються набагато важче, ніж інші функціональні похідні карбонівих кислот. У нейтральному середовищі гідроліз проходить дуже повільно. У присутності мінеральних кислот або лугів амідні гідролізуються досить легко. У лужному середовищі амідні перетворюються на сіль карбонівих кислоти та амоніак або аміні:



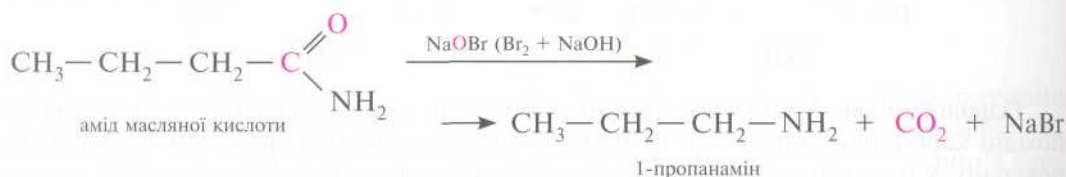
У процесі гідролізу в кислому середовищі амід утворюють карбонові кислоти та амонієві солі. Під дією мінеральної кислоти спочатку утворюється протонована форма амиду, яка потім вступає в реакцію з водою:



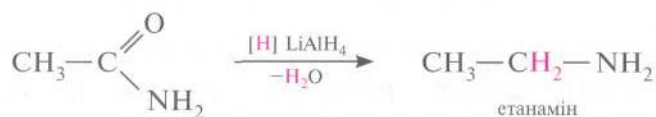
Дегідратація незаміщених амідів. Незаміщені аміді піддаються дегідратації з утворенням нітрилів при нагріванні із сильними водовіднімаючими засобами – фосфор(V) оксидом P_2O_5 або фосфор трихлороксидом $POCl_3$:



Гіпогалогенітна реакція Гофмана. Реакція амідів з лужними розчинами галогенів (йоду, бромю або хлору) відома як *реакція Гофмана*, або *перегрупування Гофмана* (1881 р.). Реакція проходить з амідами як жирних, так і ароматичних кислот. Дозволяє одержати первинні аміни, які містять на один атом Карбону менше, ніж у вихідному аміді.



Відновлення. Під дією літій алюмогідриду $LiAlH_4$ аміді карбонових кислот відновлюються до амінів:



N-Заміщені аміді відновлюються до вторинних або третинних амінів.

26.4.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Формамід HCONH_2 . Безбарвна рідина (т. кип. $210,5^\circ\text{C}$), розчиняється у воді і спиртах.

Використовують як розчинник і реагент в органічному синтезі.

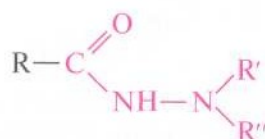
N,N-Диметилформамід (ДМФА) $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. Безбарвна рідина зі слабким запахом (т. кип. 153°C), змішується з водою і спиртами.

N,N-Диметилформамід широко застосовують як апротонний розчинник у виробництві синтетичних волокон, лакофарбових матеріалів, штучної шкіри тощо. Використовують як реакційне середовище з каталітичними властивостями при галогенуванні і гідрогалогенуванні ненасичених сполук; як реагент для введення формільної групи; у фармацевтичній промисловості для очищення лікарських препаратів.

26.5. ГІДРАЗИДИ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

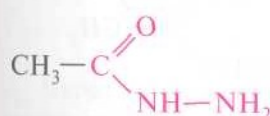
Гідрازیдами називають функціональні похідні карбонових кислот, в яких гідроксильна група, що входить до складу карбоксильної групи, заміщена на залишок молекули гідразину, алкіл- або арилгідразинів.

Загальна формула гідразидів карбонових кислот

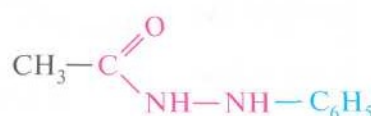


26.5.1. НОМЕНКЛАТУРА

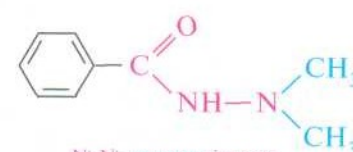
Назви гідразидів частіше утворюють від назв відповідних карбонових кислот і гідразинів. За *замісничовою номенклатурою IUPAC* назви гідразидів складають шляхом заміни суфікса *-ова кислота* на суфікс *-гідразид*:



гідразид оцтової кислоти;
етаногідразид



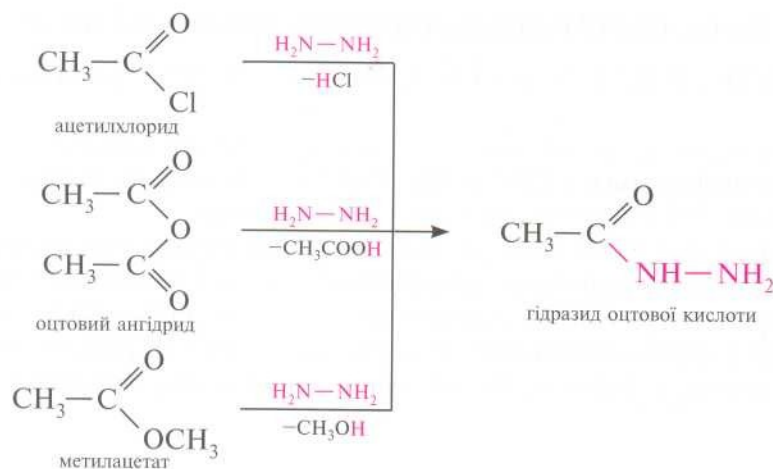
N'-фенілгідразид
оцтової кислоти



N',N'-диметилгідразид
бензойної кислоти

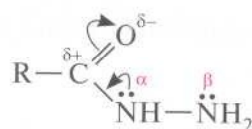
26.5.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Гідразиди карбонових кислот добувають взаємодією гідразину, алкіл- або арилгідразинів з галогенангідрідами, ангідридами або естерами карбонових кислот. Як побічні продукти при цьому можуть утворюватися N,N'-діацилгідразини:

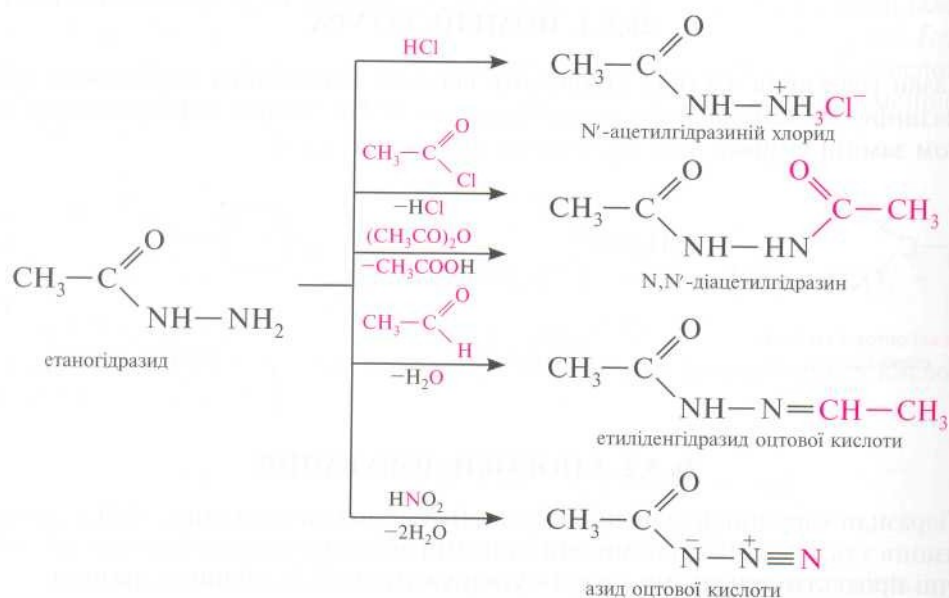


26.5.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За хімічними властивостями гідрозиди карбонових кислот багато чим нагадують аміді. Разом з цим у молекулі гідрозидів неподілена пара електронів β-атома Нітрогену не бере участі в кон'югації з карбонільною групою:



За рахунок цього гідрозиди виявляють основні і нуклеофільні властивості. Вони утворюють солі з мінеральними кислотами, вступають у реакцію ацилювання з галогенангідридами та ангідридами карбонових кислот, реагують з карбонільними сполуками, взаємодіють з нітритною кислотою:



Гідразиди карбонних кислот широко застосовуються в органічному синтезі, у тому числі синтезі лікарських препаратів.

26.6. НІТРИЛИ (ЦІАНІДИ)

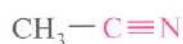
Нітрилами називають органічні сполуки, що містять одну або кілька ціаногруп $-\text{C}\equiv\text{N}$, сполучених з вуглеводневим радикалом.

Від інших функціональних похідних карбонних кислот нітрили відрізняються відсутністю карбонільної групи.

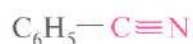
Загальна формула нітрилів $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$.

26.6.1. НОМЕНКЛАТУРА

Назви нітрилів утворюють від тривіальних назв ацильних залишків карбонних кислот або систематичних назв карбонних кислот з аналогічною кількістю атомів Карбону, ураховуючи атом Карбону групи $-\text{C}\equiv\text{N}$, до яких додається суфікс **-нітрил**:



ацетонітрил;
етанонітрил



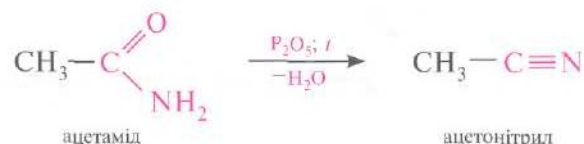
бензонітрил



фенілацетонітрил;
фенілетанонітрил

26.6.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Дегідратація амідів (див. с. 454):

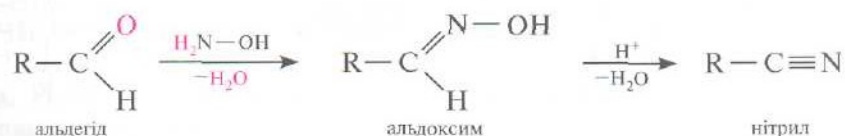


Взаємодія галогеналканів з ціанідами лужних металів (див. с. 252):



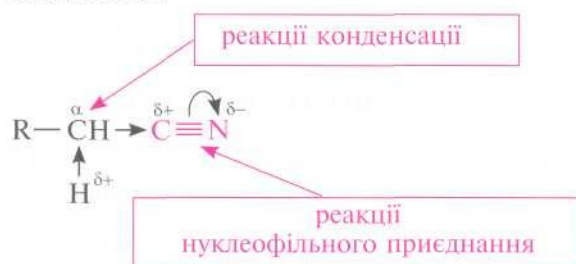
Через те що ціанід-іон є амбідентним іоном, як побічний продукт реакції утворюються ізонітрили (ізоціаніди), які видаляють з реакційного середовища шляхом додавання розведеної хлоридної кислоти.

Дегідратація альдоксимів. При взаємодії альдегідів з гідроксиламіном утворюються альдоксими, які в присутності мінеральних кислот піддаються дегідратації, утворюючи нітрили:

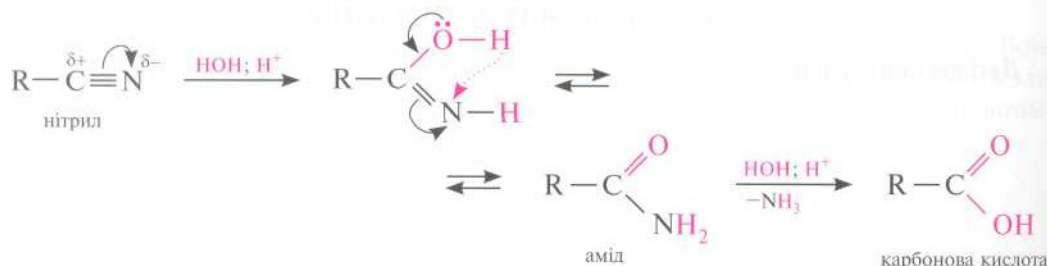


26.6.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Реакційна здатність нітрилів зумовлена наявністю в їх структурі ціаногрупи $-\text{C}\equiv\text{N}$. Ціаногрупа має лінійну будову, атоми Карбону і Нітрогену перебувають в sp -гібридизації та утворюють між собою полярний потрійний зв'язок, електронна густина якого зміщена до атома Нітрогену. виявляючи негативний індуктивний ефект, ціаногрупа зміщує на себе електронну густину з вуглеводневого радикала і тим самим збільшує рухливість атомів Гідрогену при α -атомі Карбону (*СН-кислотність*). За місцем розриву потрійного зв'язку нітрили вступають у реакції нуклеофільного приєднання, за рахунок α -атомів Карбону для них характерні реакції конденсації:



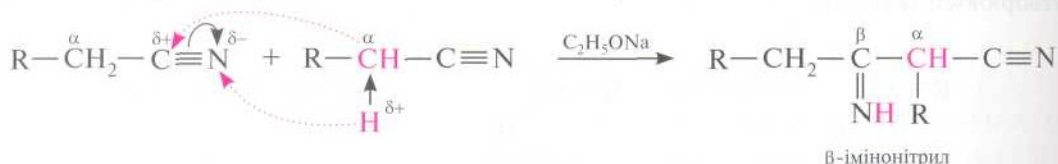
Гідроліз нітрилів. При нагріванні з водними розчинами кислот або лугів нітрили піддаються гідролізу з утворенням карбонових кислот. Гідроліз відбувається у дві стадії. Спочатку за місцем розриву кратного зв'язку приєднується одна молекула води, унаслідок чого утворюються амід, які можуть бути виділені в індивідуальному стані. Подальший гідроліз амідів приводить до утворення карбонових кислот:



Відновлення. При відновленні нітрилів літій алюмогідридом LiAlH_4 або воднем у присутності каталізатора утворюються первинні аміни:



Конденсація нітрилів (реакція Торна). У присутності основ, таких як алкоксиди або амід металів ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, NaNH_2 тощо), нітрили піддаються конденсації з утворенням β -імінінітрилів. Реакція аналогічна альдольній конденсації (див. с. 383), тобто відбувається приєднання α -атома Карбону однієї молекули нітрилу до атома Карбону групи $-\text{C}\equiv\text{N}$ іншої молекули:



26.6.4. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Ацетонітрил $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}$. Безбарвна рідина (т. кип. $81,6^\circ\text{C}$), добре змішується з водою та багатьма органічними розчинниками.

Ацетонітрил використовується як розчинник для виділення жирних кислот з рослинних і тваринних жирів, використовується у виробництві вітаміну B_1 .

Акрилонітрил $\text{H}_2\text{C}=\text{CH—C}\equiv\text{N}$. Безбарвна рідина (т. кип. $77,3^\circ\text{C}$), розчиняється у воді та багатьох органічних розчинниках.

Використовують у виробництві синтетичного волокна (нітрон), бутадієннітрильного каучуку тощо. Широко застосовується в органічному синтезі.

Малондинітрил $\text{N}\equiv\text{C—CH}_2\text{—C}\equiv\text{N}$. Біла кристалічна речовина (т. пл. 32°C), малорозчинна у воді, розчиняється в органічних розчинниках. Малондинітрил вступає в різні реакції конденсації за участі як ціаногруп, так і активної метиленової групи.

Широко застосовується в органічному синтезі для добування гетероциклічних сполук. Використовують у виробництві вітамінів B_1 і B_6 , пестицидів, барвників.

26.7. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Галогенангідриди та ангідриди. Хімічні методи ідентифікації цих сполук ґрунтуються на реакціях гідролізу, а також утворення амідів і гідразидів — кристалічних речовин з чітко визначеними температурами плавлення. У галогенангідридах атом галогену переводять в іонний стан і визначають відомими методами:



Галогенангідриди та ангідриди поглинають в УФ-ділянці менше 220 нм, тому їх УФ-спектри малопоказові.

У ІЧ-спектрах ангідридів спостерігаються дві смуги поглинання, пов'язані з валентними коливаннями карбонільних груп при 1820 (асиметричні) і 1760 см^{-1} (симетричні). Валентні коливання карбонільної групи хлорангідридів виявляються при більш високих частотах у ділянці $1815\text{—}1790\text{ см}^{-1}$, що пов'язано із сильним $-I$ -ефектом атома Хлору і збільшенням часткового позитивного заряду на карбонільному атомі Карбону.

Галогенангідриди та ангідриди не містять протонів, безпосередньо зв'язаних з карбонільною групою, і тому функціональні групи цих сполук не можуть бути визначені за допомогою ПМР-спектрів, проте ці групи викликають зсув сигналу протонів, що знаходяться в α -положенні відносно карбонільної групи.

Естери. Для ідентифікації естерів використовують реакції гідролізу або утворення амідів або гідразидів — кристалічних речовин з чіткими температурами плавлення.

УФ-Спектри естерів неінформативні, тому що слабке поглинання, пов'язане з $n \rightarrow \pi^*$ -переходом, спостерігається близько 210 нм .

У ІЧ-спектрах виявляються валентні коливання карбонільної групи в ділянці $1750\text{—}1735\text{ см}^{-1}$ і дві інтенсивні смуги поглинання при $1275\text{—}1185\text{ см}^{-1}$ і $1160\text{—}1050\text{ см}^{-1}$, що відповідають $\nu_{\text{C—O}}$.

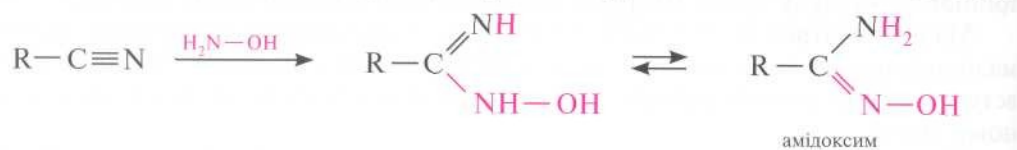
Аміди. Ідентифікацію амідів частіше здійснюють за продуктами гідролізу — карбоневими кислотами та амоніаком або амінами.

Аміди поглинають в УФ-ділянці спектра¹ при 210—220 нм ($n \rightarrow \pi^*$ -перехід).

У ІЧ-спектрі амідів виявляється інтенсивна смуга поглинання в ділянці 1700—1680 см^{-1} , що відповідає $\nu_{\text{C=O}}$. Крім того, для первинних і вторинних амідів спостерігається смуга валентних коливань N—H в ділянці 3500—3000 см^{-1} .

Амідна група первинних і вторинних амідів містить протон, сигнал якого виявляється при 5—6,5 і 6—9,4 млн⁻¹ відповідно.

Нітрили. Характерною реакцією нітрيلів є їх гідроліз у присутності лугу до карбонових кислот з виділенням амоніаку. Використовується також реакція нітрيلів з гідроксиламіном. Амідоксими, що утворюються, дають стійкі солі з кислотами:



В УФ-діапазоні аліфатичні нітрили поглинають у вакуумній ділянці.

В ІЧ-спектрі виявляється смуга середньої інтенсивності в ділянці 2275—2215 см^{-1} , пов'язана з $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$.

