

суміщаються з останніми. Нагріванням поліариленалкіленів із сіркою отримують хімічно й термічно стійкі полімери (тіоколи), які володіють високими адгезійними властивостями.

8.3 Галогенопохідні ненасичених вуглеводнів

До них належать, як правило, галогенопохідні етилену й ацетилену. За номенклатурою ІUPAC їх називають як алкени, причому другим локантом указують положення подвійного зв'язку (табл. 8.3).

Таблиця 8.3

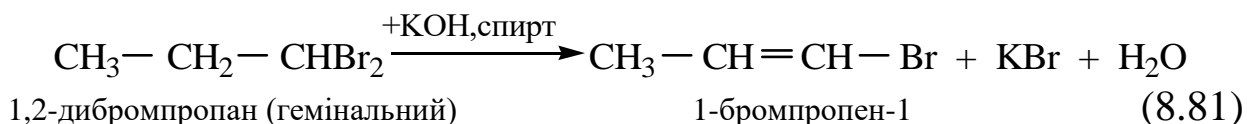
Назви ненасичених галогенопохідних

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	Хлоретен	Хлористий вініл (вінілхлорид)
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	1,1-Дихлоретен	Хлористий вініліден
$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	1,2-Дихлоретен	Хлористий вінілен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	3-Хлор-1-пропен	Алілхлорид
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}_2$	3,3-Дихлор-1-пропен	Аліліденхлорид
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_3$	2-Хлоро-1-пропен	Ізопропенілхлорид
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Cl}$	Хлоретин	Хлористий етиніл, (хлористий ацетиленіл)
$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$	Дихлоретин	Хлористий етинілен (дихлорацетилен)
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$	3-Бromo-1-пропін	Бромистий пропініл-2 (бромистий пропаргіл)

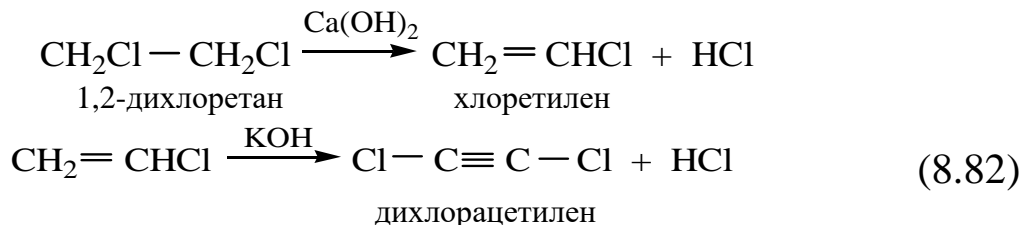
8.3.1 Методи одержання

Для одержання ненасичених галогенопохідних використовують ті ж методи, що й для насичених. Однак існують і специфічні методи.

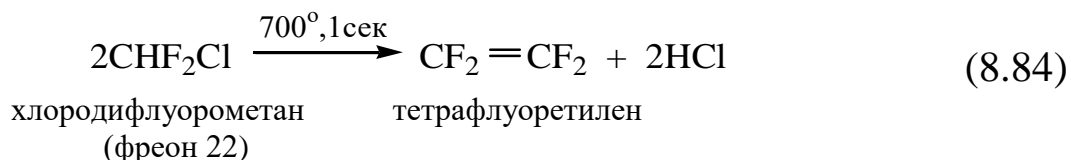
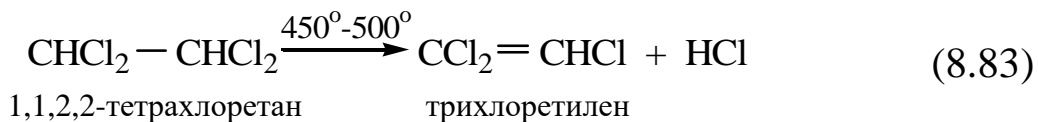
1. Дегідрогалогенування гемінальних і віцинальних дигалогенопохідних відбувається під дією лугів у розчинах або за допомогою нагрівання:



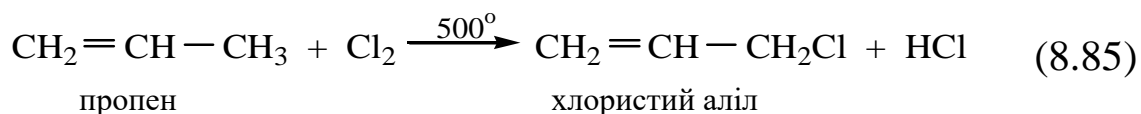
Промислове значення має реакція одержання вінілхлориду з дихлоретану:



Термічне відщеплення галогеноводнів застосовується для одержання трихлоретилену і тетрафлуоретилену:



2. Заміщення гідрогену в алкенах може відбуватися за високотемпературного хлорування, у якому подвійний зв'язок майже не бере участі в реакції. Заслугує на увагу одержання хлористого аллілу (3-хлоро-1-пропену), який використовують для синтезу алілового спирту, гліцерину і т. д. Така реакція називається реакцією “аномального” заміщеного хлорування:



3. Реакції приєднання галогенів або галогеноводнів до алкінів розглянуті в розділі 6, 7.

4. Реакція заміщення гідрогену галогеном в алкінах наведена в розділі 7.

8.3.2 Способи одержання вінілхлориду

1. Синтез з 1,1,2-трихлоретану методом дехлорування цинком, залізом чи алюмінієм у присутності водяної пари:

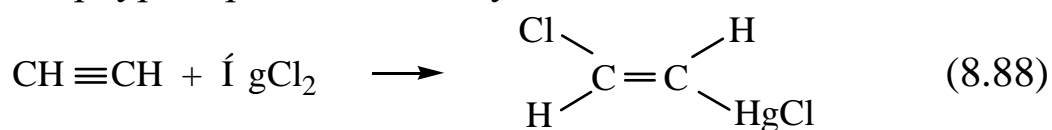


2. Перший промисловий метод синтезу вінілхлориду – дегідрохлорування 1,2-дихлоретану (у рідкій фазі) їдким натром у водно-спиртовому середовищі:

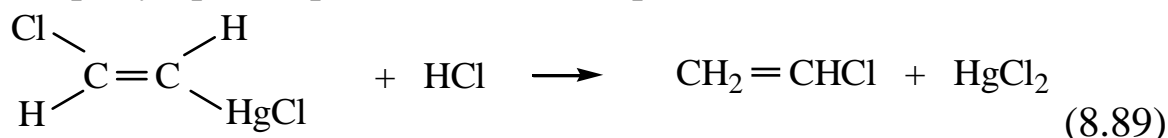


Недоліком такого методу була велика витрата лугу і утворення значної кількості відходів NaCl, які важко утилізуються. Тому було розроблено методи, які передбачали утилізацію реакційного гідроген хлориду.

3. Гідрохлорування ацетилену в газовій чи рідкій фазі в присутності каталізатора. Меркурій хлорид реагує з ацетиленом з утворенням меркурій органічної сполуки:

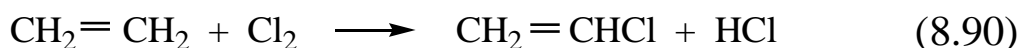


Гідроген хлорид взаємодіє з цією сполукою з утворенням вінілхлориду і регенерацією каталізатора:



Використання ацетилену передбачає мінімальні витрати HCl при високому виході цільового продукт.

4. Хлорування етилену чи етану в газовій фазі в об'ємі або в присутності каталізатора, наприклад оксиду алюмінію:



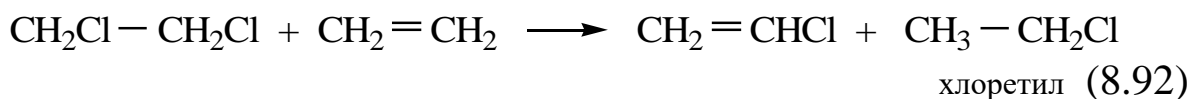
Більш економічними є методи, які поєднують переваги кількох різних методів.

5. Окиснювальне хлорування етану чи етилену в газовій фазі на каталізаторі Дікона:

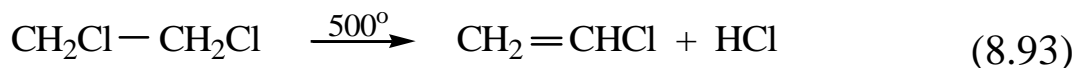


Як каталізатори реакції Дікона використовують хлориди або оксиди купруму, які осаждено на інертний носій (оксид алюмінію, пемзу, тощо)

6. Синтез з етилену й 1,2-дихлоретану в паровій фазі над безводним сульфатом кальцію:



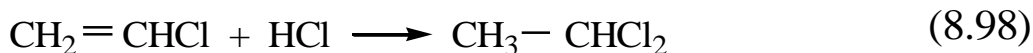
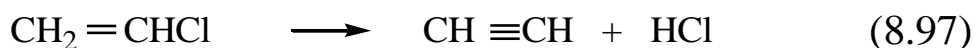
7. Термічне дегідрохлорування 1,2-дихлоретану в паровій фазі в присутності каталізаторів, ініціаторів чи без них:



Як ініціатор реакції використовують хлор, реакція при цьому проходить за схемою:



У процесі синтезу вінілхлориду можуть утворюватися домішки: ацетилену (8.97) та 1,2-дихлоретану (8.98).

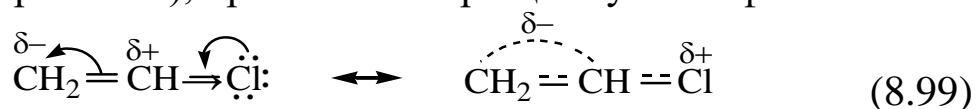


8.3.3 Фізичні й хімічні властивості

Галогеналкени – безбарвні гази або рідини з специфічним запахом, у воді практично не розчиняються.

Взаємне розташування атома галогену і подвійного зв'язку визначає рухливість галогену і, у цілому, реакційну здатність молекули. Ненасичені галогенопохідні за реакційною здатністю умовно можна розділити на 3 групи.