Глава 27

ГЕТЕРОФУНКЦІОНАЛЬНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

До гетерофункціональних карбонових кислот належать похідні карбонових кислот, у вуглеводневому радикалі яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені на інші атоми або групи атомів — галоген, гідроксигрупу, аміногрупу, карбонільну групу тощо.

Найважливішими гетерофункціональними карбоновими кислотами є галогенокарбонові кислоти (*галогенокислоти*), гідроксикарбонові кислоти (*гідроксикислоти*), оксокарбонові кислоти (*альдегідо-* і *кетокислоти*) та амінокарбонові кислоти (*амінокислоти*).

27.1. ГАЛОГЕНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Галогенокарбоновими кислотами називають похідні карбонових кислот, у вуглеводневому радикалі яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені атомами галогенів.

За природою вуглеводневого радикала розрізняють *аліфатичні*, *аліциклічні* та *ароматичні* галогенокарбонові кислоти. Залежно від взаємного розташування атома галогену і карбоксильної групи виділяють α -, β -, γ - та інші аліфатичні галогенокислоти:



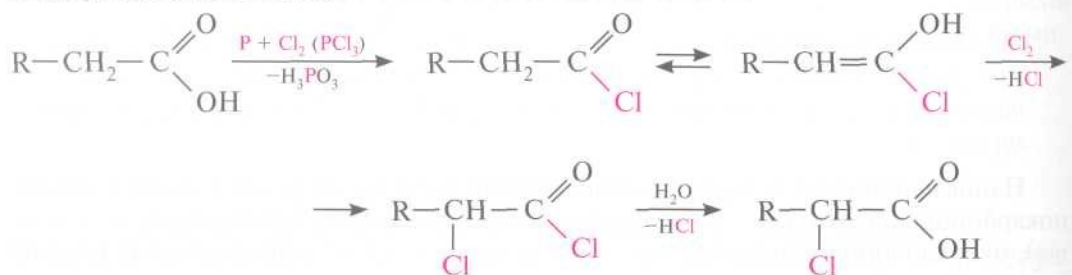
27.1.1. НОМЕНКЛАТУРА

Номенклатура галогенокарбонових кислот аналогічна номенклатурі карбонових кислот (див. с. 404). У тривіальних назвах галогенокислот положення атома галогену відносно карбоксильної групи позначають грецькими літерами α , β , γ і т. д. У систематичних назвах положення атома галогену вказують за допомогою цифрових локантів, причому нумерацію починають з атома Карбону карбоксильної групи:

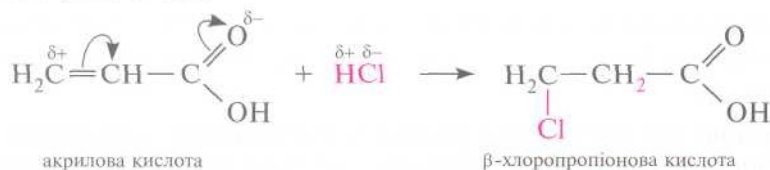


27.1.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

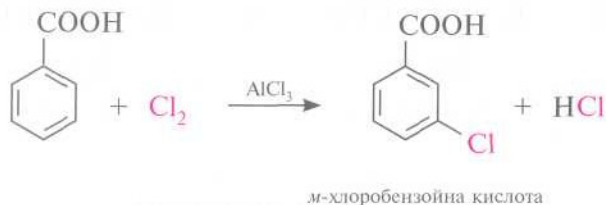
Галогенування карбонових кислот (*реакція Гелля—Фольгарда—Зелінського*). При дії на карбонові кислоти хлору або броду в присутності каталітичних кількостей червоного фосфору або фосфор(III) галогенідів утворюються α -хлоро- або α -бромокарбонові кислоти. Реакція проходить через стадію утворення галогенангідриду кислоти, який унаслідок $-I$ -ефекту атома галогену галогенується значно легше, ніж сама кислота:



Приєднання галогеноводнів до α,β -ненасичених кислот. При взаємодії α,β -ненасичених карбонових кислот з галогеноводнями утворюються β -галогенокарбонові кислоти. Приєднання галогеноводнів відбувається всупереч правилу Марковникова (див. с. 417):



Галогенування аренкарбонових кислот. Бензойна кислота галогенується в умовах електрофільного заміщення з утворенням переважно m -галогенобензойних кислот:

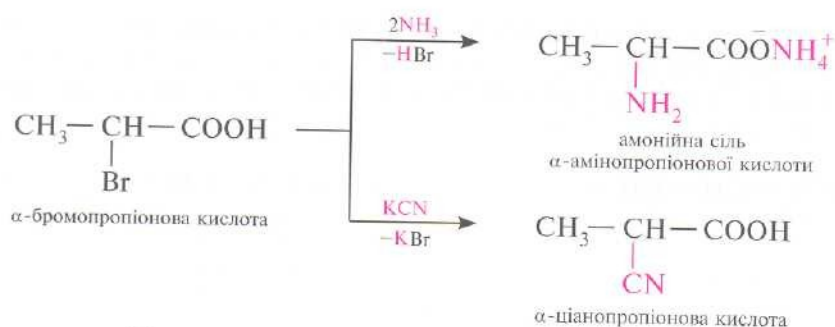


27.1.3. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За фізичними властивостями галогенокарбонові кислоти є безбарвними рідинами або кристалічними речовинами, розчинними у воді.

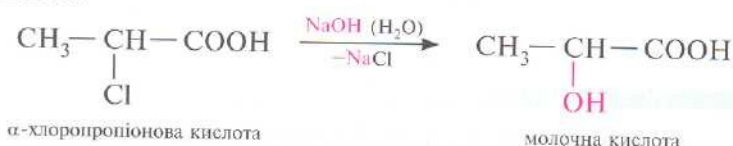
У хімічному відношенні для них характерні реакції за участі карбоксильної групи та реакції за участі атома галогену.

Реакції по карбоксильній групі. Введення атома галогену в вуглеводневий радикал карбонової кислоти приводить до підвищення кислотних властивостей. Це зумовлено електроноакцепторним впливом атома галогену, який, виявляючи негативний індуктивний ефект, зміщує електронну густину з атома Карбону карбоксильної групи і тим самим підвищує стійкість аніона. Наприклад, константа

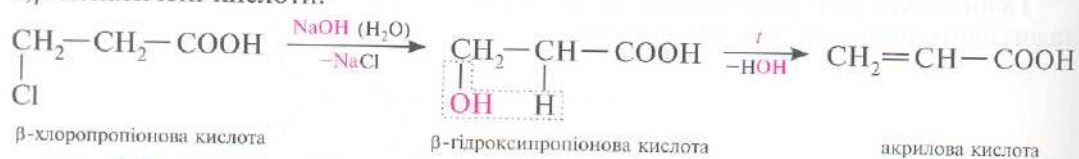


Відношення алифатичних галогенокислот до водних розчинів лугів залежить від взаємного розміщення атома галогену і карбоксильної групи.

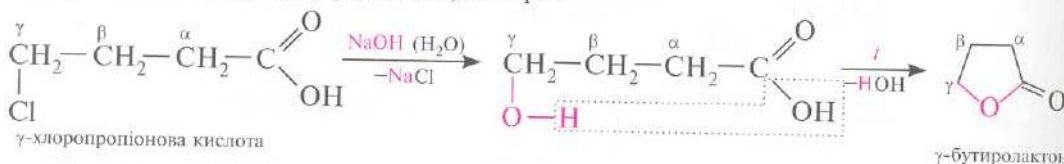
α -Галогенокарбонові кислоти при дії водних розчинів лугів утворюють α -гідроксикислоти:



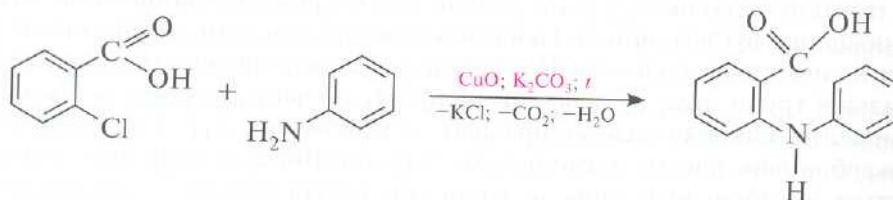
β -Галогенокарбонові кислоти в присутності водних лугів утворюють β -гідроксикислоти, що при нагріванні відщеплюють воду і перетворюються на α,β -ненасичені кислоти:



γ - та δ -Галогенокислоти за цих умов спочатку утворюють γ - або δ -гідроксикислоти, які при нагріванні відщеплюють воду, утворюючи γ - або відповідно δ -лактони — внутрішньомолекулярні (циклічні) естери:



У ряду ароматичних галогенокарбонових кислот нуклеофільне заміщення атома галогену відбувається за жорсткіших умов. Більш реакційноздатними є атоми галогенів, розміщені в *орто*- або *пара*-положенні відносно карбоксильної групи (активовані атоми галогенів розглянуто на с. 262). Так, *о*-хлоробензойна кислота при нагріванні з аніліном у присутності Cu і K_2CO_3 утворює *N*-фенілантранілову кислоту:



27.1.4. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Хлороцтові кислоти. *Хлороцтова кислота* $\text{ClCH}_2\text{—COOH}$ — кристалічна речовина (т. пл. 62°C). Використовується у виробництві карбоксиметилцелюлози, гербіцидів, комплексонів.

Дихлороцтова кислота $\text{Cl}_2\text{CH—COOH}$ — низькоплавка речовина (т. пл. 13°C , т. кип. 194°C). Використовується в органічному синтезі.

Трихлороцтова кислота $\text{Cl}_3\text{C—COOH}$ — гігроскопічна речовина (т. пл. 58°C). Застосовується в органічному синтезі; її натрієва сіль використовується як гербіцид.

α -Бромізовалеріанова кислота $(\text{CH}_2)_3\text{CHCHBr—COOH}$ (2-бром-3-метилбутанова кислота) — кристалічна речовина (т. пл. 44°C).

Уреїд α -бромізовалеріанової кислоти (бромізовал) використовують у медичній практиці як снодійний засіб, а її етиловий естер входить до складу ряду лікарських препаратів (корвалол, валокардин).

27.2. ГІДРОКСИКИСЛОТИ

Гідроксикислотами називають похідні карбонових кислот, що містять у вуглеводневому радикалі одну або кілька гідроксильних груп.

Залежно від природи вуглеводневого радикала розрізняють аліфатичні гідроксикислоти (*спиртокислоти*) та ароматичні гідроксикислоти (*фенолокислоти*). Аліфатичні гідроксикислоти за взаємним розташуванням карбоксильної і гідроксильної груп поділяють на α -, β -, γ - та інші гідроксикислоти.

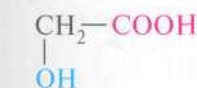
Кількість карбоксильних груп у молекулі гідроксикислоти визначає *основність*, а кількість гідроксильних груп, включаючи і гідроксили, які входять до складу карбоксильних груп, характеризує *атомність*. Так, гліколева кислота $\text{HO—CH}_2\text{—COOH}$ є одноосновною двохатомною кислотою, а яблучна кислота $\text{HOOC—CH(OH)—CH}_2\text{—COOH}$ — двохосновною трьохатомною кислотою.



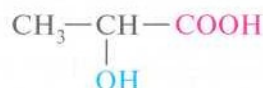
27.2.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

У ряду гідроксикислот широко використовують емпіричні назви (гліколева, молочна, яблучна, винна, лимонна, саліцилова, галова тощо). Назви гідроксикислот утворюють від тривіальних або систематичних назв відповідних карбонових кислот, додаючи префікс *гідрокси-*.

У тривіальних назвах положення гідроксильної групи відносно карбоксильної групи позначають за допомогою літер грецького алфавіту α , β , γ і т. д. У систематичних їх назвах використовують цифрові локанти, причому нумерацію починають з атома Карбону карбоксильної групи.



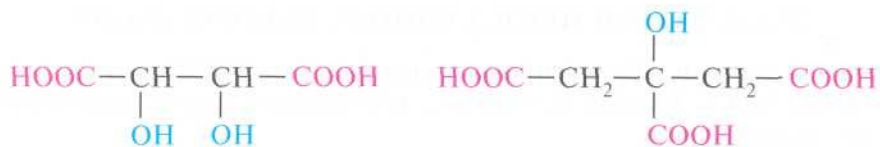
гліколева кислота;
гідроксипропанова кислота;
гідроксипропанова кислота



молочна (лактатна) кислота;
 α -гідроксипропіонова кислота;
2-гідроксипропанова кислота

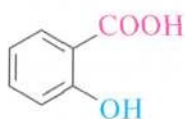


яблучна (малатна) кислота;
 α -гідроксибутиринова кислота;
2-гідроксибутанова кислота

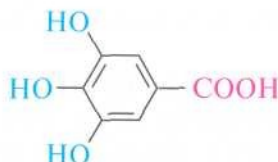


винна (тарtratна) кислота;
α,α'-дигідроксибуриштинова кислота;
2,3-дигідроксибутандіова кислота

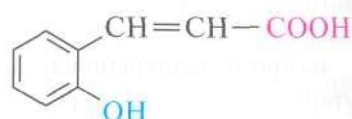
лимонна (цитратна) кислота;
2-гідрокси-1,2,3-пропантрикарбонова кислота



саліцилова кислота;
2-гідроксибензойна кислота



галола кислота;
3,4,5-тригідроксибензойна кислота



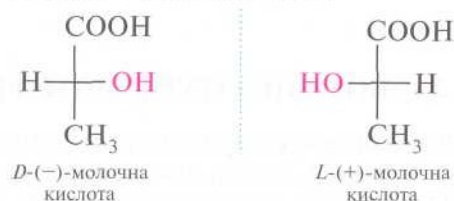
o-гідроксикорична кислота;
2-гідроксифенілпропенова кислота

Для гідроксикислот характерна *структурна ізомерія*, зумовлена різною структурою вуглеводневого радикала, з яким зв'язана карбоксильна група, і різним положенням гідроксигрупи у вуглецевому ланцюзі:

СТРУКТУРНІ ІЗОМЕРИ



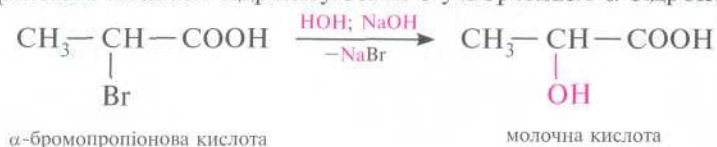
У ряду гідроксикислот часто зустрічається *оптична ізомерія* (див. с. 75–77). Молочна кислота містить у своїй структурі асиметричний атом Карбону та існує у вигляді двох оптичних ізомерів (енантіомерів):



27.2.2. АЛІФАТИЧНІ ГІДРОКСИКИСЛОТИ

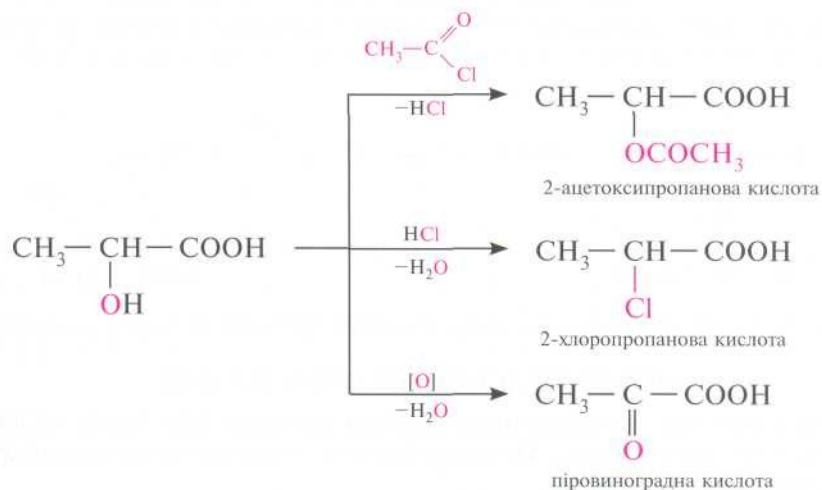
СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Гідроліз α-галогенокарбонових кислот. Під дією водних розчинів лугів α-галогенокарбонові кислоти гідролізуються з утворенням α-гідроксикислот:



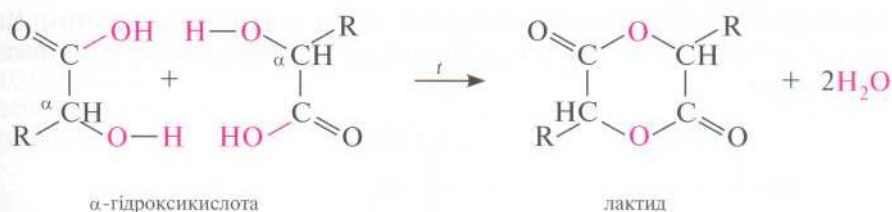
Сила гідроксикислот зменшується у міру віддалення гідроксильної і карбоксильної груп одна відносно одної ($\alpha > \beta > \gamma$ і т. д.).

За участі гідроксильної групи аліфатичні гідроксикислоти вступають у реакції, характерні для спиртів. Так, вони утворюють етери та естери. Для добування естерів як ацилюючий реагент використовують галогенангідриди або ангідриди кислот. При взаємодії з галогеноводнями (HCl, HBr) відбувається нуклеофільне заміщення OH-групи на атом галогену. При окисненні гідроксикислоти перетворюються в альдегідо- або кетокислоти:

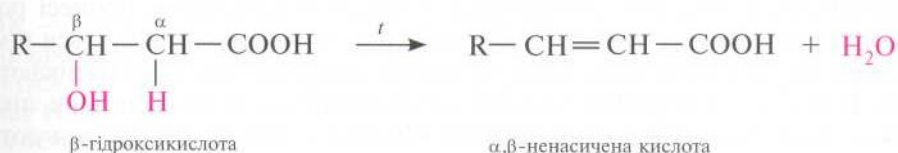


Разом з тим для аліфатичних гідроксикислот характерна низка *специфічних властивостей*, зумовлених взаємним впливом карбоксильної і гідроксильної груп.

Нагрівання гідроксикислот. *α -Гідроксикислоти* при нагріванні зазнають міжмолекулярної дегідратації та утворюють циклічні естери — *лактиди*:



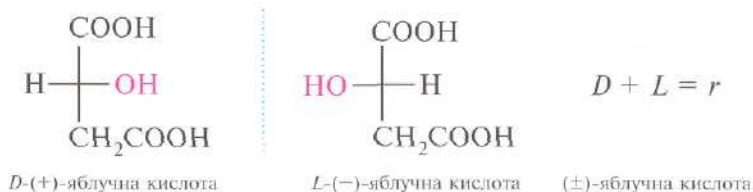
β -Гідроксикислоти при нагріванні піддаються внутрішньомолекулярній дегідратації з утворенням *α, β -ненасичених кислот*:



γ - і δ -Гідроксикислоти вже при кімнатній температурі або незначному нагріванні зазнають внутрішньомолекулярної дегідратації з утворенням циклічних естерів — *лактонів*:

Натрієву сіль γ -гідроксималяної кислоти (натрій оксибутират) використовують в медицині як лікарський засіб для неінгаляційного наркозу.

Яблучна (малатна, гідроксибуштинова) кислота. $\text{HOOCCH}^*(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$ Безбарвна кристалічна речовина, кисла на смак, добре розчинна у воді. Яблучна кислота містить один асиметричний атом Карбону, тому існує у вигляді двох оптично активних енантіомерів і оптично неактивної рацемічної форми:



У природі зустрічається $L(-)$ -яблучна кислота. Вона міститься в недостиглих яблуках, ягодах горобини, журавлини, малини, барбарису і т. ін.

Яблучна кислота утворюється в живих організмах у процесі обміну вуглеводів, бере участь у циклі трикарбонних кислот (цикл Кребса).

У промисловості широко використовують $L(-)$ -яблучну кислоту у виробництві вина, фруктових вод і кондитерських виробів, а також у синтезі лікарських засобів.

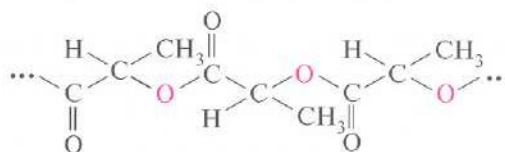


Створення біорозкладних полімерів

Сучасне суспільство зіштовхнулося з черговою екологічною проблемою — накопиченням величезної кількості побутових відходів, зокрема матеріалів із пластику. Утилізація використаної пластикової тари (пляшок, пакетів, мішків тощо) — найскладніше питання. Ці матеріали не піддаються розкладанню в природних умовах: не гниють у ґрунті, стійкі до атмосферних впливів. Уявіть собі, археологи XXIV століття під час розкопок знайдуть один з пам'ятників нашому суспільству!

Пильну увагу фахівців у сфері «зеленої» хімії, які займаються розробкою безвідходних і безпечних для навколишнього середовища технологій, привертає молочна кислота $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$.

Молочна кислота піддається поліконденсації з утворенням аліфатичного поліестеру — полімолочної кислоти (ПМК):



ПМК — біорозкладний полімер, придатний для виготовлення тари (у тому числі і для харчових продуктів), килимових покриттів тощо. На його основі створений і успішно застосовується в медицині біосумісний шовний матеріал.

Однак ПМК — дорогий продукт для промислового виробництва. Виготовлення полімерів на основі молочної кислоти вимагає значних і дешевих сировинних джерел. З цією метою передбачається використання картопляних відходів, сироватки тощо. Обидва ці продукти можуть бути легко перетворені в глюкозу, потім — у молочну кислоту, а далі — у ПМК.

$\text{HOOCCH}^*(\text{OH})\text{CH}^*(\text{OH})\text{COOH}$ **Винна** (тарtratна, α, α' -дигідроксибурштинова) **кислота**. Молекула її містить два асиметричних атоми Карбону з однаковим набором замісників. Тому для неї відомі три стереоізомери (див. с. 73) — два оптично активних (*D*-(+)-винна і *L*-(-)-винна кислоти) та один оптично неактивний (мезовинна кислота):

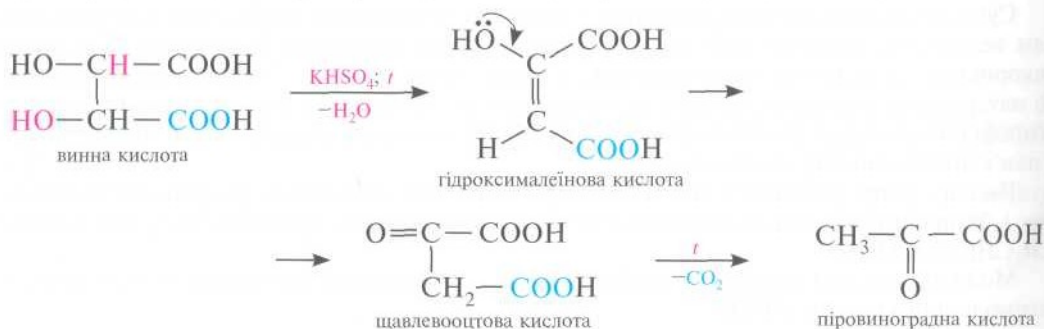


Рацемічна форма *D*- і *L*-винних кислот називається *виноградною кислотою*.

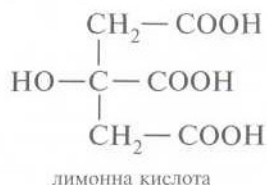
У природі зустрічається тільки *D*-(+)-винна кислота, яку часто називають *виннокам'яною кислотою*. Особливо високий вміст її у винограді, який є вихідною сировиною для її добування. Винна кислота утворює кислі і середні солі. Кислі солі називають *гідротартатами*, середні — *тартатами*. Калій-натрієва сіль винної кислоти називається *сегнетовою сіллю* — $\text{KOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COONa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

При взаємодії з купрум(II) гідроксидом у лужному середовищі сегнетова сіль утворює комплекс яскраво-синього кольору, що отримав назву «*реактив Фелінга*», який використовують для якісного виявлення альдегідної групи (див. с. 388).

При нагріванні в присутності калій гідросульфату винна кислота відщеплює карбон(IV) оксид і воду, перетворюючись у пірвиноградну кислоту:

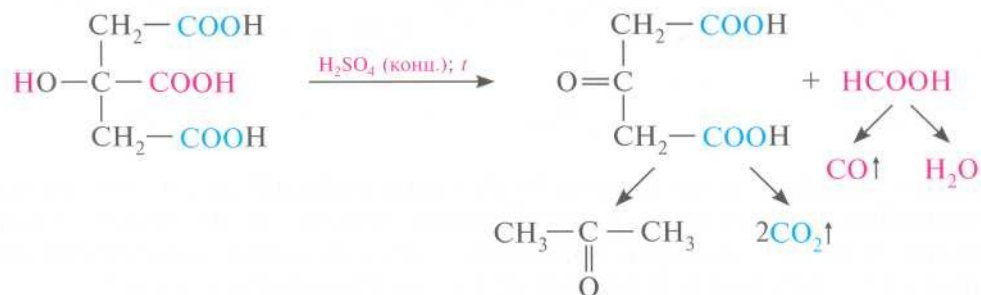


Лимонна (цитратна, 2-гідрокси-1,2,3-пропантрикарбонова) **кислота**. Безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 153°C). У великих кількостях міститься в цитрусових (лимоні, апельсині), а також у смородині, малині тощо.

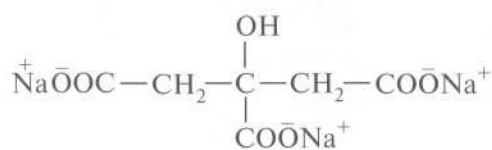


Як і яблучна, лимонна кислота — один з найважливіших продуктів обміну речовин, що беруть участь у циклі трикарбонних кислот. Під дією концентрованої сульфатної кислоти лимонна кислота, будучи α -гідроксикислотою, розщеплюється

з утворенням ацетондикарбонної і мурашиної кислот. Подальше розкладання приводить до утворення ацетону, води, карбон(II) і карбон(IV) оксидів:



Солі та естери лимонної кислоти називають *цитратами*.



натрій цитрат

Тринатрієву сіль лимонної кислоти (*натрій цитрат*) використовують у медицині для консервування донорської крові.

27.2.3. ФЕНОЛОКИСЛОТИ

Фенолокислотами називають похідні аренкарбонних кислот, в яких один або кілька атомів Гідрогену в ароматичному кільці заміщені на гідроксильні групи.

Найбільш важливі представники фенолокислот:

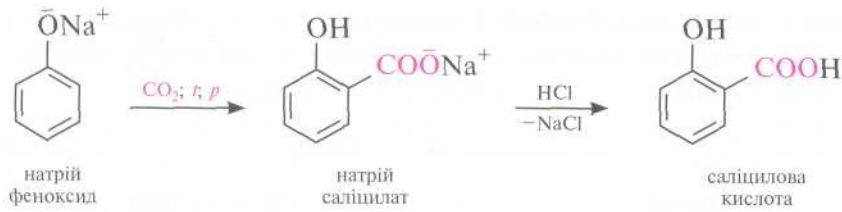


СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

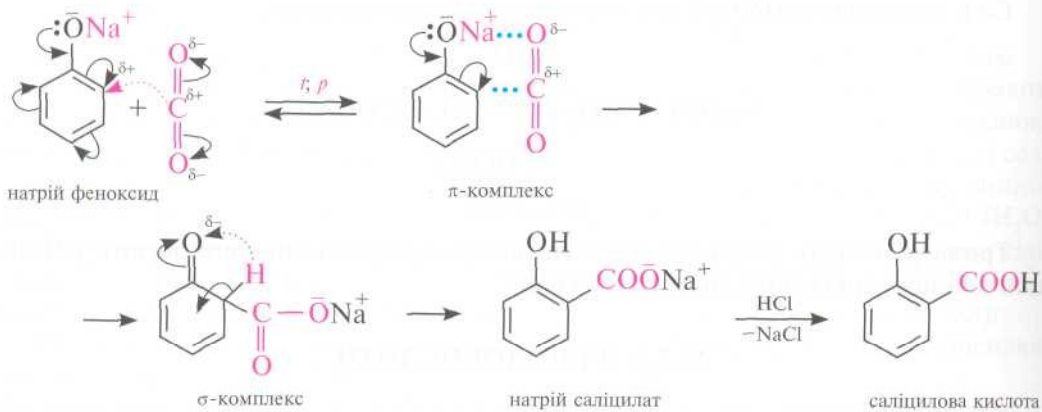
Багато фенолокислот містяться у вільному стані або у вигляді естерів у рослинах, з яких їх можна виділити індивідуально. Галову кислоту одержують у результаті гідролізу дубильних речовин.

Синтетичні методи добування фенолокислот ґрунтуються на введенні в структуру фенолів карбоксильної групи (*карбоксилювання фенолів*) або введенні в молекулу аренкарбонної кислоти фенольного гідроксилу (*гідроксилювання ароматичних кислот*).

Карбоксилювання фенолів карбон(IV) оксидом (реакція Кольбе—Шмітта). При дії карбон(IV) оксиду на натрій феноксид при температурі 120—140°C і тиску 5 атм утворюється натрій саліцилат, який потім переводять у саліцилову кислоту:

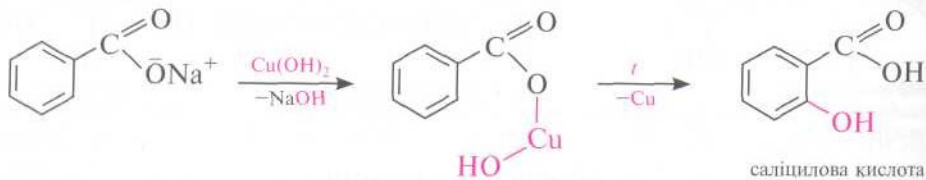


Реакція перебігає за механізмом S_E . Оскільки карбон(IV) оксид виявляє слабкі електрофільні властивості, у реакції використовують не сам фенол, а натрій феноксид, в якому за рахунок $+M$ -ефекту з боку негативно зарядженого атома Оксигену бензенове кільце в реакціях S_E більш активне, ніж у фенолу.

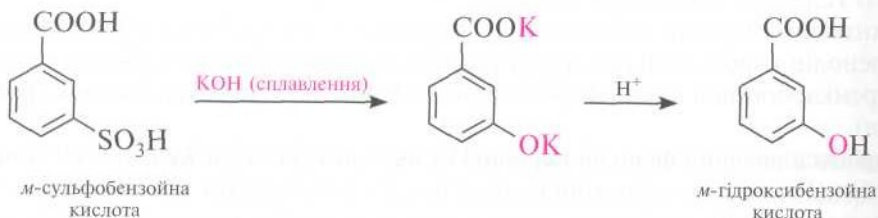


При більш високих температурах, і особливо якщо використовувати калій феноксид як основний продукт реакції, утворюється 4-гідроксибензойна кислота.

Гідроксилювання аренкарбонних кислот. При нагріванні основних мідних солей ароматичних карбонних кислот відбувається гідроксилювання ароматичного ядра в *орто*-положенні:



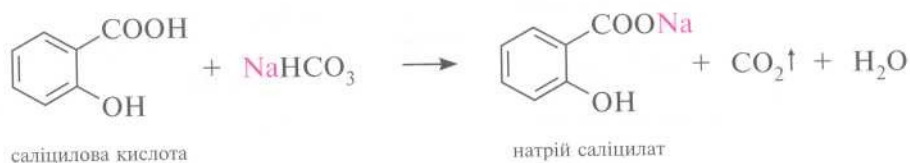
Сплавлення сульфобензойних кислот з лугами. При сплавленні сульфобензойних кислот з лугами сульфогрупа заміщується на гідроксильну групу:



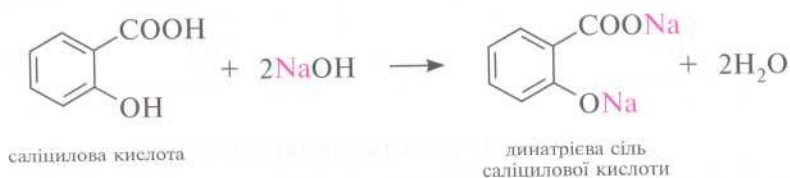
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Реакційна здатність гідроксикислот зумовлена наявністю в їх структурі карбоксильної групи, фенольного гідроксиду та ароматичного ядра.

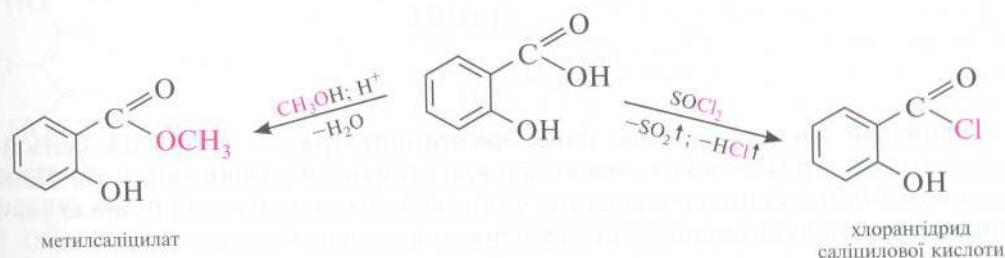
За участі карбоксильної групи гідроксикислоти утворюють різні функціональні похідні — солі, галогенангідриди, естери тощо. Так, аналогічно аренкарбоним кислотам при дії на гідроксикислоти лугів, гідрокарбонатів або карбонатів лужних металів утворюються солі. При цьому з гідрокарбонатами або карбонатами лужних металів у реакцію вступає тільки карбоксильна група. Фенольний гідроксил, маючи слабші кислотні властивості, ніж карбонатна кислота, не здатний витіснити її із солей:



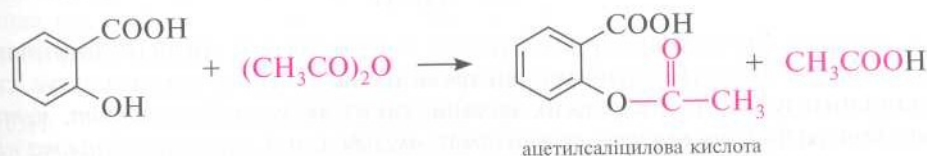
При дії на фенолокислоти лугів утворюються солі як по карбоксильній групі, так і по фенольному гідроксиду (*феноляти*):



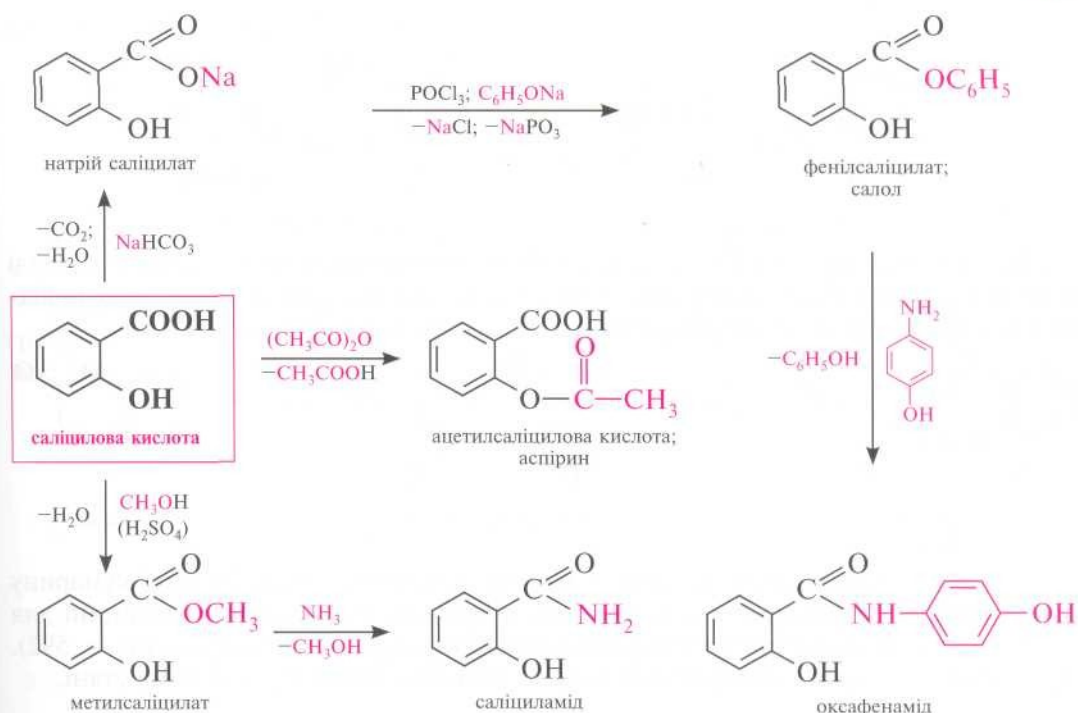
При взаємодії фенолокислот зі спиртами утворюються естери, з галогенуючими реагентами (PCl_5 , POCl_3 , SOCl_2) — галогенангідриди:



Завдяки фенольному гідроксиду фенолокислоти здатні утворювати етери та естери. При ацетилюванні саліцилової кислоти оцтовим ангідридом утворюється ацетилсаліцилова кислота (аспірин):



Подібно до фенолів фенолокислоти утворюють із ферум(III) хлоридом фіолетове забарвлення.



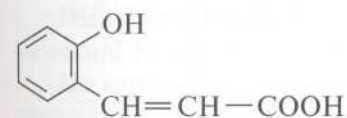
Ацетилсаліцилова кислота, натрій саліцилат, метилсаліцилат і саліциламід застосовуються в медицині як анальгетичні, протизапальні і жарознижуючі засоби. Фенілсаліцилат використовують як антисептичний засіб при захворюваннях кишечника. Оксафенамід виявляє жовчогінну дію.

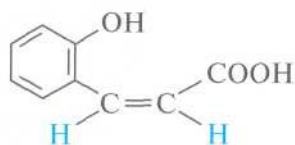
Галова (3,4,5-тригідроксibenзойна) кислота. Біла кристалічна речовина (т. пл. 220°C), добре розчиняється у воді, при нагріванні піддається декарбосилуванню з утворенням пірогалолу, легко окиснюється на повітрі і темніє. Уперше ця кислота була виділена з французького вина, а оскільки Франція в давні часи називалася Галлією, звідси і походить назва «галова кислота». Галова кислота входить до складу дубильних речовин, що містяться в чорнильних горішках (наростах на листках деяких видів дуба, які утворюються внаслідок уколу комах — горіхотворок), дубовій корі, листках чаю і деяких інших рослин. Головною складовою частиною дубильних речовин є *таніни*, що являють собою глікозиди галової кислоти.