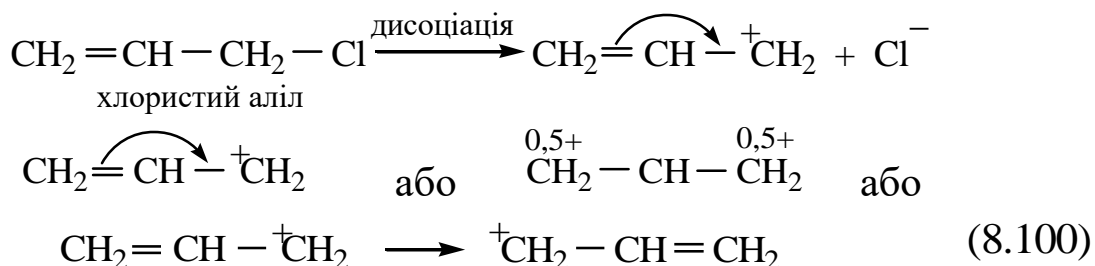
1. Атом галогену знаходиться безпосередньо біля подвійного зв'язку. Для них характерна мала реакційна здатність атома галогену й подвійного зв'язку. Це пояснюється тим, що атом карбону, який зв'язаний з галогеном, перебуває у стані sp^2 -гібридизації і, відповідно, має електронегативність близьку до електронегативності атома хлору. За такої умови зменшується зміщення електронної густини з карбону на хлор за індукційним ефектом, а одночасно p -орбіталі вільних електронних пар атома галогену легко зміщуються в бік π -зв'язку та частково з ним перекриваються (вступають у спряження), проявляючи при цьому $+M$ -ефект.



У результаті зв'язок C-Cl набуває характеру подвійного зв'язку, його довжина зменшується із 178 до 172 пм, а енергія

збільшується. Крім того, зменшуються поляризація і реакційна здатність галогену й подвійного зв'язку. Так, електрофільне приєднання за подвійним зв'язком проходить важко. Приєднання гідроген галогенідів відбувається за правилом Марковнікова.

2. Атом галогену знаходиться в α -положенні відносно подвійного зв'язку (алільні галогенопохідні). Для таких сполук характерна висока рухливість атома галогену в реакціях заміщення:



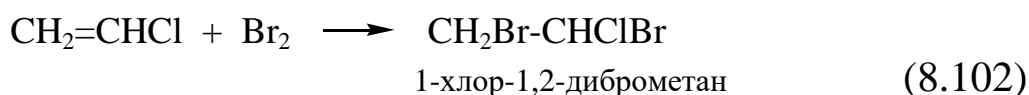
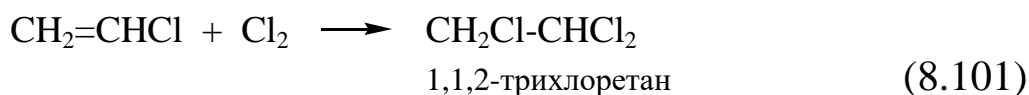
Це пояснюється стійкістю утвореного алільного карбокатиона за рахунок спряження вільної p -АО атома карбону (позитивного заряду) з π -елекtrонами подвійного зв'язку. Отже, для алільного карбокатиона (як і для алільного карбокатиона й радикалу) властивий високий ступінь делокалізації електронної густини.

3. Атом галогену й подвійний зв'язок, ізольовані один від одного. Хімічні властивості таких сполук аналогічні до властивостей алкенів і насичених галогенопохідних.

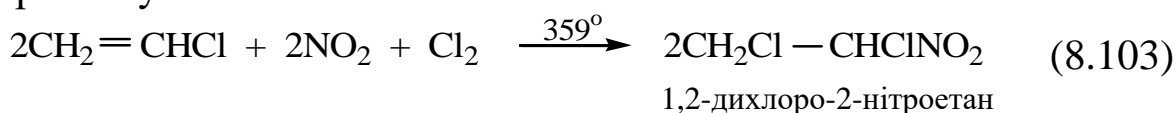
8.3.4 Хімічні властивості вінілхлориду

Визначаються наявністю подвійного зв'язку й малоактивного атома хлору.

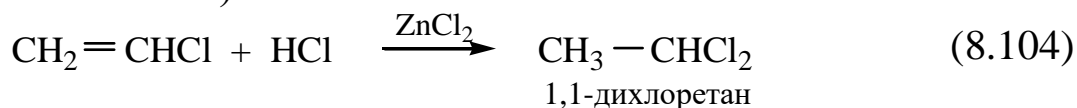
1. Галогенування. Вінілхлорид відносно легко приєднує галогени. Реакція може проходити як у рідкій, так і в паровій фазах. З хлором утворюється 1,1,2-трихлоретан, а з бромом – 1-хлоро-1,2-диброметан:



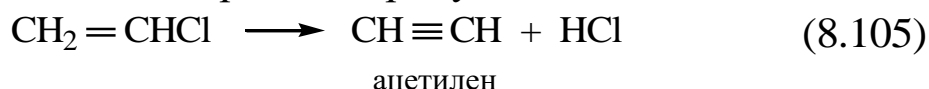
У рідкій чи паровій фазі вінілхлорид реагує із сумішшю хлору й діоксиду нітрогену з одержанням відповідного 1,2-дихлоро-2-нітроетану:



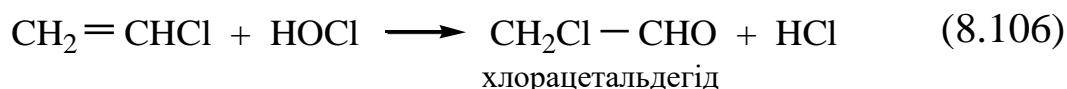
2. Гідрохлорування. У присутності хлоридів металів (ZnCl_2 , FeCl_3 , HgCl_2) до вінілхлориду приєднується хлористий водень з утворенням 1,1-дихлоретану (кращі результати отримані за 100°C із ZnCl_2 на силікагелі):