Водні розчини таніну мають здатність зсідати та осаджувати білки. На цій властивості ґрунтується дубильна дія таніну, а також його застосування в медицині як кровоспинного засобу і при лікуванні опіків.

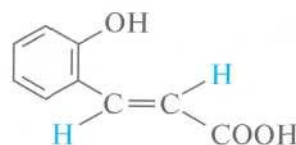
Галова кислота використовується в синтезі барвників, а також для добування пірогалолу і як аналітичний реагент.

o-Гідроксикорична кислота. Як і інші ненасичені карбонові кислоти з подвійним зв'язком, *o*-гідроксикорична кислота може існувати у вигляді двох геометричних ізомерів. *цис*-Ізомер називається *кумариною кислотою*, а *транс*-ізомер — *ортокумариною*:



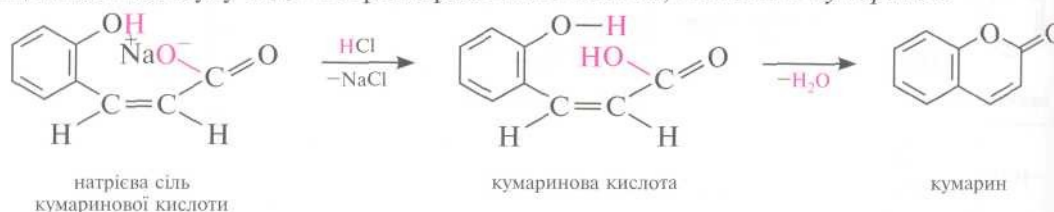


кумаринова кислота



орто-кумарова кислота

Кумаринова кислота у вільному стані не відома; вона існує лише у вигляді похідних (солей). При спробі виділення у вільному стані кумаринова кислота відщеплює молекулу води і перетворюється в лактон, названий *кумарином*:



Кумарин — кристалічна речовина, що має приємний запах. Похідні кумарину дуже поширені в рослинному світі. Деякі з них використовують у медицині для профілактики і лікування тромбофлебітів (*неодикумарин*, *фепромарон*, див. с. 592). *транс*-Ізомер — *орто*-кумарова кислота — відносно стійкий у вільному стані.

27.3. ОКСОКИСЛОТИ

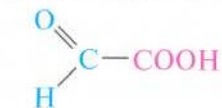
Оксокислотами називають органічні сполуки, які містять у своєму складі карбоксильну та карбонільну (альдегідну, кетонну) групи.

Для них використовують також назви «оксокарбонові кислоти», «альдегідо-і кетокислоти». Залежно від взаємного розташування функціональних груп розрізняють α -, β -, γ - та інші оксокарбонові кислоти.

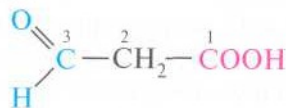
27.3.1. НОМЕНКЛАТУРА

Як і в ряду гідроксикислот, для багатьох оксокислот широко використовують емпіричні назви (глюксалева, пірвіноградна і т. ін.). За *замісничковою номенклатурою IUPAC* назви оксокислот утворюють із систематичних назв карбонових кислот і префікса *оксо-*. Положення оксогрупи позначають за допомогою цифрових локантів.

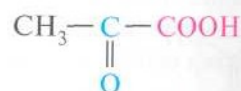
У *тривіальних назвах* альдегідокислот використовують префікс *форміл-*, кетокислот — *кето-*. У разі потреби положення кетогрупи позначають літерами грецького алфавіту α , β , γ і т. д.



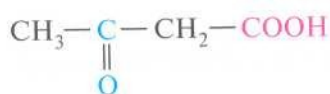
глюксалева кислота;
оксоетанова кислота;
формілмурашина кислота



малональдегідна кислота;
3-оксопропанова кислота;
формілоцтова кислота



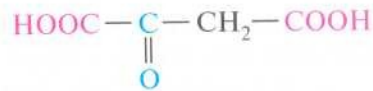
пірвіноградна кислота;
2-оксопропанова кислота;
 α -кетопропіонова кислота



ацетооцтова кислота;
3-оксобутанова кислота;
β-кетомасляна кислота



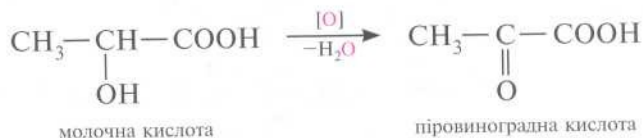
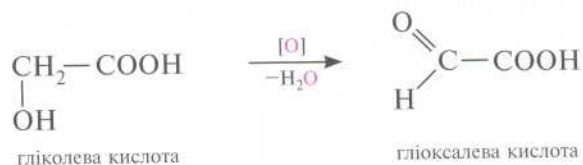
мезоксалева кислота;
оксопропандіова кислота;
кетомалонова кислота



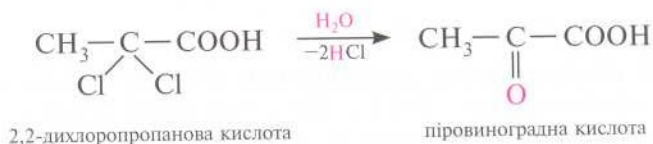
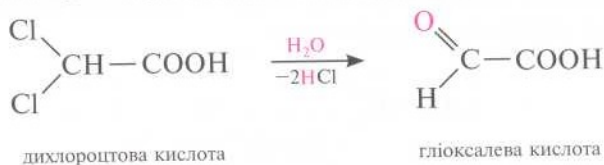
щавлевооцтова кислота;
оксобутандіова кислота;
кетобурштинова кислота

27.3.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Окиснення гідроксикислот. Гідроксикислоти, які містять первинну гідроксильну групу, при окисненні за м'яких умов утворюють альдегідокислоти, гідроксикислоти з вторинною гідроксигрупою — кетокислоти:



Гідроліз гемінальних дигалогенокарбонних кислот. Гемінальні дигалогенокарбонні кислоти залежно від положення атомів галогенів (в кінці вуглецевого ланцюга або в середині) при гідролізі утворюють альдегідо- або кетокислоти:



27.3.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

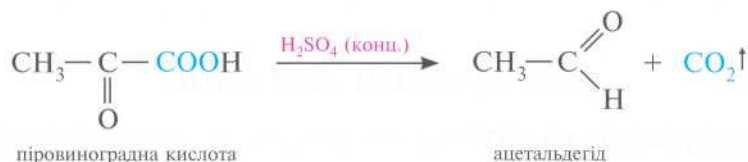
Альдегідо- і кетокислоти є сильніші кислоти порівняно з відповідними карбонними кислотами, що пов'язано з електроноакцепторним впливом карбонільної групи (–I-ефект).

Реакційна здатність оксокислот зумовлена наявністю в їх структурі карбоксильної та альдегідної або кетонної групи.

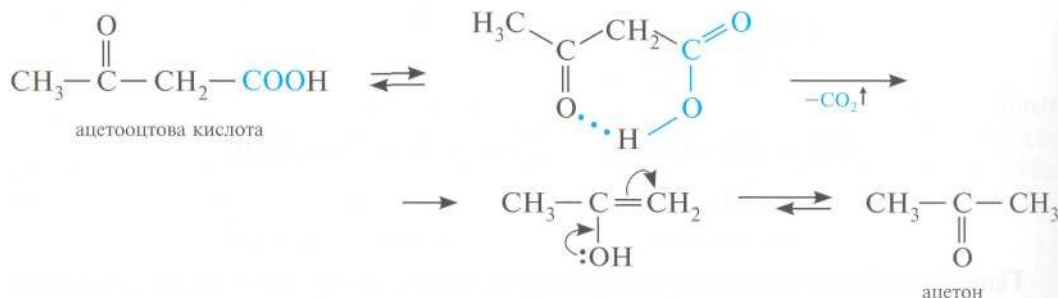
По карбоксильній групі вони утворюють функціональні похідні — солі, естери, аміди тощо; по карбонільній — вступають у реакції нуклеофільного приєднання, властиві альдегідам і кетонам, зокрема утворюють гідразони, оксими, ціангідрини

і т. д. Альдегідокислоти легко окиснюються, утворюючи дикарбонові кислоти. Оксокислоти мають і низку *специфічних властивостей*: α - і β -оксокислоти порівняно легко піддаються декарбоксилюванню.

α -Оксокислоти в присутності концентрованої сульфатної кислоти відщеплюють карбон(IV) оксид і перетворюються в альдегід:



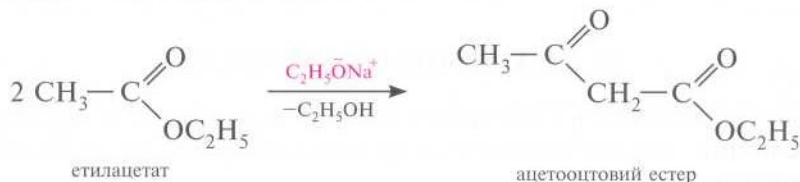
Дуже легко піддаються декарбоксилюванню β -оксокислоти. Так, ацетооцтова кислота вже при кімнатній температурі або незначному нагріванні відщеплює карбон(IV) оксид, утворюючи ацетон. Припускають, що процесу декарбоксилювання сприяє утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку:



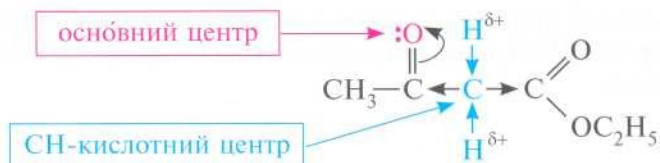
На відміну від кислот естери β -оксокислот — досить стійкі сполуки. Важливе значення в органічному синтезі має етиловий естер ацетооцтової кислоти, який зазвичай називають *ацетооцтовим естером*:



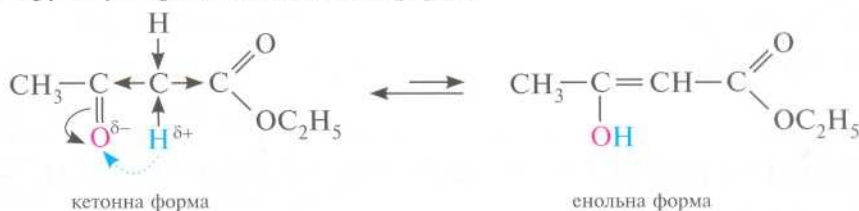
За фізичними властивостями ацетооцтовий естер безбарвна рідина з приємним фруктовим запахом (т. кип. 181°C). Його добувають естеровою конденсацією етилацетату (див. *конденсація Кляйзена*, с. 450).



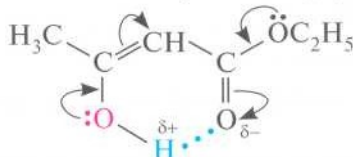
Ацетооцтовий естер — таутомерна сполука. Для нього характерна *кетенольна таутомерія*, зумовлена наявністю в структурі молекули СН-кислотного центру (рухливі атоми Гідрогену метиленової групи) і основного центру — атома Оксигену кетонної групи. Рухливість атомів Гідрогену метиленової групи пов'язана з електроноакцепторним впливом карбонільної та естерної груп за рахунок $-I$ -ефекту:



У результаті міграції протона H^+ від метиленової групи до атома Оксигену кетонної групи утворюється енольна форма:

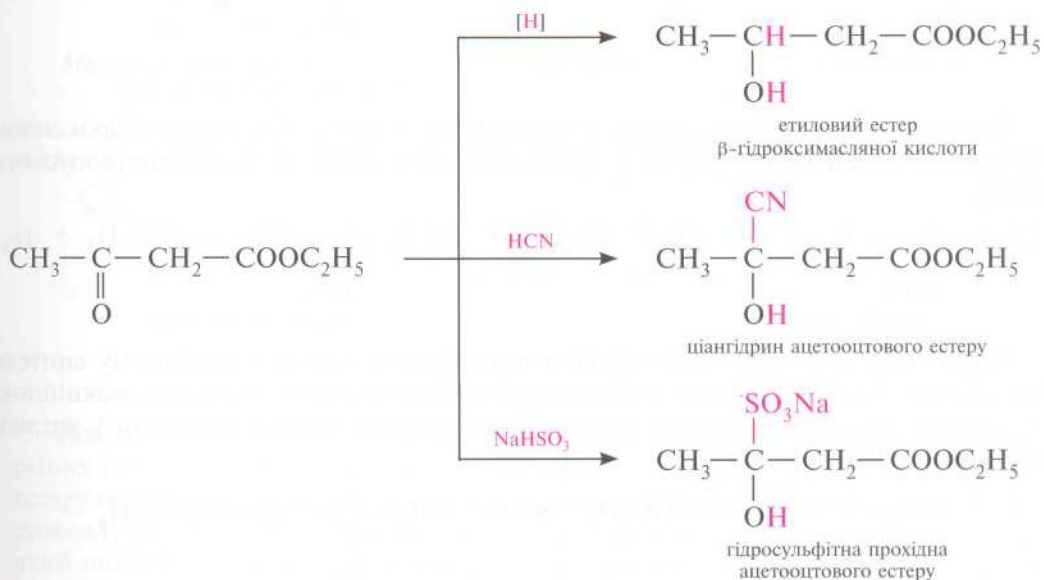


Енольна форма енергетично менш вигідна, ніж кетонна. У спиртовому розчині ацетооцтовий естер існує в рівноважній суміші, яка складається на 92,5% з кетонної і на 7,5% — з енольної форми. Такий порівняно високий вміст енольної форми пов'язаний з утворенням кон'югованої системи і внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, які додатково стабілізують цю форму:

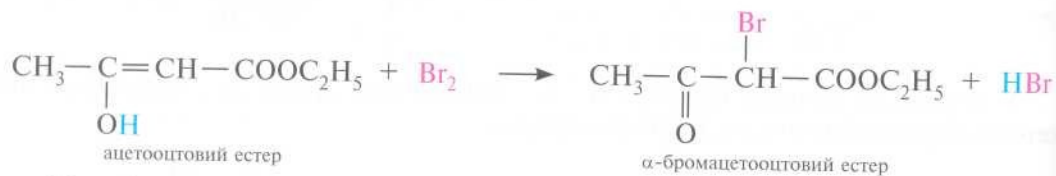


У хімічних перетвореннях ацетооцтовий естер залежно від природи реагенту поводиться як кетон або енол.

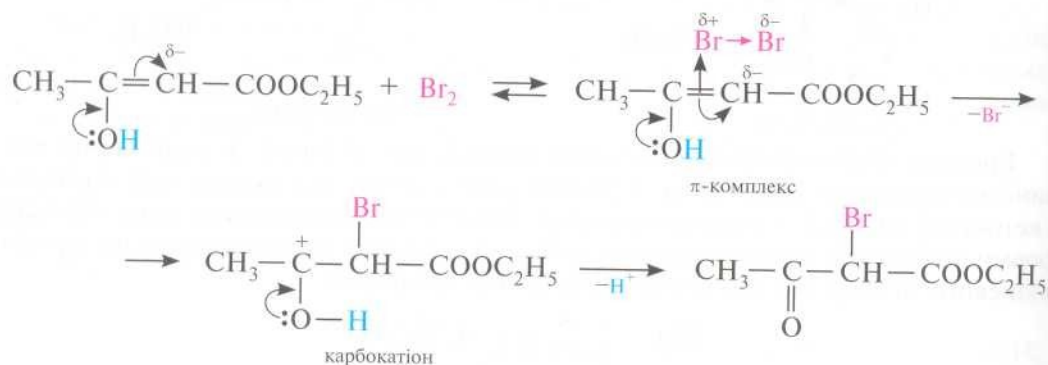
За участі кетонної форми ацетооцтовий естер піддається відновленню воднем у момент виділення, утворює ціангідрин при взаємодії з HCN , гідросульфітну похідну — з $NaHSO_3$, а також вступає в інші реакції, характерні для кетонів:



Наявність енольної форми зумовлює здатність ацетооцтового естеру знебарвлювати бромну воду. Приєднання броду за місцем розриву подвійного зв'язку проходить своєрідно:

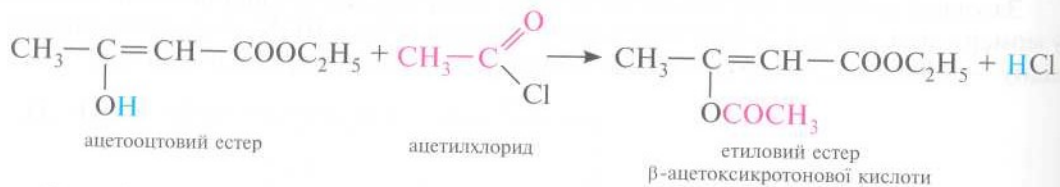


Механізм реакції:

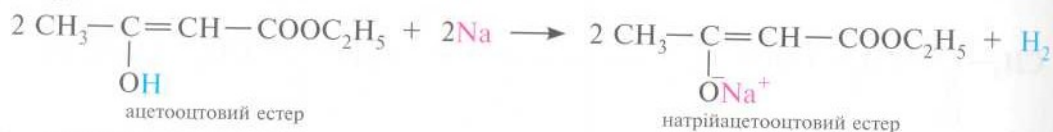


В енольній формі ацетооцтовий естер дає фіолетове забарвлення з ферум(III) хлоридом.

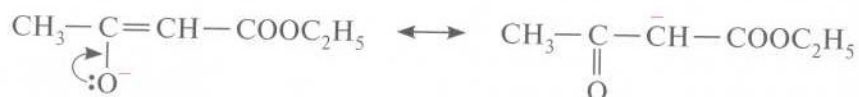
За участі енольної форми ацетооцтовий естер вступає в реакцію ацилювання. Так, при взаємодії з ацетилхлоридом у середовищі піридину утворюється О-ацетильна похідна.



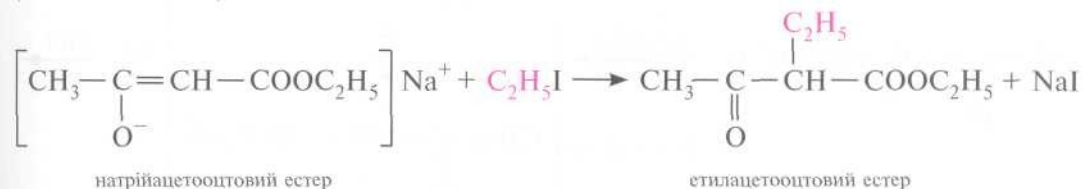
Реакція ацетооцтового естеру з металічним натрієм або натрій гідроксидом проходить по енольній формі і приводить до утворення натрійацетооцтового естеру:



Натрійацетооцтовий естер широко використовується в органічному синтезі. Він містить у своєму складі амбідентний аніон (аніон із двоєю реакційною здатністю). З погляду теорії резонансу будову аніона можна зобразити у вигляді двох граничних структур:

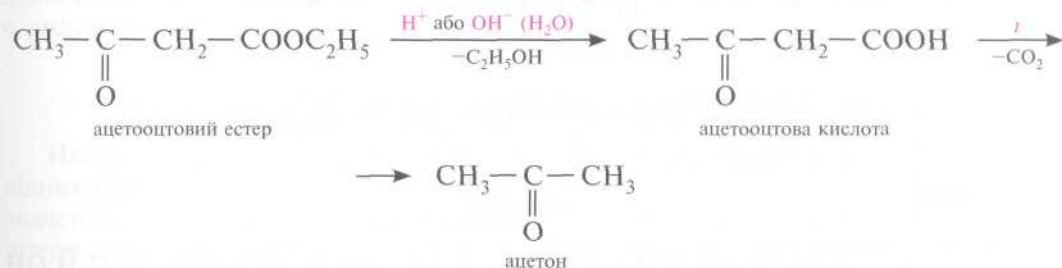


Натрійацетооцтовий естер легко реагує з галогеналканами. Алкілювання відбувається не по атому Оксигену, як можна було очікувати, а по атому Карбону (С-алкілювання):

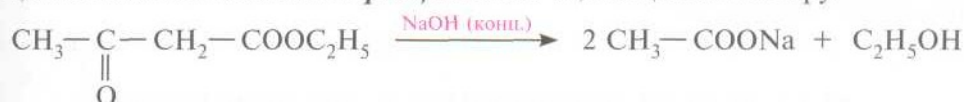


Характерна властивість ацетооцтового естеру — здатність до кетонного і кислотного розщеплення.

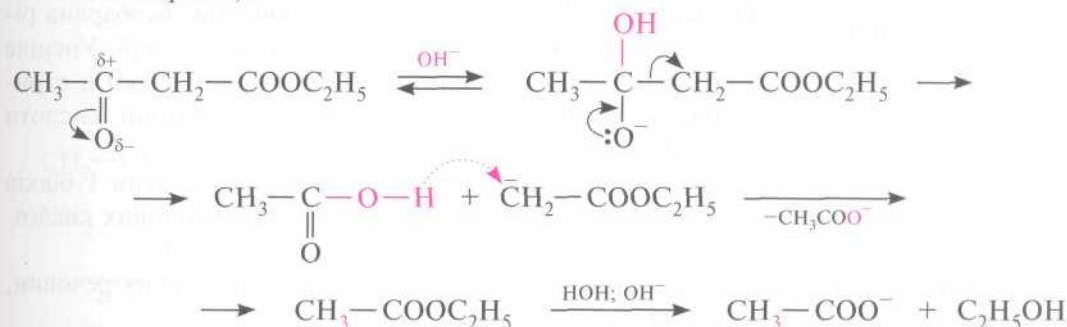
Кетонне розщеплення ацетооцтового естеру відбувається при нагріванні в присутності розведених розчинів кислот або лугів. У цих умовах ацетооцтовий естер гідролізується по естерній групі з утворенням етилового спирту та ацетооцтової кислоти, яка легко декарбоксілюється, утворюючи ацетон (кетон):



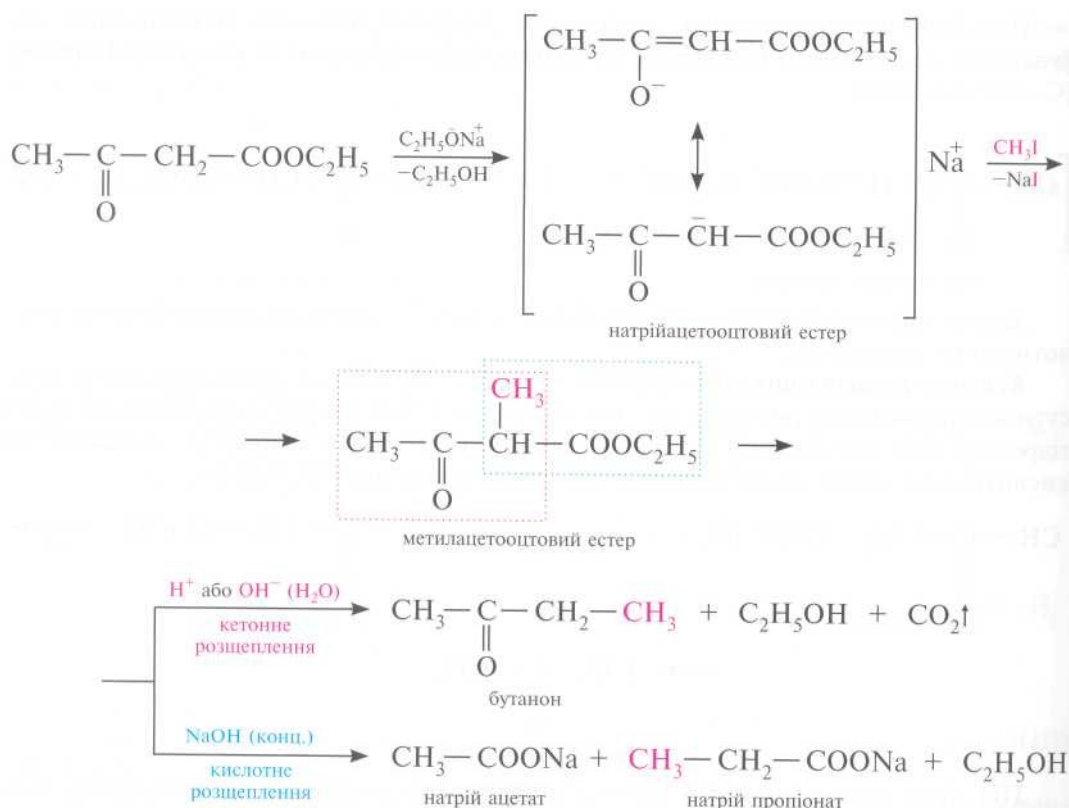
Під дією концентрованих розчинів лугів гідролітичному розщепленню піддається естерна група і вуглець-вуглецевий зв'язок С-2—С-3. Унаслідок реакції утворюється молекула етилового спирту і дві молекули солі оцтової кислоти. Ця реакція називається **кислотним розщепленням** ацетооцтового естеру:



Механізм реакції:

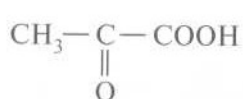


Ацетооцтовий естер використовується в органічному синтезі для добування різних кетонів і карбоних кислот. Розглянемо, наприклад, як з ацетооцтового естеру можна одержати бутанон або пропіонову кислоту. Для цього під дією натрій етоксиду ацетооцтовий естер спочатку перетворюють у натрійацетооцтовий естер, який потім алкілюють і піддають кетонному або кислотному розщепленню:



Ацетооцтовий естер широко використовується в синтезі різних гетероциклічних сполук (див. с. 555), лікарських речовин і барвників. Вживається як ароматизатор харчових продуктів.

27.3.4. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

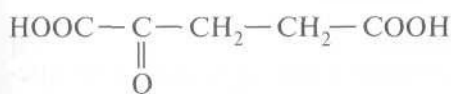


Піровиноградна (2-оксопропанова) кислота. Безбарвна рідина (т. кип. 165°C), розчинна у воді, спирті, етері. Уперше була виділена піролізом виноградної кислоти, звідки й отримана назва. Нині одержують перегонкою винної кислоти в присутності калію гідросульфату (див. с. 472).

Піровиноградна кислота — проміжний продукт обміну вуглеводів і білків у живих організмах, один з основних метаболітів у циклі трикарбонових кислот. Утворюється також при кислотному і спиртовому бродінні вуглеводів.

Піровиноградну кислоту використовують у виробництві лікарських речовин, наприклад *атофану* (цинхофену).

Щавлевооцтова (2-оксобутандіова) кислота. Ця $\text{HOOC}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ кислота є одночасно α - і β -кетокислотою. У живих організмах щавлевооцтова кислота бере участь у циклі трикарбонових кислот, де утворюється при окисненні яблучної кислоти, а надалі перетворюється в лимонну кислоту.



α-Кетоглутарова (2-оксопентандіова) **кислота**. Біла кристалічна речовина (т. пл. 115–116°C), розчиняється у воді і етанолі. Має важливе біохімічне значення, бере участь у циклі трикарбонних кислот.

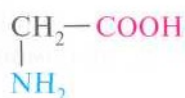
27.4. АМІНОКИСЛОТИ

Амінокислотами називають похідні карбонних кислот, у вуглеводневому радикалі яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені на аміногрупу.

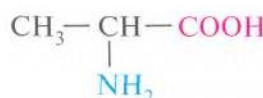
Залежно від природи вуглеводневого радикала, з яким зв'язана карбоксильна група, *амінокислоти* поділяють на *аліфатичні* та *ароматичні*. Аліфатичні амінокислоти за взаємним розташуванням аміногрупи і карбоксильної групи підрозділяють на α-, β-, γ- та інші амінокислоти. Найбільш розповсюджені в природі α-амінокислоти, що входять до складу білків.

27.4.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

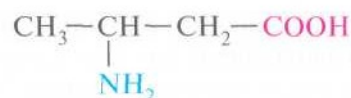
Назви амінокислот утворюють від тривіальних або систематичних назв відповідних карбонних кислот і префікса *аміно-*. У випадку *тривіальних назв* для позначення положення аміногрупи відносно карбоксильної групи використовують літери грецького алфавіту α, β, γ і так далі; у *систематичних їх назвах* — цифрові локанти, причому починають нумерацію з атома Карбону карбоксильної групи. Для амінокислот, що входять до складу білків, найчастіше застосовують тривіальні назви (гліцин, валін тощо). Ароматичні амінокислоти бензенового ряду розглядають як похідні бензойної кислоти.



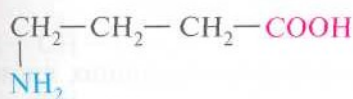
гліцин;
амінооцтова кислота;
аміноетанова кислота



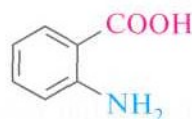
α-аланін;
α-амінопропіонова кислота;
2-амінопропанова кислота



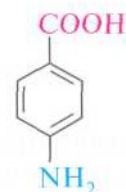
β-аланін;
β-аміномасляна кислота;
3-амінобутанова кислота



γ-аміномасляна кислота;
4-амінобутанова кислота



антранілова кислота;
o-амінобензойна кислота;
2-амінобензойна кислота



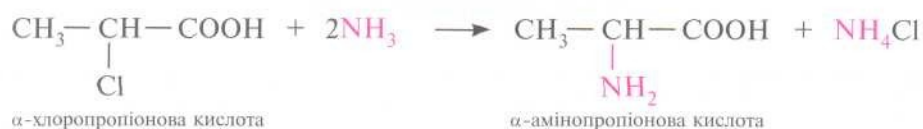
p-амінобензойна кислота;
4-амінобензойна кислота

Ізомерія амінокислот аналогічна ізомерії гідроксикислот. Вона може зумовлюватись різною структурою вуглеводневого радикала, з яким зв'язана карбоксильна група, і різним положенням аміногрупи у вуглецевому ланцюзі (*структурна ізомерія*); для амінокислот, які містять асиметричний атом Карбону, ізомерія пов'язана з різним розміщенням замісників у просторі (*оптична ізомерія*).

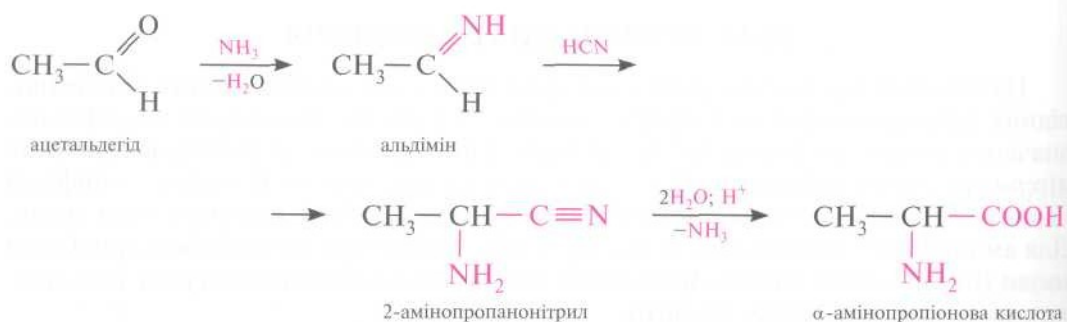
27.4.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Існують численні способи добування амінокислот.

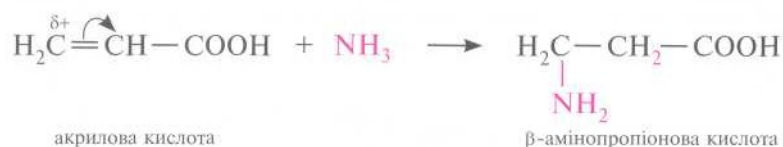
Амоніліз галогенокарбонових кислот. При взаємодії галогенокарбонових кислот з амоніаком атом галогену заміщується на аміногрупу. Через доступність α -галогенокарбонових кислот цей метод переважно застосовують для добування α -амінокислот:



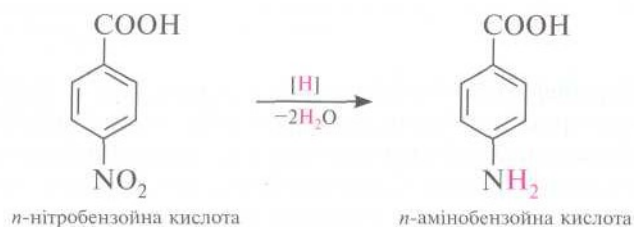
Дія амоніаку і ціанідної кислоти на альдегіди (синтез Штреккера). Спосіб застосовують для синтезу α -амінокислот. При взаємодії альдегідів з амоніаком спочатку утворюється альдімін, який у присутності ціанідної кислоти перетворюється на α -амінонітрил. Продукт легко гідролізується до кислоти:



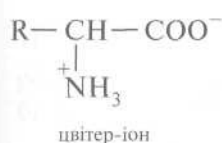
Приєднання амоніаку до α,β -ненасичених кислот. При дії амоніаку на α,β -ненасичені кислоти утворюються β -амінокислоти. Приєднання амоніаку відбувається всупереч правилу Марковникова:



Відновлення нітробензойних кислот. При відновленні нітробензойних кислот в умовах реакції Зініна утворюються відповідні амінобензойні кислоти:



27.4.3. ФІЗИЧНІ І ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ



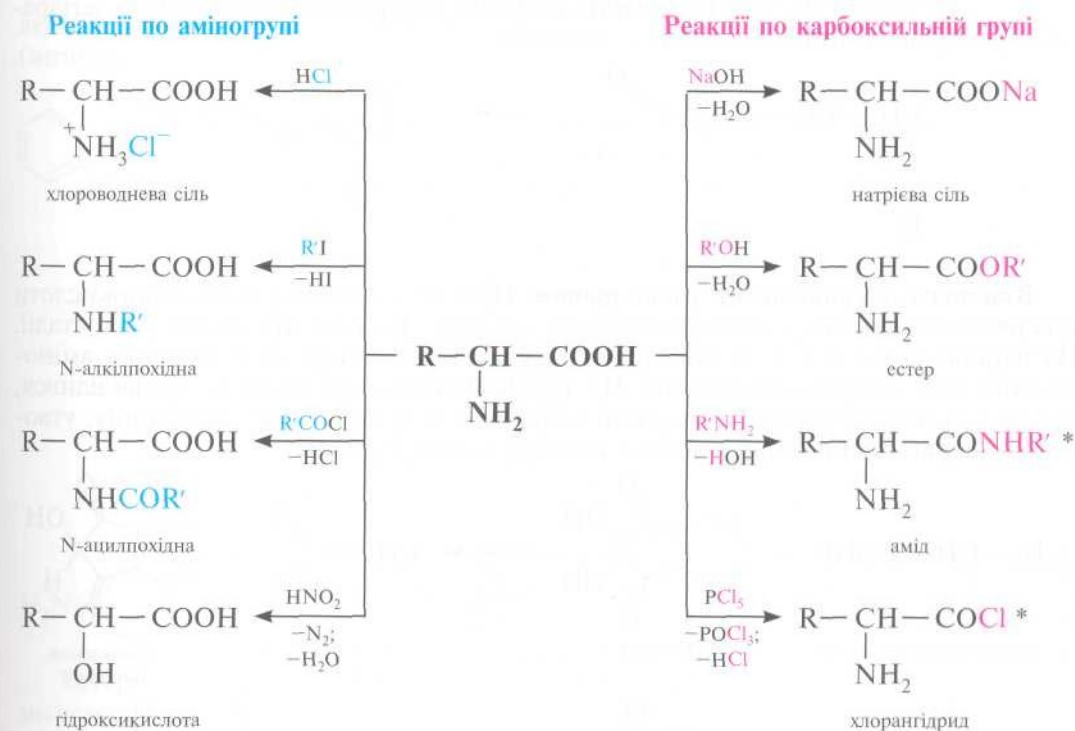
Амінокислоти — це білі кристалічні речовини з високими температурами плавлення, добре розчинні у воді. Унаслідок наявності в структурі кислотного центру (група —COOH) і основного центру (група —NH₂) α-, β-, γ-, δ-, ε- і ω-амінокислоти кристалізуються з нейтральних водних розчинів у вигляді внутрішніх солей (цвітер-іонів).

Для аміноаренкарбоних кислот це є менш імовірним через нижчу основність аміногрупи.

У хімічному відношенні амінокислоти виявляють властивості первинних амінів і карбоних кислот. По карбоксильній групі вони утворюють функціональні похідні карбоних кислот — солі, естери, амід, галогенангідриди.

За участі аміногрупи амінокислоти утворюють солі з мінеральними кислотами, вступають у реакції алкілювання, ацилювання, реагують з нітритною кислотою, а також вступають в інші реакції, властиві первинним амінам. Амінокислоти мають *амфотерний характер*, оскільки утворюють солі як з мінеральними кислотами, так і з основами.

Деякі хімічні перетворення амінокислот зображені на схемі:

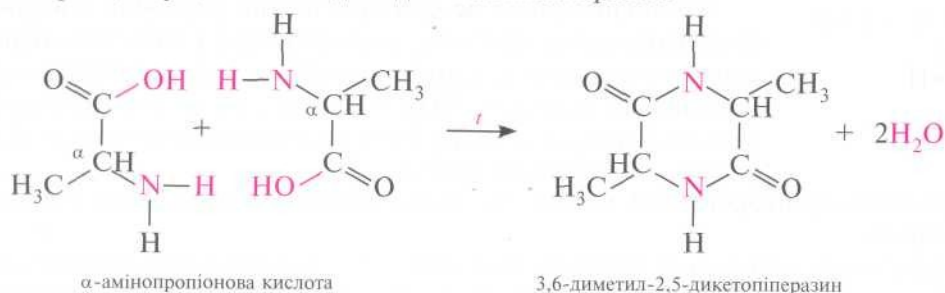


Амінокислоти мають *специфічні властивості*, обумовлені взаємним впливом карбоксильної групи та аміногрупи.