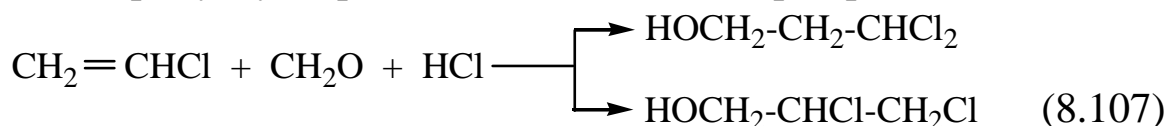
3. Дегідрохлорування. Під час нагрівання до 500°C і вище відбувається відщеплення гідрогенхлориду:



4. Хлоргідрування. Продуктом взаємодії гіпохлоритної кислоти й вінілхлориду є хлорацетальдегід:



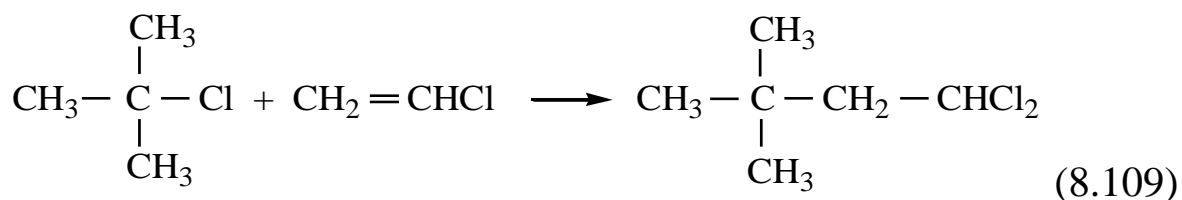
Вінілхлорид здатний взаємодіяти із сумішшю формальдегіду й гідрогенхлориду з утворенням відповідних хлоргідринів:



5. Окиснення. При дії на вінілхлорид у паровій фазі чи розчині тетрахлоретану за $90-100^\circ\text{C}$ сумішшю кисню з невеликою кількістю хлору ($\approx 6\%$) відбувається окиснення з одержанням хлорацетальдегіду:



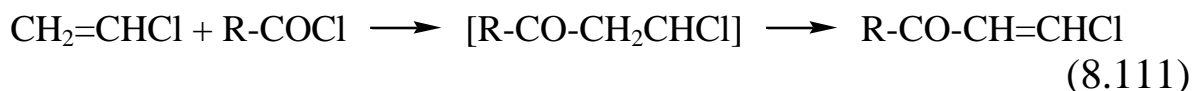
6. Алкілування. У присутності безводного алюміній хлориду чи ферум (III) хлориду вінілхлорид приєднує різні вторинні й третинні алкілхлориди з утворенням відповідних адуктів. Так, *трет*-бутилхлорид приєднується до вінілхлориду з утворенням 1,1-дихлоро-3,3-диметилбутану:



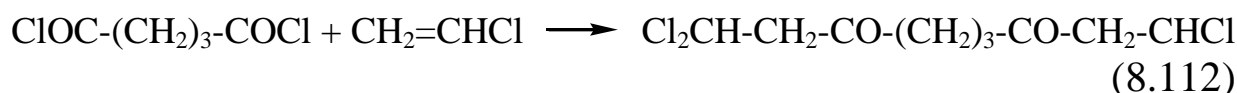
Хлорметилловий етер та інші α -хлоралкілові етери приєднуються до вінілхлориду в присутності хлоридів металів, таких як ZnCl_2 , SnCl_4 тощо, з утворенням відповідних адуктів:



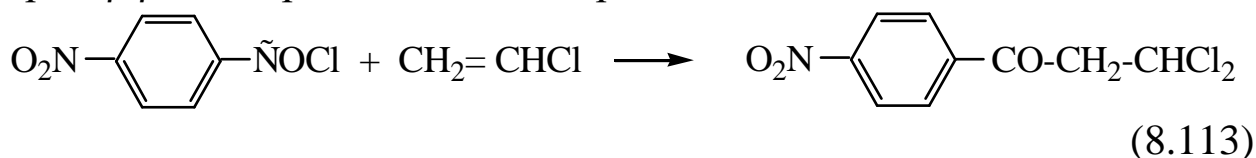
У присутності каталізаторів Фріделя–Крафтса в середовищі розчинників (CCl_4 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) під час охолодження до вінілхлориду приєднуються хлорангідриди карбонових кислот з одержанням відповідних β -хлорвінілкетонів:



Дихлорангідриди дикарбонових кислот в аналогічних умовах утворюють відповідні тетрахлоркетони:



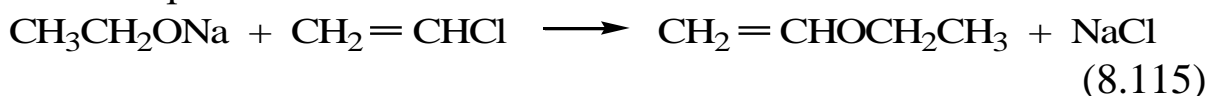
а хлорангідриди кислот ароматичного ряду утворюють відповідні арил- β,β -дихлоретилкетони, наприклад:



У спиртовому середовищі в присутності хлоридів феруму й хлоргідрату діетиламіну до вінілхлориду приєднується хлороформ та інші трихлорметильні сполуки:



7. Етерифікація. Під час нагрівання вінілхлориду в спиртовому розчині алкоголяту натрію під тиском утворюється вінілалкіловий етер:



8. Дія SO_2Cl_2 . У присутності хлористого алюмінію в середовищі чотирьохлористого карбону до вінілхлориду відносно легко приєднується хлористий сульфурил з утворенням β,β -дихлоретилсульфонілхлориду. Аналогічно проходить приєднання тіонілхлориду, алкіл- та арилсульфонілхлоридів:



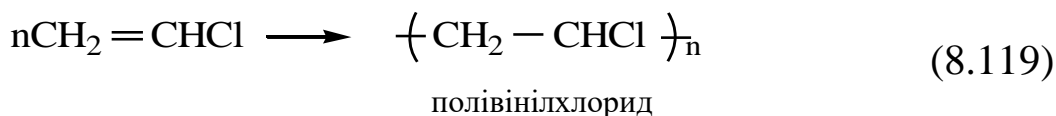
9. Дія NOCl . Під час взаємодії з нітрозилхлоридом утворюються відповідні адукти, причому позитивна нітрозогрупа орієнтується до негативно поляризованого атома карбону:



10. Конденсація. У паровій фазі на мідних, кадмієвих, свинцевих чи олов'яних каталізаторах за 400°C відбувається конденсація вінілхлориду з утворенням 2-хлоро-1,3-бутадієну – хлоропроєн:



11. Полімеризація. Під впливом ініціаторів вільнорадикальних реакцій вінілхлорид легко полімеризується до полівінілхлориду й співполімеризується з іншими мономерами, утворюючи високомолекулярні продукти – полівінілхлорид:



8.3.5 Галузі застосування

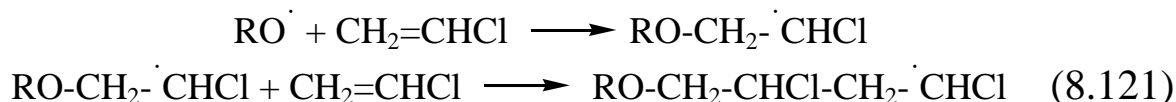
Вінілхлорид є одним з найважливіших мономерних продуктів, які надходять, головним чином, на виробництво полівінілхлориду – другого серед найбільш багатотоннажного виду пластичних мас (реакція 8.119), а також на виробництво різних співполімерів з вініліденхлоридом, вінілацетатом, метилакрилатом і т. д.

Хімізм процесу. Процес полімеризації ВХ можна зобразити рівнянням реакції.

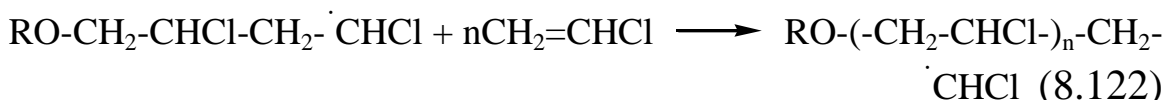
Схема ініціювання:



Утворені вільні радикали ініціюють полімеризацію ВХ шляхом утворення з мономером активних центрів:



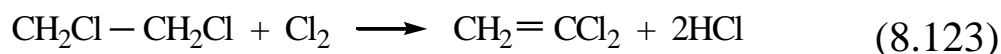
Далі ріст ланцюга проходить за такою схемою:



Обрив ланцюга по радикальній полімеризації ВХ протікає з імовірністю 2/3 диспропорціонуванням, шляхом рекомбінації утворюється 1/3 молекул ПВХ. Однією з особливостей радикальної полімеризації ВХ є здатність до передачі ланцюга на мономер.

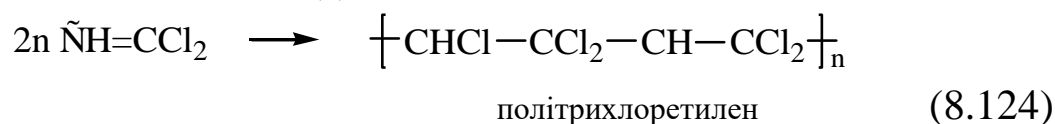
У результаті отриманий ПВХ має аморфну структуру, степiнь кристалiчностi не перевищує 10%.

Вiнiлхлорид використовують як вихiдну сировину у виробництвi вiнiлiденхлориду:



Вiнiлiденхлорид застосовують, переважно, як вихiдний мономер для одержання полiвiнiлiденхлориду i рiзних сополiмерiв (з вiнiлхлоридом, акрилонiтрилом, бутадiєном-1,3 та iншими), що мають велике значення в технiцi й побутi. Використовують вiнiлiденхлорид також для синтезу фреонiв i метилхлороформу.

Трихлоретилен використовують в основному як розчинник для знежирювання металiв у рiзних галузях вiйськової технiки, а також для хiмiчної очистки одягу. Застосовують його i як вихiдну сировину для одержання монохлороцтової кислоти. Трихлоретилен здатний утворювати димери й тримери в присутностi перекисних iнiцiаторiв за 150–200°C i пiд тиском:

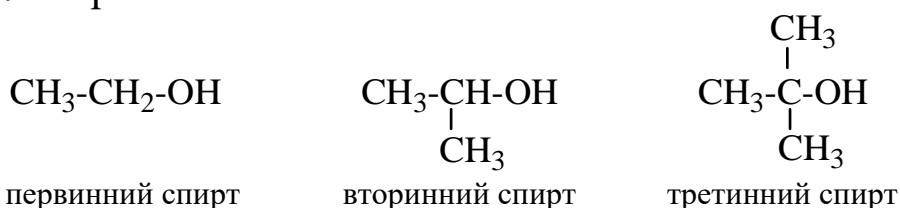


В аналогiчних умовах трихлоретилен здатний сополiмеризуватися з вiнiлхлоридом, iзопреном i його гомологами, даючи полiмери. Нагрiвання парiв трихлоретилену до 700°C приводить до утворення сумiшi рiзних хлорпохiдних C₂ i C₁: перхлоретилену, дихлоретиленiв, пентахлоретану, гексахлоретану, метиленхлориду, хлороформу, чотирихлористого вуглецю.