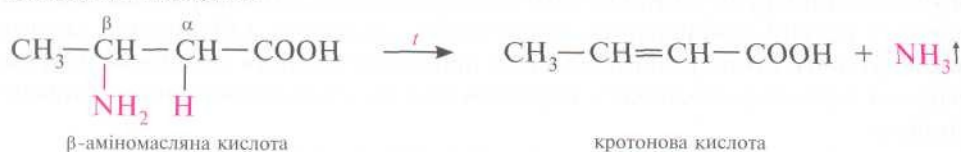
Нагрівання амінокислот. При нагріванні α-, β-, γ- і δ-амінокислот утворюються різні продукти.

* Реакції проводять після попереднього захисту аміногрупи.

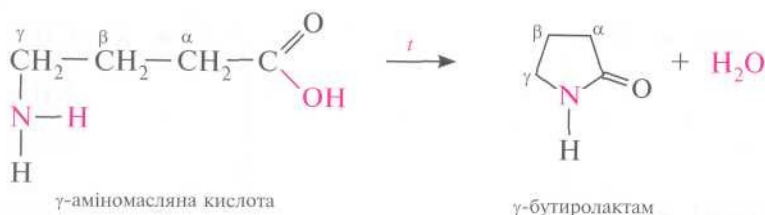
α -Амінокислоти при нагріванні зазнають міжмолекулярної дегідратації, утворюючи при цьому циклічний діамід — **дикетопіперазин**:



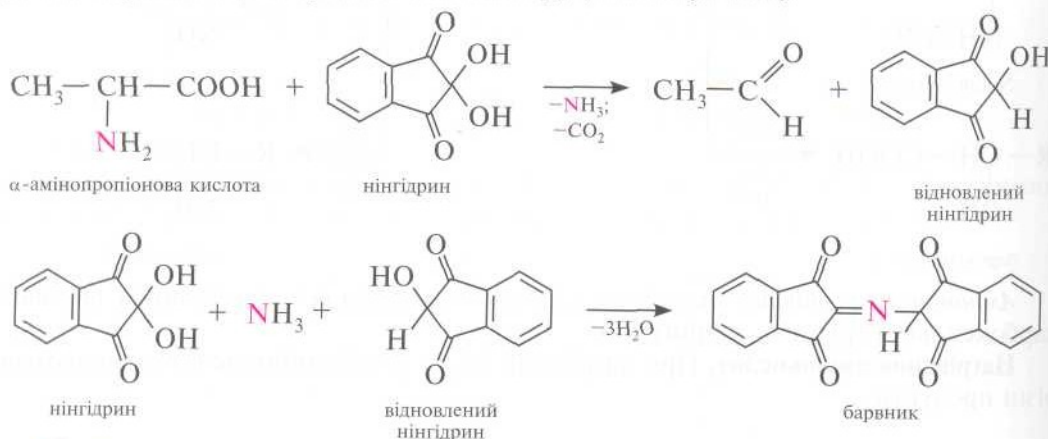
β -Амінокислоти при нагріванні відщеплюють молекулу амоніаку, утворюючи **α,β -ненасичені кислоти**:



γ - і δ -Амінокислоти при нагріванні зазнають внутрішньомолекулярної дегідратації, утворюючи циклічні аміди — **лактами**:



Взаємодія α -амінокислот з нінгідрином. При дії нінгідрину на α -амінокислоти утворюється барвник синьо-фіолетового кольору. Реакція проходить у дві стадії. На першій стадії під дією нінгідрину відбувається окисне дезамінування амінокислоти та її декарбоксилювання. На другій стадії реакції амоніак, що виділився, реагує з еквімолярними кількостями вихідного та відновленого нінгідрину, утворюючи барвник синьо-фіолетового кольору (синій Рюемана):



Нінгідринова реакція використовується для якісного визначення α -амінокислот.

27.4.4. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Амінооцтова (аміноетанова) **кислота** (глікокол, гліцин). Біла кристалічна речовина (т. пл. 232—236 °С з розкладанням), добре розчиняється у воді, не розчиняється в більшості органічних розчинників. У складі білків зустрічається частіше, ніж інші α -амінокислоти.

Амінооцтова кислота (*гліцин, гліцисед*) застосовується в медицині як метаболічний засіб при погіршенні пам'яті, розумовій відсталості в дітей, старечому слабоумстві, алкоголізмі тощо).

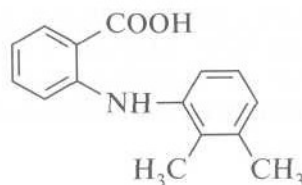
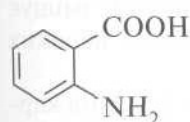
γ -Аміномасляна (4-амінобутанова) **кислота** (ГАМК). Біла кристалічна речовина (т. пл. 202 °С), добре розчиняється у воді. ГАМК утворюється в живих організмах при декарбоксилюванні глутамінової кислоти. Є нейромедіатором, який бере участь в обмінних процесах головного мозку.

γ -Аміномасляна кислота (*аміналон*) використовується в медицині для лікування нервово-психічних захворювань, при ослабленні пам'яті, порушеннях мозкового кровообігу і т. ін. ГАМК широко використовують у синтезі лікарських препаратів (пірацетам, фенібут і т. ін.).

ϵ -Амінокапронова (6-аміногексанова) **кислота**. Біла кристалічна речовина (т. пл. 372 °С), легко розчиняється у воді. Використовується в медицині як кровоспинний засіб (інгібітор фібринолізу).

Антрانیлова (*о*-амінобензойна) **кислота**. Біла кристалічна речовина (т. пл. 145 °С), практично не розчиняється у воді.

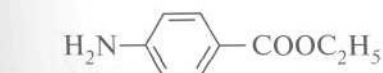
Антрانیлову кислоту використовують у виробництві барвників і лікарських засобів. На основі антрانیлової кислоти створений один з найефективніших нестероїдних протизапальних препаратів — *мефенамова кислота*.



мефенамова кислота;
2-[(2,3-диметилфеніл)аміно]бензойна кислота

***p*-Амінобензойна кислота** (ПАБК). Біла кристалічна речовина (т. пл. 186 °С), малорозчинна у воді. Входить до складу фолієвої кислоти, що відіграє роль ростового фактора для деяких мікроорганізмів.

Естери *p*-амінобензойної кислоти широко використовуються в медицині як місцевоанестезуючі засоби: *анестезин* (етилловий естер *p*-амінобензойної кислоти), *новокаїн* (β -діетиламіноетилового естеру *p*-амінобензойної кислоти гідрохлорид) і т. ін.:



анестезин;
бензокаїн



новокаїн

27.5. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ГЕТЕРОФУНКЦІОНАЛЬНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Хімічні методи. Хімічні методи ідентифікації заміщених карбонових кислот зводяться до доведення наявності відповідних функціональних груп. Так, присутність карбоксильної групи можна довести за утворенням солей, естерів, амідів.

Атом галогену в галогенокарбових кислотах визначають реакцією з аргентум нітратом AgNO_3 після сплавлення речовини з натрієм.

Для визначення спиртової групи в гідроксикислотах використовується реакція естерифікації або дегідратації при нагріванні. α -Гідроксикислоти при нагріванні утворюють важкорозчинні у воді лактиди. β -Гідроксикислоти при кип'ятінні з 10%-вим розчином натрій гідроксиду утворюють ненасичені кислоти, в яких наявність подвійного зв'язку визначають відомими методами. γ -Гідроксикислоти легко утворюють лактони, які відновлюють літій алюмогідридом LiAlH_4 до двохатомних спиртів, що легко піддаються ідентифікації.

Подібно до фенолів фенолокислоти дають з ферум(III) хлоридом фіолетове забарвлення.

Карбонільну групу в оксокислотах визначають за її здатністю утворювати нерозчинні кристалічні осади з гідроксиламіном, гідразинами, семікарбазидом і тіосемікарбазидом.

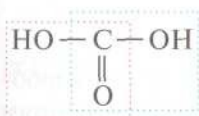
Для ідентифікації α -амінокислот використовують нінгідринову реакцію.

Фізичні методи. Уведення галогену в α -положення карбонової кислоти зміщує смугу валентних коливань карбонільної групи в ІЧ-спектрі вбік більш високих частот на $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$.

Через утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку поглинання карбонільної групи в α -гідроксикислотах зміщено вбік низьких частот.

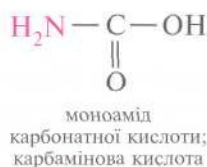
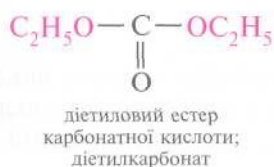
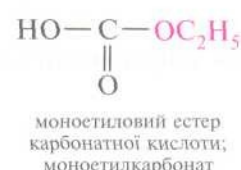
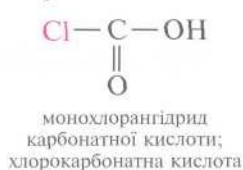
Оскільки α -амінокислоти існують у вигляді внутрішніх солей, для них у ІЧ-спектрах характерна широка сильна смуга $\nu_{\text{NH}_3^+}^{as}$ в ділянці $3100\text{--}2600\text{ см}^{-1}$, а також слабка смуга $\nu_{\text{NH}_3^+}^s$ при $1550\text{--}1485\text{ см}^{-1}$. Карбоксилат-аніон має сильну смугу поглинання в ділянці 1590 см^{-1} і слабку — при 1400 см^{-1} . Ці смуги пов'язані з асиметричними і симетричними валентними коливаннями зв'язку C—O .

ПОХІДНІ КАРБОНАТНОЇ КИСЛОТИ



Карбонатна (вугільна) кислота — нестійка сполука, яка легко розкладається на карбон(IV) оксид і воду. Формально карбонатну кислоту можна розглядати як двохосновну карбонову кислоту.

Карбонатна кислота як двохосновна утворює два ряди функціональних похідних — *неповні* і *повні галогенангідриди*, *естери*, *аміди*, а також *змішані функціональні похідні* — естери хлорокарбонатної кислоти, естери карбамінової кислоти (уретани) тощо.



28.1. ХЛОРАНГІДРИДИ КАРБОНАТНОЇ КИСЛОТИ

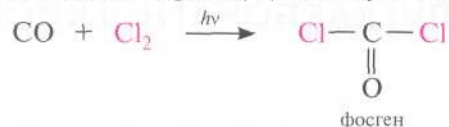
Теоретично для карбонатної, як двохосновної кислоти, можна припустити існування двох типів хлорангідридів — неповного (монохлорангідриду) і повного (дихлорангідриду). Монохлорангідрид отримав назву «хлорокарбонатна (хлоровугільна, хлоромурашина) кислота», а дихлорангідрид — «фосген»:



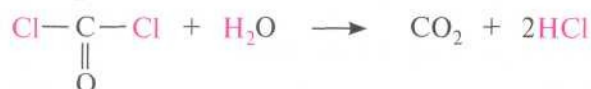
Хлорокарбонатна кислота у вільному стані не існує. У момент утворення вона розпадається на карбон(IV) оксид і хлороводень. Однак естери хлорокарбонатної кислоти — досить стійкі сполуки.

Дихлорангідрид карбонатної кислоти (фосген) за звичайних умов є газоподібною речовиною з запахом прілого сіна. Важчий за повітря в 3–4 рази, малорозчинний у воді. Фосген дуже отруйний. При вдиханні викликає набряк легень. У Першу світову війну використовувався як бойова отруйна речовина.

Добувають фосген взаємодією карбон(II) оксиду з хлором на світлі:



У хімічному відношенні фосген виявляє властивості галогенангідридів карбоних кислот. Так, у присутності води фосген повільно гідролізується з утворенням карбон(IV) оксиду і хлороводню:



З еквімолярними кількостями спиртів фосген утворює естери хлорокарбонатної кислоти:

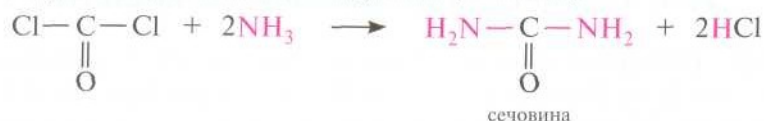


Естери хлорокарбонатної кислоти — це рідини з удушливим запахом, викликають сльозотечу. Вони містять у своїй структурі рухливий атом Хлору, що дозволяє широко використовувати їх в органічному синтезі. У хімічному відношенні вони виявляють властивості галогенангідридів і естерів.

У присутності надлишку спирту або алкоголю фосген утворює повний естер карбонатної кислоти:



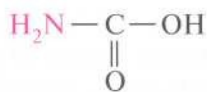
При дії на фосген амоніаку атоми Хлору заміщаються на аміногрупи і утворюється діамід карбонатної кислоти — *карбамід (сечовина)*:



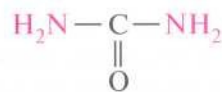
У промисловості фосген використовується в синтезі лікарських засобів, а також для виробництва барвників, пластмас тощо.

28.2. АМІДИ КАРБОНАТНОЇ КИСЛОТИ

Карбонатній кислоті відповідають два амідні — неповний (моноамід) і повний (діамід). Неповний амід називається *карбаміновою кислотою*, а повний — *сечовиною*, або *карбамідом*.



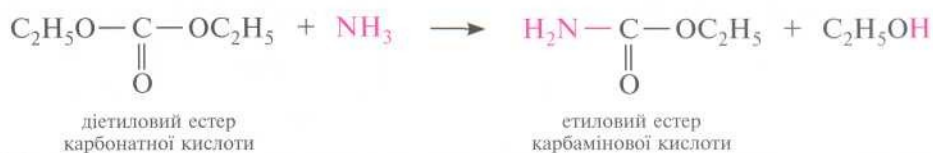
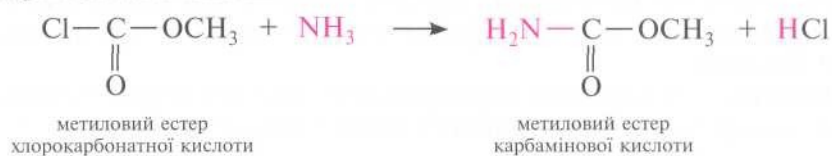
карбаїмова кислота

сечовина;
карбаїд

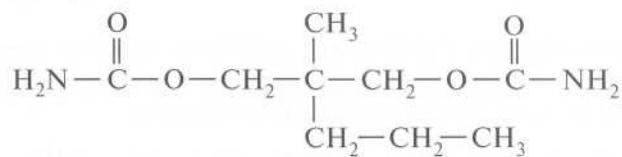
Карбаїмова кислота у вільному стані не відома, однак її солі та естери — досить стійкі сполуки.

Естери карбаїмової кислоти називають *уретанами*.

Уретани добувають дією амоніаку на естери хлорокарбонатної кислоти або діестери карбонатної кислоти:

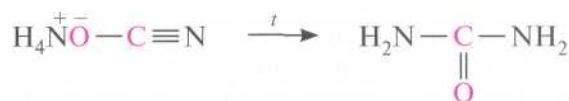


Уретани — безбарвні кристалічні речовини, що виявляють властивості амідів і естерів. У пошуках центральних міорелаксантів був синтезований мепротан (мепробамат), який прийнято вважати родоначальником малих транквілізаторів. Має снотворну і транквілізуючу дії.

мепротан;
мепробамат;
2-метил-2-пропіл-1,3-пропандіол дикарбаїмат

Значний інтерес становить діамід карбонатної кислоти — *сечовина*. Це кінцевий продукт розпаду білків, міститься в сечі людини (близько 2%), звідки і була вперше виділена.

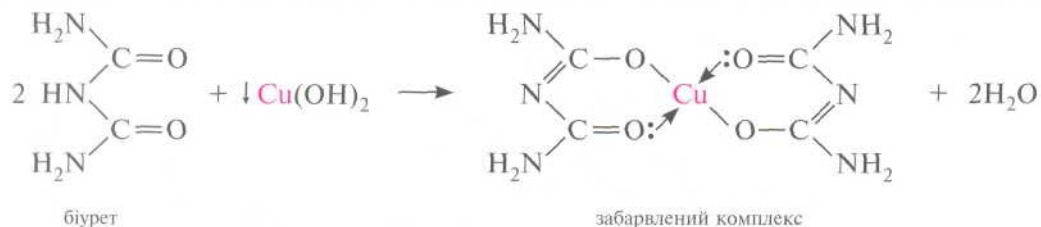
Синтетично добута 1828 року німецьким хіміком Фрідріхом Велером при випарюванні водного розчину амоній ціанату, який за цих умов піддається ізомеризації:



У промисловості сечовину добувають у великих кількостях взаємодією амоніаку з карбон(IV) оксидом:



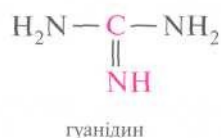
Біурет утворює з іонами Купруму(II) у лужному середовищі комплекс червоно-фіолетового кольору (*біуретова реакція*):



Реакція використовується для якісного виявлення сечовини і білків, що, як і біурет, містять у своєму складі групу $-\text{CO}-\text{NH}-$.

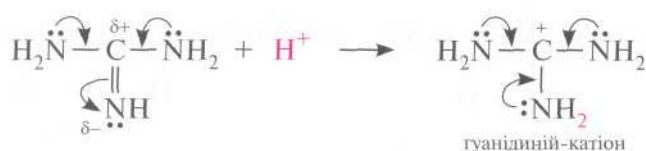
Структура N-гідроксисечовини $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{OH}$ покладена в основу ряду препаратів протипухлинної дії (*гідроксикарбамід, гідреа, гідроксиуреа* тощо).

Важливою похідною сечовини є *іміносечовина*, яка отримала назву «*гуанідин*»:

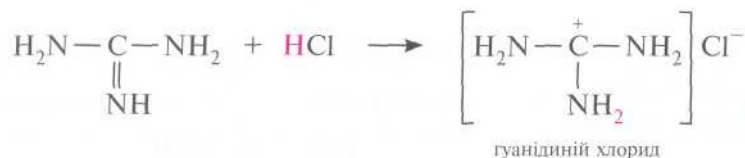


Гуанідин — біла кристалічна речовина, що розпливається на повітрі (т. пл. 50°C).

Гуанідин є сильною однокислотою основою, зрівняною за силою ($\text{p}K_{\text{BH}^+} = 13,5$) з натрій гідроксидом. Центром основності молекули є атом Нітрогену іміногрупи. Висока основність гуанідину пов'язана з утворенням при протонуванні стійкого катіона гуанідинію, в якому позитивний заряд делокалізований між трьома атомами Нітрогену:

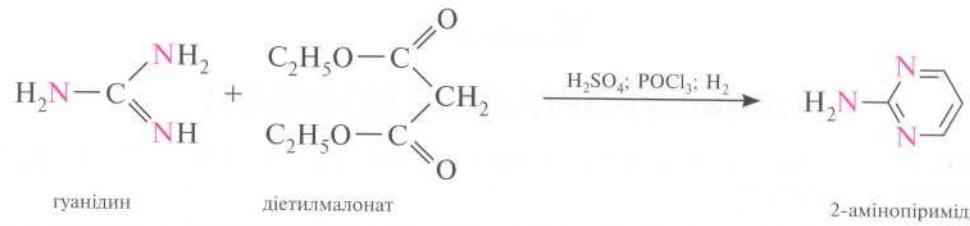


З кислотами гуанідин утворює солі, стійкі до гідролізу.

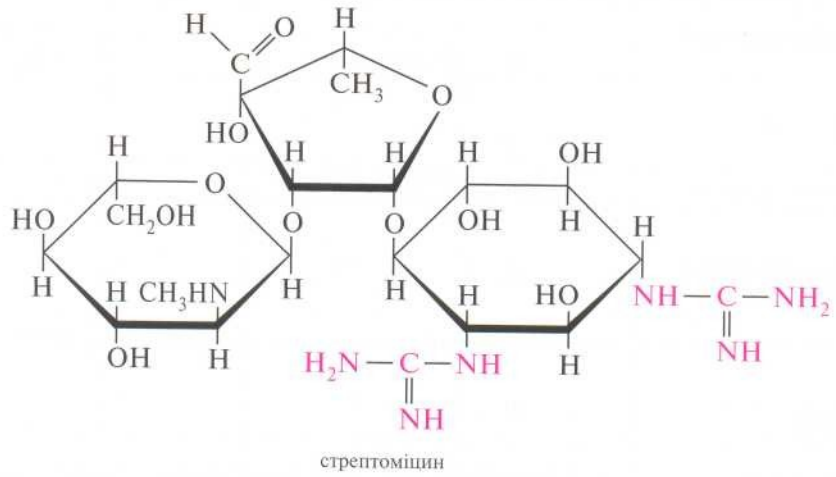
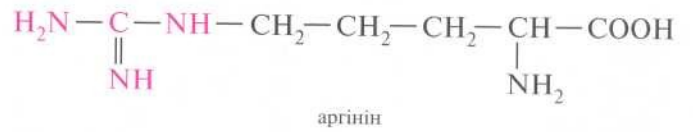


Як і сечовина, гуанідин легко вступає в реакції алкілювання з галогеналканами та ацилювання з естерами карбонових кислот.

При конденсації з біфункціональними сполуками (діестерами, дикетонами) гуанідин утворює гетероциклічні сполуки:



Залишок гуанідину є структурним фрагментом нуклеїнової основи *гуаніну*, міститься в структурі амінокислоти *аргініну*, антибіотика *стрептоміцину* тощо:



Глава 29

СУЛЬФУРОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

Органічні сполуки, що містять у молекулі зв'язок C—S, називають сульфурорганічними сполуками.

Залежно від природи функціональної групи сульфурорганічні сполуки поділяють на такі класи (табл. 29.1).

Таблиця 29.1

Класи деяких сульфурорганічних сполук

Назва класу	Загальна формула	Функціональна група
Тіоли	$R-SH$	$-SH$
Сульфіди	$R-S-R'$	$-S-$
Дисульфіди	$R-S-S-R'$	$-S-S-$
Сульфінкові кислоти	$R-\overset{O}{\parallel}S-OH$	$-\overset{O}{\parallel}S-OH$
Сульфоксиди	$R-\overset{O}{\parallel}S-R'$	$-\overset{O}{\parallel}S-$
Сульфенові кислоти	$R-S-OH$	$-S-OH$
Сульфонові кислоти (сульфонокислоти)	$R-\overset{O}{\parallel}S(\overset{O}{\parallel})-OH$	$-\overset{O}{\parallel}S(\overset{O}{\parallel})-OH$
Сульфони	$R-\overset{O}{\parallel}S-R'$	$-\overset{O}{\parallel}S-$
Тіоальдегіди (тіалі)	$R-C \begin{matrix} \nearrow S \\ \searrow H \end{matrix}$	$-C \begin{matrix} \nearrow S \\ \searrow H \end{matrix}$
Тіокетони (тіони)	$R-C \begin{matrix} \parallel S \\ -R' \end{matrix}$	$-C \begin{matrix} \parallel S \\ - \end{matrix}$
Тіокислоти:		
S-кислота	$R-C \begin{matrix} \parallel O \\ \searrow SH \end{matrix}$	$-C \begin{matrix} \parallel O \\ \searrow SH \end{matrix}$
O-кислота	$R-C \begin{matrix} \parallel S \\ \searrow OH \end{matrix}$	$-C \begin{matrix} \parallel S \\ \searrow OH \end{matrix}$
Дитіокарбоніві кислоти	$R-C \begin{matrix} \parallel S \\ \searrow SH \end{matrix}$	$-C \begin{matrix} \parallel S \\ \searrow SH \end{matrix}$

У цій главі розглядаються тіоли, сульфіди, сульфонокислоти.

29.1. ТІОЛИ

Тіолами називають похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені меркаптогрупою —SH.

Меркаптогрупу ще називають *тіольною*, або *сульфгідрильною групою*. Тіоли можна також розглядати як тіоаналоги гідроксильних похідних вуглеводнів, у молекулах яких атом Оксигену групи —ОН замінений на атом Сульфуру. Для сполук цього класу використовують ще назву «меркаптани».

Тіоли, в яких меркаптогрупа зв'язана з аліфатичним радикалом, називають **тіо-спиртами**, а з ароматичним радикалом — **тіофенолами**:



Номенклатура тіолів аналогічна номенклатурі гідроксильних похідних з тією лише різницею, що замість суфікса *-ол* використовується суфікс *-тіол* або замість префікса *гідрокси-* застосовується префікс *меркапто-*:



Тіоли, за винятком метантіолу, — рідкі або тверді речовини. Як правило, їхні температури плавлення і кипіння нижчі від гідроксиданалогів, що пов'язано з меншою електронегативністю атома Сульфуру порівняно з атомом Оксигену і відповідно до цього меншою схильністю до утворення водневих зв'язків. Через це тіоли порівняно зі спиртами та фенолами гірше розчиняються у воді. Здебільшого меркаптани отруйні і мають надзвичайно неприємний запах.

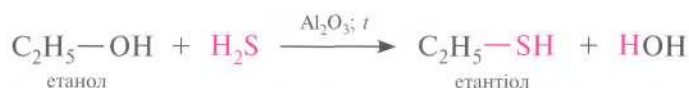
СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Взаємодія галогеналканів з гідросульфідами лужних металів. При дії на первинні і вторинні галогеналкани калій або натрій гідросульфід утворюються тіоспирти. Реакція перебігає за механізмом S_N (див. с. 252):



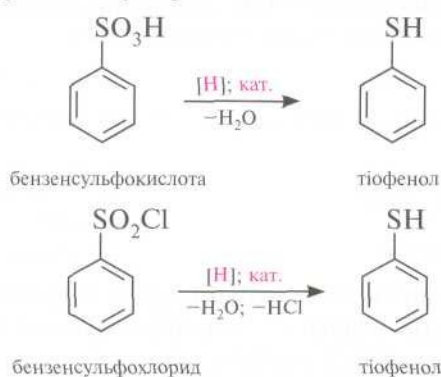
Реакція неможлива з третинними галогеналканами, тому що в цьому разі переважає процес елімінування.

Взаємодія спиртів із гідросульфідом. При обробці спиртів гідросульфідом (сірководнем) у присутності каталізатора Al_2O_3 при температурі 350—400°C утворюються тіоспирти:



У реакцію вступають лише первинні спирти.

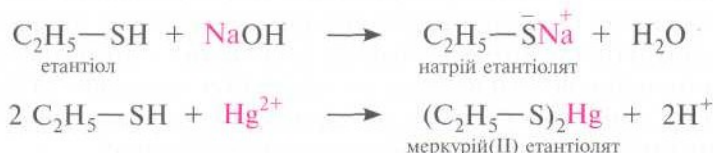
Відновлення аренсульфокислот і аренсульфонілхлоридів. При відновленні аренсульфокислот і аренсульфонілхлоридів утворюються тіофеноли. Як відновник використовують цинк у розчині сульфатної кислоти або літій алюмогідрид LiAlH_4 :



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

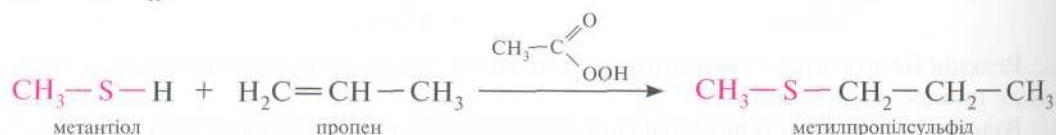
За хімічними властивостями тіоли багато в чому подібні до гідроксильних похідних вуглеводнів. Особливості їхньої хімічної поведінки зумовлені зменшенням міцності зв'язку S—H порівняно зі зв'язком O—H у спиртах і фенолах. Саме тому тіоли мають більш виражені кислотні властивості, ніж відповідні їм гідроксианалоги (див. с. 92). Реакції тіолів переважно зумовлені іонізацією зв'язку S—H і нуклеофільними властивостями атома Сульфуру.

Утворення тіолятів (меркаптидів). Тіоли, як більш сильні кислоти, ніж аналогічні OH-кислоти, легко утворюють солі — *тіоляти (меркаптиди)* не тільки з лужними металами, але також і з іонами важких металів:

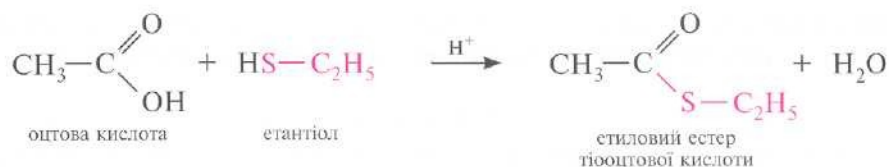


На цій властивості тіолів ґрунтується їхнє застосування в медицині як *антидоти при отруєнні важкими металами*.

Взаємодія тіолів з алкенами. У присутності пероксидів або під дією УФ-випромінювання тіоли приєднуються до алкенів за місцем розриву подвійного зв'язку з орієнтацією всупереч правила Марковникова. Реакція перебігає за механізмом A_R :



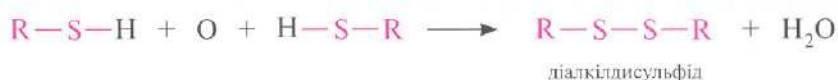
Ацилювання тіолів. Реакція тіолів з карбоновими кислотами каталізується сильними кислотами і приводить до утворення тіоестерів карбонових кислот:



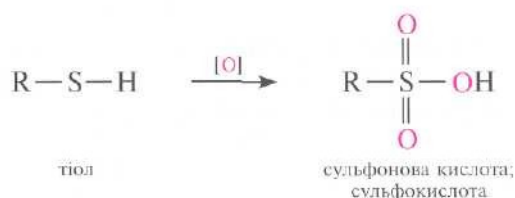
Ця реакція аналогічна реакції естерифікації карбонових кислот і спиртів (див. с. 411).

Окиснення тіолів. На відміну від спиртів, тіоли окиснюються не по атому Карбону, а по атому Сульфуру. Утворення продуктів реакції залежить від умов окиснення.

При окисненні тіолів у м'яких умовах (H_2O_2 , CuCl_2 тощо) утворюються діалкілдисульфіди:



При окисненні тіолів сильними окисниками (KMnO_4 , HNO_3 або HOI) утворюються сульфокислоти:



ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Метантиол (метилмеркаптан) CH_3-SH . Безбарвний газ з неприємним запахом, розчинний у воді, спирті, етері (т. кип. $5,95^\circ\text{C}$). Добувають взаємодією метанолу із гідросульфідом у паровій фазі в присутності каталізатора.

Використовують у виробництві лікарського препарату *метіоніну*, як одорант для палива, у тому числі побутового газу (поріг запаху $2,1 \cdot 10^{-8}$ мг/л).

Тіофенол (фенілмеркаптан) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SH}$. Безбарвна рідина з неприємним запахом, нерозчинна у воді, легкокорозивна в органічних розчинниках (т. кип. 169°C). Здобувають при відновленні бензолсульфохлориду цинком у сульфатній кислоті.

Використовують у виробництві інсектицидів; як компонент віддушок у харчовій промисловості і парфумерії.

Ряд сполук, що містять у своєму складі меркаптогрупу, застосовують у медичній практиці: *мерказоліл* (див. с. 560), *меркаптопурин* (с. 608) і т. ін.

29.2. СУЛЬФІДИ

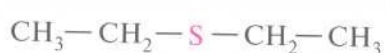
Сульфідни (тіоетери) можна розглядати як похідні гідросульфїду H_2S , у молекулі якого два атоми Гїдрогену замїщенї вуглеводневими радикалами.

Сульфїди є аналогами етерїв.

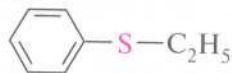
Загальна формула сульфїдїв $\text{R}-\text{S}-\text{R}'$.

Назви сульфідів за *радикало-функціональною номенклатурою* зазвичай утворюють від назв вуглеводневих радикалів R і R' (за алфавітним порядком) і слова *сульфід*.

За *замісничковою номенклатурою IUPAC* сульфідів розглядають як похідні вуглеводнів, в яких один з атомів Гідрогену заміщений *R-міо*групою. За родоначальну структуру обирають складніший за будовою радикал.



діетилсульфід;
етилтіостан



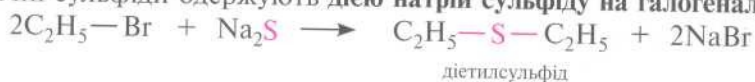
етилфенілсульфід;
етилтіобензен

СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Алкилювання тіолятів. Цей метод аналогічний синтезу етерів за Вільямсоном:



Симетричні сульфідів одержують дією натрій сульфідів на галогеналкани:



Взаємодія сульфур галогенідів з ароматами. Для добування діарилсульфідів використовують реакцію електрофільного заміщення в ароматах. Як електрофільний реагент використовують сульфур галогенідів в присутності кислот Льюїса:

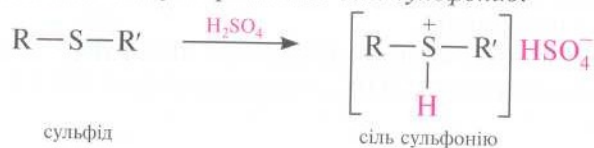


Сульфідів — це безбарвні речовини з неприємним запахом. Вони практично не розчиняються у воді.

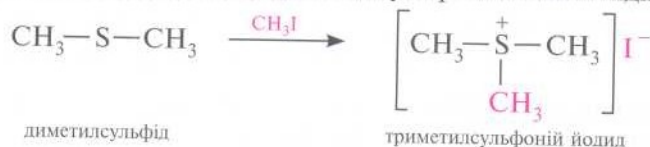
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Сульфідів за своїми хімічними властивостями дуже нагадують етери. Проте для них характерні особливості, пов'язані з більшою поляризованістю атома Сульфуру порівняно з атомом Оксигену.

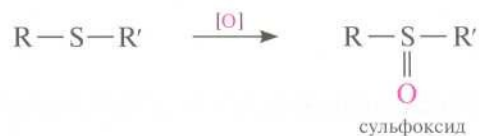
Утворення солей сульфонію. Сульфідів, як і етери, є слабкими основами. Вони здатні протонуватися в кислому середовищі. При взаємодії сульфідів з концентрованою сульфатною кислотою утворюються *солі сульфонію*:



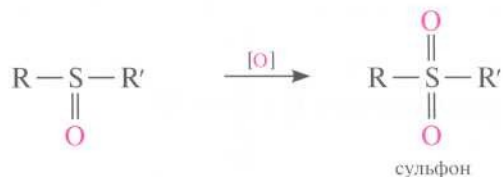
Алкилювання сульфідів. Сульфідів порівняно легко реагують з галогеналканами з утворенням достатньо стабільних триалкілсульфоній галогенідів:



Окиснення сульфідів. Продукти окиснення сульфідів залежно від природи окисників і умов реакції можуть бути різними. Так, при окисненні сульфідів йодидною кислотою при 0°C утворюються *сульфоксиди*:



Подальше окиснення сульфоксидів приводить до утворення *сульфонів*:



Взаємодія сульфідів із солями важких металів відбувається легко і приводить до утворення комплексів:



Ця особливість дозволяє використовувати деякі сульфідів як *антидоти при отруєнні солями важких металів*. Реакція також застосовується в аналізі для ідентифікації сульфідів.

ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

Диметилсульфід $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$. Безбарвна летка рідина з неприємним запахом (т. кип. 38°C). Синтезують з метанолу і сірководню в присутності каталізатора.

Використовують для виробництва диметилсульфоксиду.

Іприт (β, β' -дихлородіетилсульфід) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Безбарвна кристалічна речовина (т. кип. 157°C), важкорозчинна у воді, добре — в органічних розчинниках. Технічний іприт — бурувата рідина з запахом гірчиці. Надзвичайно отруйний.

Іприт — бойова отруйна речовина (БОР) шкірно-нарівної та загальноотруйної дії, протиплазматична отрута. Як БОР був уперше використаний Німеччиною 1917 року біля бельгійського міста Іпр (звідси і назва «іприт») проти англо-французьких військ. Смертельна концентрація іприту при потрапленні на шкіру 70 мг/кг. Для захисту використовують протигаз і спецодяг, а для дегазації — хлоруючі та окиснюючі агенти.

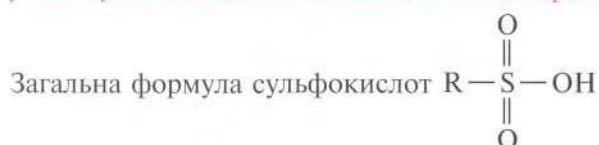
Діафенілсульфон (4,4'-діамінодифенілсульфон). Використовується в медицині як лікарський препарат для лікування лепри (прокази).

Димексид (диметилсульфоксид, ДМСО) $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+-\text{O}^-$. Безбарвна рідина (т. кип. 189°C). Органічний розчинник, який широко застосовують в органічному синтезі, промисловості. Використовується як лікарський препарат з протизапальними, знеболюючими і антимікробними властивостями, переважно для зовнішнього вживання (примочки, мазі, розчини тощо).

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ **Цистамін дигідрохлорид**
 [бис-(β-аміноетил)дисульфід дигідрохлорид]. Використовується як лікарський препарат для профілактики променевої хвороби.

29.3. СУЛЬФОНОВІ КИСЛОТИ (СУЛЬФОКИСЛОТИ)

Сульфоновими кислотами (сульфо кислотами) називають похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені сульфогрупою $-\text{SO}_3\text{H}$.



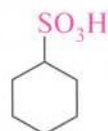
КЛАСИФІКАЦІЯ І НОМЕНКЛАТУРА

Сульфові кислоти класифікують залежно від природи вуглеводневого радикала на *аліфатичні, аlicикличні, ароматичні* тощо.

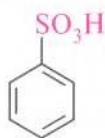
За *замісничовою номенклатурою IUPAC* назви сульфо кислот утворюють від назв відповідного вуглеводню, до якого додають суфікс *-сульфонова кислота* або *-сульфо кислота*.