РОЗДІЛ 9. АЛІФАТИЧНІ СПИРТИ

Спирти – похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або кілька атомів гідрогену заміщені на *гідроксильну групу* (-ОН). Їх загальна формула R-ОН. Число гідроксильних груп визначає *атомність* спиртів. Одноатомні спирти містять у молекулі одну ОН-групу ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), двоатомні – дві ОН-групи ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$), триатомні – три ОН-групи ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$).

Залежно від будови вуглеводневого радикалу (природи атома карбону з яким зв'язана ОН-група) розрізняють *первинні, вторинні і третинні* спирти:



Нарешті, наявність або відсутність ненасичених зв'язків ($>\text{C}=\text{C}<$ або $-\text{C}\equiv\text{C}-$) визначає поділ аліфатичних спиртів на насичені й ненасичені.

9.1 Одноатомні насичені спирти (алканоли)

Одноатомні насичені спирти позначаються загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

За номенклатурою ІУРАС назви одноатомних насичених спиртів складаються з назв відповідного насиченого гідрокарбону (алкану) з додаванням суфікса *-ол*. Якщо в молекулі є група, яка має переваги під час вибору старшої групи, тоді гідроксил позначають префіксом *гідрокси-*. Головний ланцюг нумерують з того кінця, ближче до якого перебуває ОН-група (табл. 9.1). Ізомерія спиртів залежить від будови вуглеводневого ланцюга й положення гідроксильної групи.

9.1.1 Методи одержання

До основних промислових методів одержання спиртів належать: гідратація алкенів, гідрування карбонільних сполук, оксо-синтез і ферментативна переробка вуглеводів (бродиння) та окиснення. Крім того, існують лабораторні методи одержання: гідроліз галогеналкілів і синтез за допомогою металоорганічних сполук.

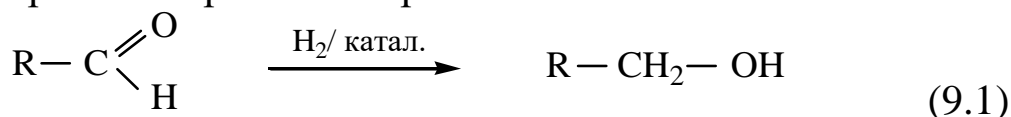
Таблиця 9.1

Назви одноатомних насичених спиртів

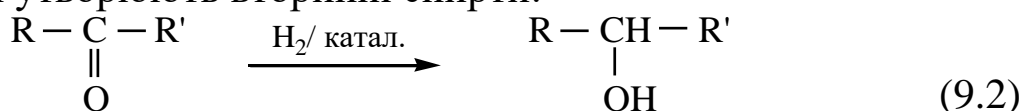
Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
$\text{CH}_3\text{-OH}$	Метанол	Метиловий спирт
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	Етанол	Етиловий спирт
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	1-Пропанол	Пропіловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-Пропанол	Ізопропіловий спирт
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	1-Бутанол	Бутиловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-Бутанол	β -Бутиловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-1-пропанол	Ізобутиловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-2-пропанол	<i>трет</i> -Бутиловий спирт
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-OH}$	1-Пентанол	Аміловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-Пентанол	Метилпропіл-метанол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-CH}_2\text{-OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,3-Диметил-1-бутанол	β,γ -Диметил-бутиловий спирт

1. Гідратація алкенів. Наведена при висвітленні хімічних властивостей алкенів у розділі 5.

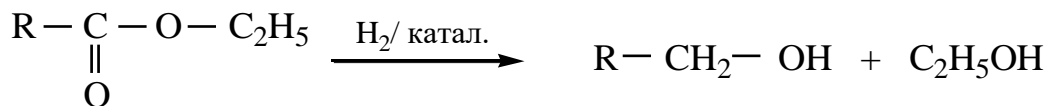
2. Гідрування карбонільних сполук (альдегідів, кетонів, естерів). Каталітичне гідрування карбонільних сполук у присутності Ni, Pt, Pd приводить до утворення первинних і вторинних алканолів залежно від природи вихідної карбонільної сполуки. Так, альдегіди утворюють первинні спирти:



Кетони утворюють вторинні спирти:



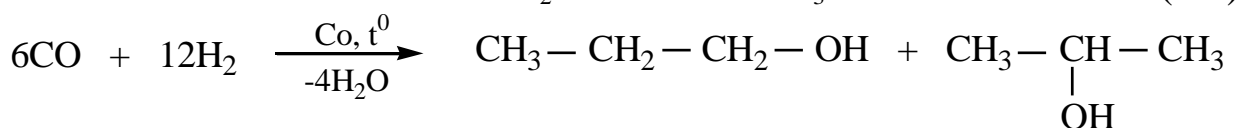
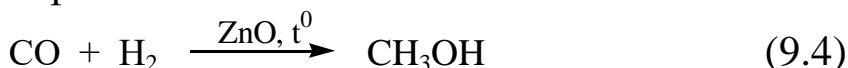
Естери також утворюють первинні спирти:



етиловий естер карбонової кислоти

(9.3)