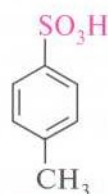
метансульфонова кислота;
метансульфо кислота



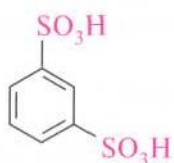
циклогексансульфонова кислота;
циклогексансульфо кислота



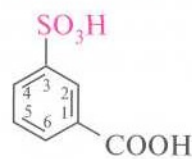
бензенсульфонова кислота;
бензенсульфо кислота



n-толуенсульфонова кислота;
n-толуенсульфо кислота;
n-толілсульфо кислота



1,3-бензендисульфопонова кислота;
1,3-бензендисульфопо кислота;
m-бензендисульфопо кислота



3-сульфобензойна кислота;
m-сульфобензойна кислота

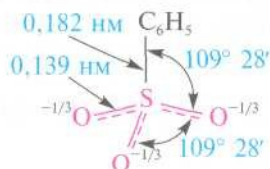
Якщо в складі гетерофункціональної сполуки сульфогрупа не є старшою, то її відображають у назві за допомогою префікса *сульфо-*.

Сульфо кислоти — кристалічні речовини, розчинні у воді. Гігроскопічні.

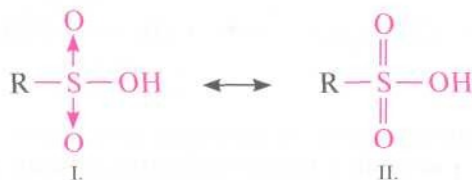
Сульфування ароматичних вуглеводнів (див. с. 200, 219, 224) — найкращий спосіб добування аренсульфокислот.

БУДОВА СУЛЬФОГРУПИ

Сульфогрупа $-\text{SO}_3\text{H}$ має тетраедричну будову. В аніонах сульфонових кислот негативний заряд делокалізований між трьома атомами Оксигену.



За октетною теорією атом Сульфуру в сульфогрупі утворює два ковалентні і два семіполярні зв'язки (структура I). Однак використовується і структура II, тому що в атома Сульфуру є вільні $3d$ -орбіталі, на яких можуть розташовуватися додаткові електрони інших атомів, у тому числі й атома Оксигену. Як наслідок цього утворюються зв'язки $\overset{\delta+}{\text{S}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$.



Справжня будова сульфогрупи відповідає проміжному стану між граничними структурами I і II.

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Сульфогрупа чинить на вуглеводневий радикал сильну електроакцепторну дію ($-I$ -, $-M$ -ефекти). Унаслідок значної електронегативності атома Сульфуру зв'язок $\text{C}-\text{S}$ сильно полярний.

Для сульфокислот характерні такі групи реакцій:

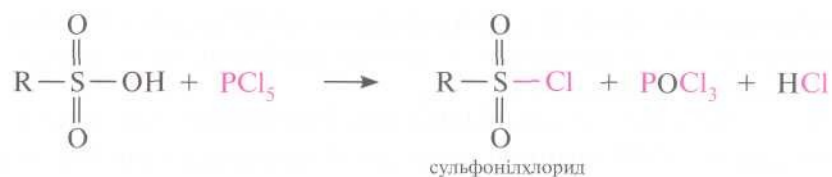
- реакції за участі сульфогрупи (утворення солей, галогенангідридів, амідів, естерів);
- нуклеофільне заміщення сульфогрупи (S_N);
- електрофільне заміщення (S_E) по ароматичному ядру.

Реакції за участі сульфогрупи. Кислотні властивості. Сульфові кислоти виявляють кислотні властивості, які за силою можна порівнювати з властивостями мінеральних кислот. Значення pK_a сульфонових кислот змінюються в тому ж інтервалі, що і значення pK_a сильних мінеральних кислот ($-5,0 \dots -8,0$).

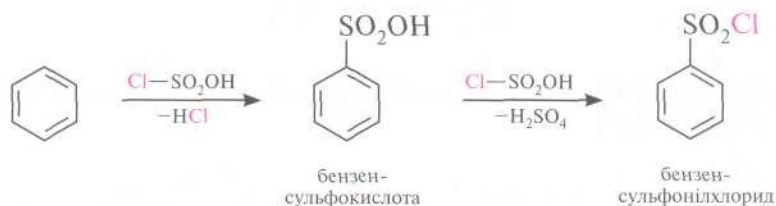
Сульфокислоти утворюють солі (сульфонати) з лужними, лужноземельними металами, їх оксидами та гідроксидами.



При взаємодії сульфокислот з галогенуючими реагентами (PCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 тощо) утворюються сульфонілхлориди:



Для добування аренсульфонілхлоридів також використовують хлорсульфонову кислоту.

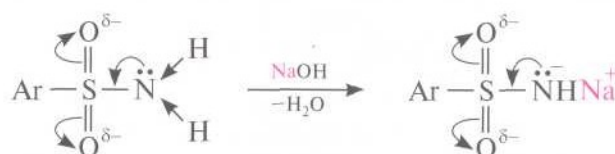


Ароматичні сульфонілхлориди порівняно з аліфатичними менш активні. Сульфонілхлориди широко використовують в органічному синтезі амідів, естерів тощо.

Сульфонаміди та їх похідні одержують при взаємодії сульфонілхлоридів з амоніаком або амінами.

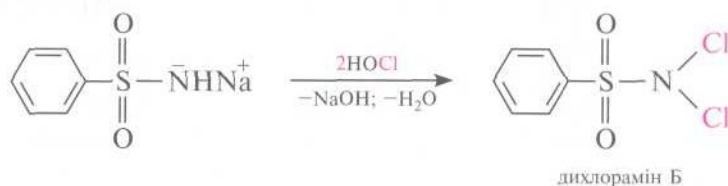


Ароматичні сульфонаміди виявляють *слабкі кислотні властивості* і розчинні в лугах.

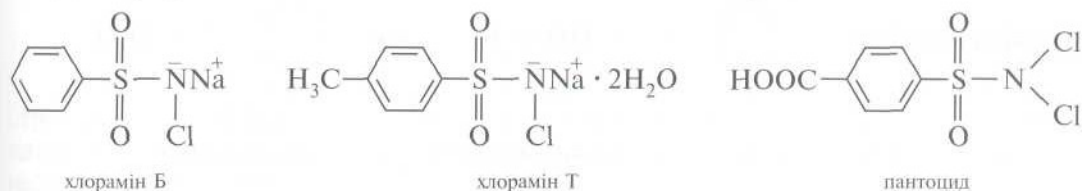


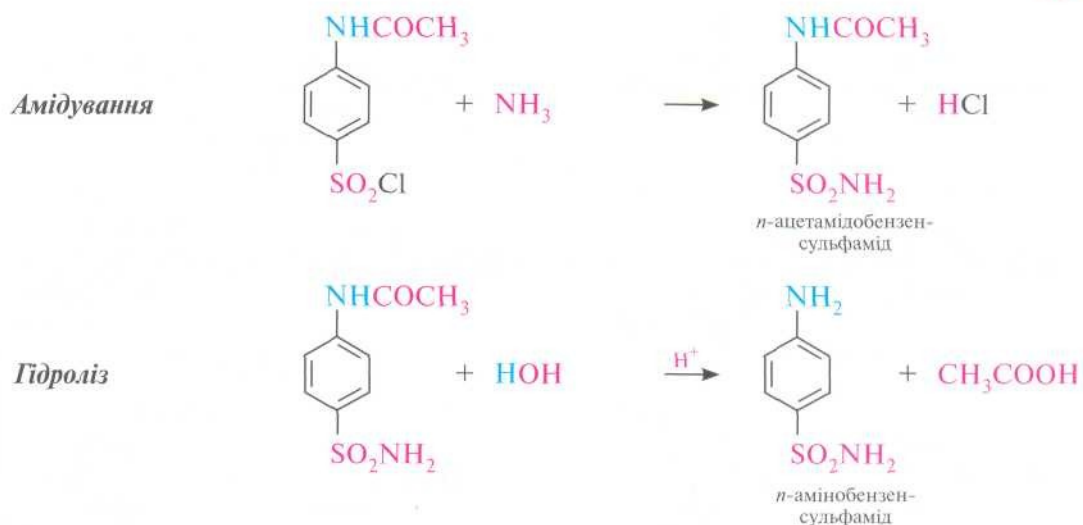
Сульфонамід-аніон, що утворюється, виявляє нуклеофільні властивості.

При хлоруванні натрій бензенсульфонаміду одержують бензенсульфондихлорамід (*дихлорамін Б*), який є сильним окисником і використовується для дезінфекції і дегазації отруйних речовин.



Дезінфікуючі властивості виявляють також і інші *хлораміни*.



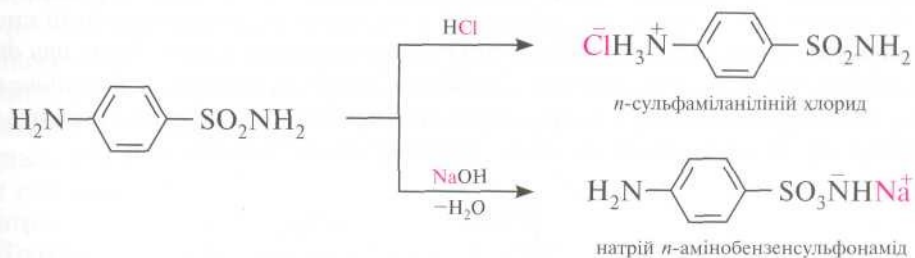


Для захисту аміногрупи від побічних реакцій, що відбуваються при сульфохлоруванні, попередньо анілін ацилюють. Як ацилюючий реагент найчастіше використовують оцтовий ангідрид. Ацетанлід, який утворюється, потім піддають сульфохлоруванню.

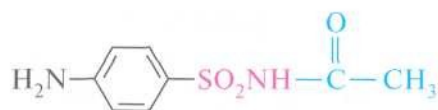
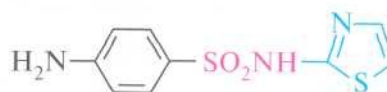
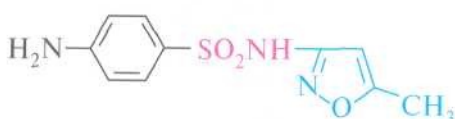
Сульфохлоруванням називають процес введення в молекулу органічної сполуки хлорсульфонільної групи $-\text{SO}_2\text{Cl}$.

Сульфохлорування здійснюють дією хлоросульфонової кислоти HOSO_2Cl . При взаємодії ацетанліду з хлоросульфоновою кислотою утворюється *n*-ацетамідобензенсульфохлорид (хлорангідрид *n*-ацетамідобензенсульфокислоти), який обробляють амоніаком. Унаслідок реакції з амоніаком атом галогену в хлоросульфонільній групі заміщується на аміногрупу і утворюється *n*-ацетамідобензенсульфамід, який потім піддають гідролізу в кислому середовищі з метою зняття ацетильного захисту. У процесі гідролізу утворюється *n*-амінобензенсульфамід (*стрептоцид*).

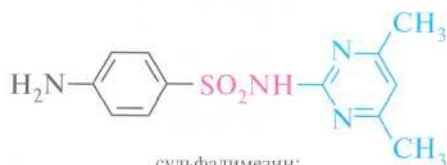
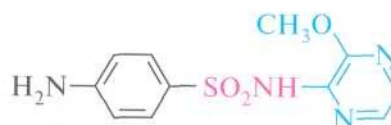
На відміну від сульфанілової кислоти її амід амфотерна сполука, здатна утворювати солі як з мінеральними кислотами, так і з лугами:



За допомогою заміщення атомів Гідрогену в сульфамідній групі молекули стрептоциду різними радикалами, які частіше мають гетероциклічну природу, одержано чималу групу лікарських препаратів, що мають антимікробну активність:

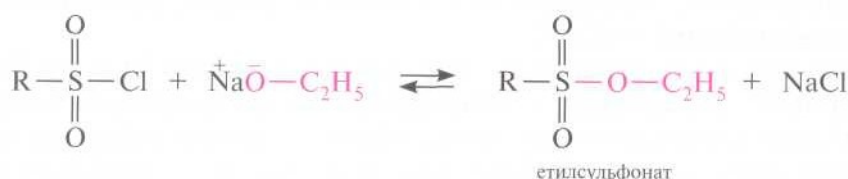
сульфацил;
альбуциднорсульфазол;
сульфатіазол

сульфаметоксазол

етазол;
сульфаetidолсульфадимезин;
сульфадимідин

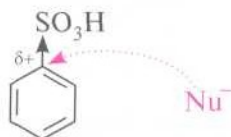
сульфален

При взаємодії сульфонілхлоридів зі спиртами або алкоголями добувають естери (*сульфонати*):

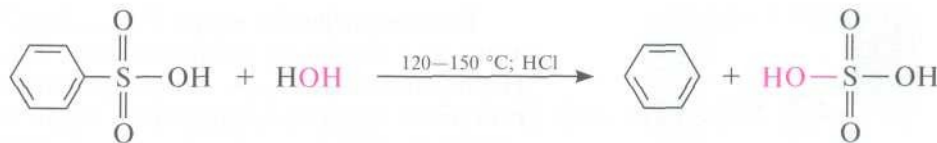


Зазвичай естери *n*-бромобензенсульфонової кислоти загальної формули *n*-BrC₆H₄SO₂OR називають *брозилатами*, *n*-толуенсульфонової кислоти — *тозилатами* (*n*-CH₃C₆H₄SO₂OR), трифлуорометансульфонової кислоти — *трифлатами* (CF₃SO₂OR). Наведені сульфонати виявляють найсильніші алкілюючі властивості, тому що в реакціях S_N утворюють стабільні групи, які швидко зникають (аніони відповідних сульфонових кислот).

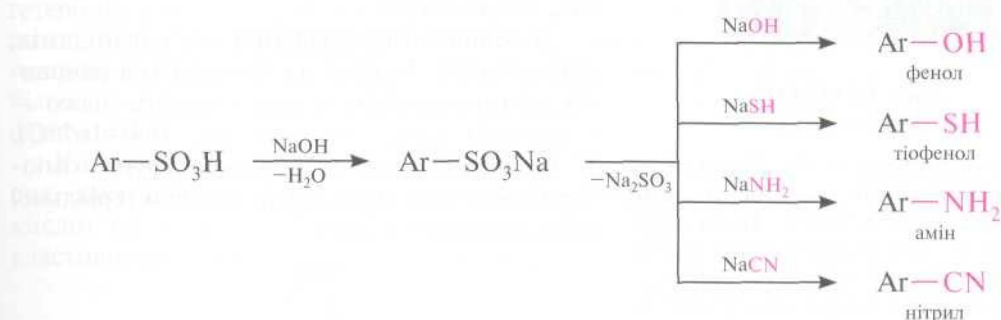
Нуклеофільне заміщення сульфогрупи (S_N). Сульфогрупа має тетраедричну будову і практично не вступає в кон'югацію з π-елекtrонами ароматичної системи. Слід також урахувати, що сульфування є оборотним процесом. Тому при дії сильних нуклеофільних реагентів можливе заміщення сульфогрупи іншими функціональними групами. Перебігу реакцій нуклеофільного заміщення сульфогрупи сприяють також дефіцит електронної густини на атомі Карбону ароматичного кільця.



Гідроліз аренсульфонових кислот (десульфування). Реакцію використовують для видалення з ароматичного кільця сульфогрупи.

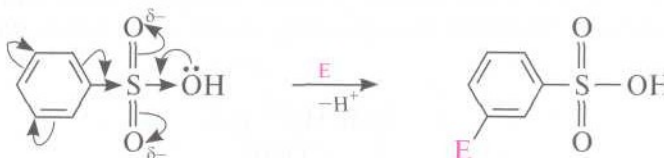


Реакція лужного плавлення. Сульфогрупа може бути видалена з ароматичного кільця при дії різних нуклеофілів. Лужне плавлення солей сульфонових кислот проводять із твердими лугами при температурі 300–350 °С. За допомогою реакції лужного плавлення добувають не тільки феноли (див. с. 348, 360), але й інші класи органічних сполук:



Основною вадою способу є жорсткі умови реакції і виділення значної кількості відходів (екологічний аспект).

Електрофільне заміщення (S_E) по ароматичному ядру. Сульфогрупа $-\text{SO}_3\text{H}$, будучи сильним електроноакцептором, дезактивує ароматичне ядро в реакціях S_E і орієнтує заміщення в *m*-положення.



ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

2-Аміноетансульфонова кислота $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$. Безбарвна кристалічна речовина, розчинна у воді, нерозчинна в спирті.

Використовується в медичній практиці під назвою «Тауфон». Застосовують для лікування захворювань сітківки, рогівки очей, катаракти.

Бензенсульфонова кислота $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$. Безбарвна кристалічна речовина, яка розпливається на повітрі (т. пл. 171–172 °С (безводн.) і 45–46 °С (моногідрату)). Добре розчиняється у воді, етанолі.

Натрієву сіль бензенсульфокислоти використовують у синтезі фенолу.

***n*-Толуенсульфонова кислота** $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$. Безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 104 °С (моногідрат)). Добре розчиняється у воді, в етанолі, етері, у багатьох органічних розчинниках.

Використовується як кислотний каталізатор.

Вищі сульфонати ($\text{C}_{14}-\text{C}_{18}$) $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$. Використовують як ПАР, мийні речовини, емульгатори і флотажні реагенти.



Айра РЕМСЕН
(1846—1927)

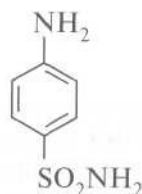
Американський хімік. Відомий як блискучий педагог, новатор системи хімічної освіти в США. Його книга «Основи теоретичної хімії» (1876) витримала 28 видань і 15 перекладів. Працював в галузі органічної хімії. Спільно зі своїм співробітником К. Фальбергом уперше синтезував сахарин (1879) і запатентував спосіб його виробництва.

Бензенсульфонілхлорид $C_6H_5-SO_2Cl$. Рідина, яка димить на повітрі (т. кип. $251,5^\circ C$). Нерозчинний у воді, добре розчиняється в етанолі, етері, у хлороформі. Пари мають сильну подразливу дію на слизові оболонки органів зору і дихання. ГДК $0,3 \text{ мг/м}^3$.

Використовують у синтезі бензенсульфаміду, алкілових естерів бензенсульфоїкислоти.

Вищі сульфаміди ($C_{14}-C_{18}$) $R-SO_2NH_2$ є вихідними продуктами в синтезі відбілювачів, емульгаторів і т. д.

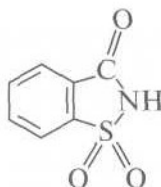
***n*-Амінобензенсульфамід** (сульфаніламід, стрептоцид). Безбарвна кристалічна речовина, важкорозчинна у воді і спирті, легко — у гарячій воді, лугах (т. пл. $164-167^\circ C$). Є родоначальною структурою групи хімотерапевтичних препаратів антибактеріальної дії — сульфаніламідів.



5-(Аміносультфоніл)-4-хлор-2-[(фурилметил)аміно]бензойна кислота. Безбарвна кристалічна речовина, нерозчинна у воді. Виявляє дуже сильний діуретичний ефект. У медичній практиці використовується під назвою «Фуросемід».



Імід *o*-сульфобензойної кислоти (сахарин). Безбарвна кристалічна речовина, важкорозчинна у воді (1:250), спирті (1:40) (т. пл. $224-226^\circ C$). Дигідрат натрієвої солі сахарину називають кристалозою. Солодший за цукор у 500—600 разів. Виводиться із сечею в незміненому вигляді.



Використовується як підсолоджувач дієтичних харчових продуктів.