3. Оксосинтез (карбонілування водню). Суміш оксиду карбону CO й водню (синтез-газ), залежно від умов процесу (природи каталізатора, температури, співвідношення компонентів), може давати різні продукти: спирти, альдегіди, насичені вуглеводні. Так отримують первинні спирти:



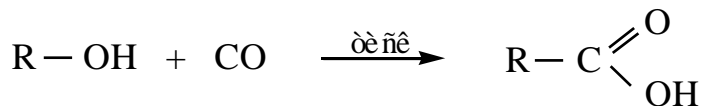
суміш спиртів (синтол)

(9.5)

Утворені альдегіди можуть бути потім відновлені у відповідні спирти:



Останнім часом набувають промислового значення реакції карбонілювання самих спиртів, у результаті яких утворюються вищі спирти або карбонові кислоти:

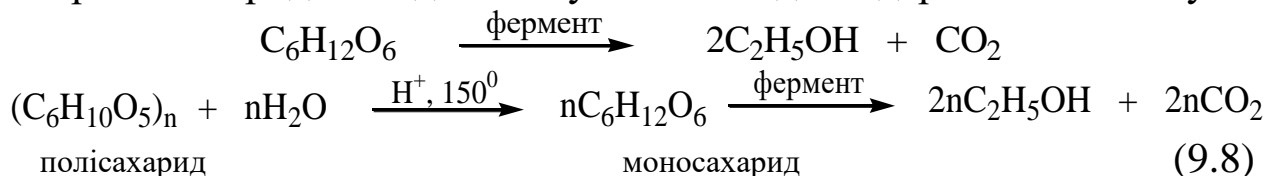


спирт

кислота

(9.7)

4. Ферментативна переробка вуглеводів. Ферментативне розщеплення вуглеводів (моносахаридів і полісахаридів) у процесі спиртового бродіння здавна служить методом одержання етанолу:



полісахарид

моносахарид

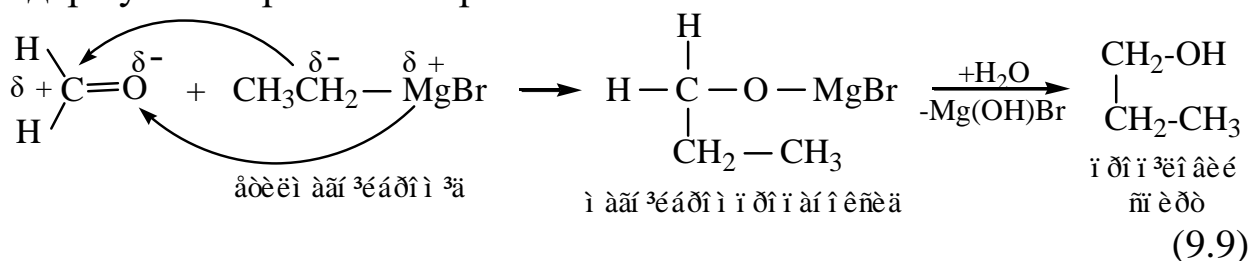
(9.8)

5. Гідроліз галогеналкілів. Гідроліз галогеналкілів (реакції S_N1 та S_N2) викладено в розділі 8 – хімічні властивості галогенопохідних сполук.

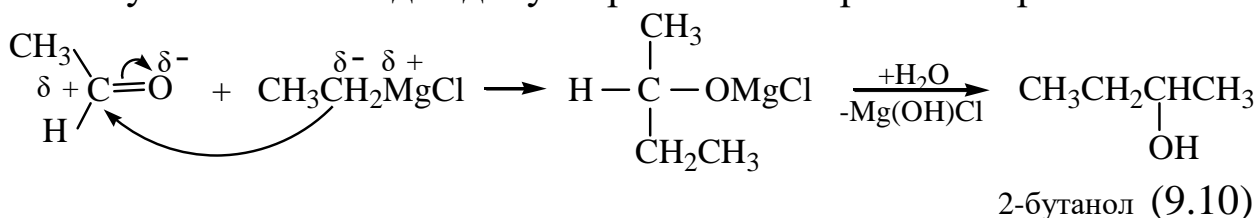
6. Синтез за допомогою металорганічних сполук (Mg, Al, B). Металорганічні (елементорганічні) сполуки проявляють високу

реакційну здатність і на їх основі можуть бути отримані різні спирти.

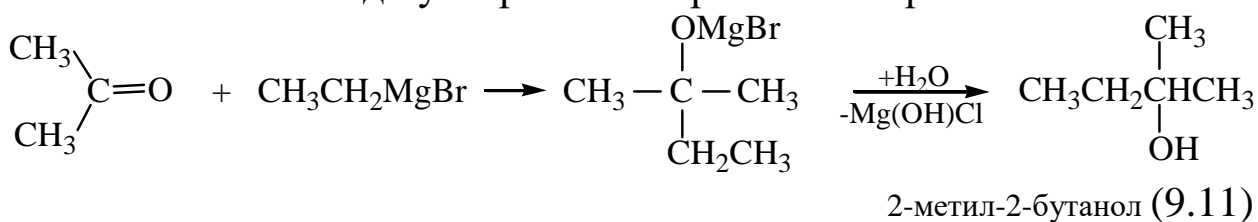
Застосування реактивів Гриньяра. Реактиви Гриньяра вступають у взаємодію з карбонільними сполуками (альдегіди, кетони, естери) з утворенням спиртів різної будови. Так, з формальдегіду одержують первинні спирти:



З усіх інших альдегідів утворюються вторинні спирти:



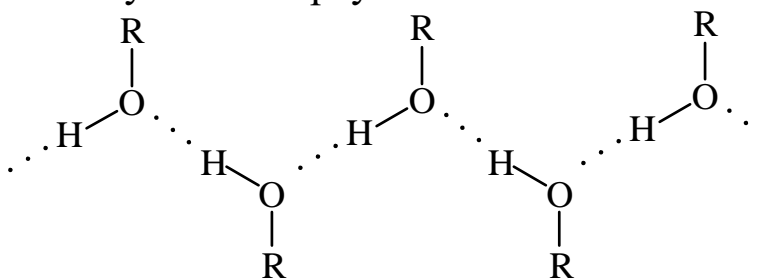
З кетонів завжди утворюються третинні спирти:



З естерів утворюються третинні спирти, за винятком естеру мурашиної кислоти, з якого утворюється вторинний спирт.

9.1.2 Фізичні властивості

Загальні зміни фізичних властивостей (густина, температура кипіння та топлення тощо), характерних для вуглеводнів, проявляються і в спиртах. Але їх температури кипіння суттєво вищі, ніж алканів і галогеналканів з тією самою кількістю атомів карбону. Це пояснюється наявністю водневих зв'язків, які сприяють утворенню асоціатів між молекулами спирту.



Залежно від будови, первинні спирти мають вищу температуру кипіння, ніж вторинні, які, у свою чергу, характеризуються більшою температурою кипіння порівняно з третинними.

Нижчі спирти (C_1 - C_{10}) – це рідини, починаючи із C_{11} , – в'язкотекучі або тверді речовини, густина спиртів менша за одиницю. Спирти C_1 - C_3 змішуються з водою без обмежень, що пояснюється утворенням водневих зв'язків з молекулами води. У цілому здатність спиртів розчинятися у воді зменшується зі збільшенням гідрокарбонового радикалу та при переході від багатоатомних спиртів до одноатомних.

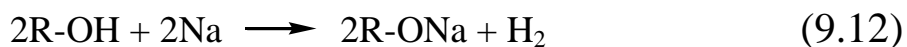
9.1.3 Хімічні властивості

Хімічні властивості спиртів визначаються наявністю полярних зв'язків O-H і C-O, а також неподілених електронних пар атома кисню. Полярність O-H-зв'язку значно вища, ніж полярність зв'язку C-O.

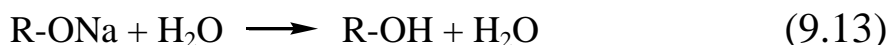
За реакційною здатністю спирти можна поділити на дві групи:

- 1) реакції, що відбуваються з розривом O-H-зв'язку, до них належать кислотно-основні, етерифікації, окиснення і дегідрування;
- 2) реакції, що відбуваються з розривом C-O-зв'язку і до них відносяться нуклеофільне заміщення O-H-групи, утворення естерів, дегідратація, перегрупування.

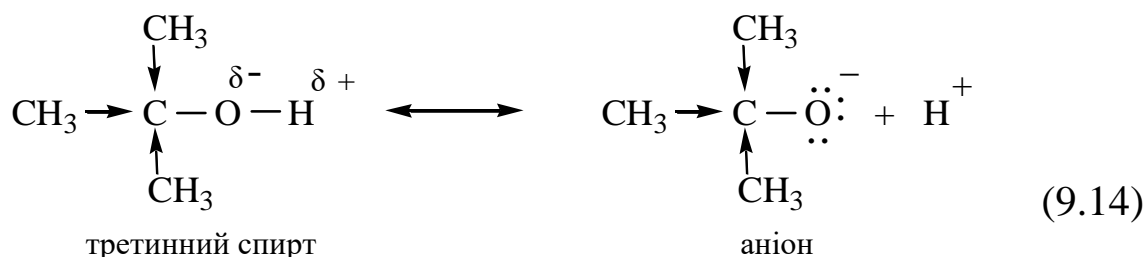
1. Кислотно-основні властивості спиртів. Унаслідок поляризації OH-зв'язку, для спиртів характерна іонізація з утворенням протонів, через що вони проявляють кислотні властивості. Однак кислотні властивості спиртів слабші, ніж у води:



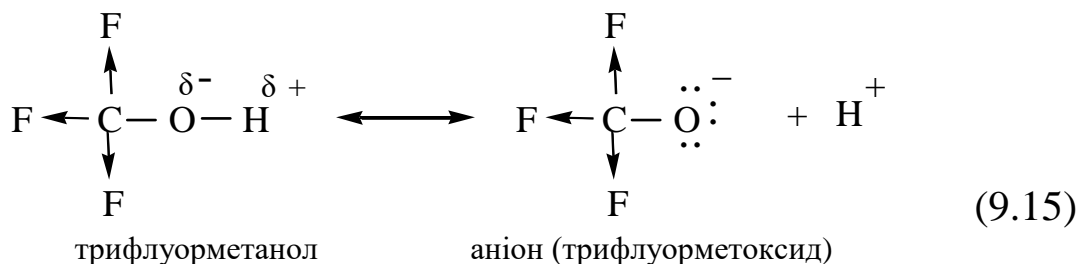
Кислотність спиртів підтверджується взаємодією їх з лужними металами (K, Na тощо) або з їх гідроксидами MeOH. При цьому утворюються алкоголяти (алкілоксида) $R-\overset{\delta-}{O}\overset{\delta+}{Na}$, які легко піддаються гідролізу:



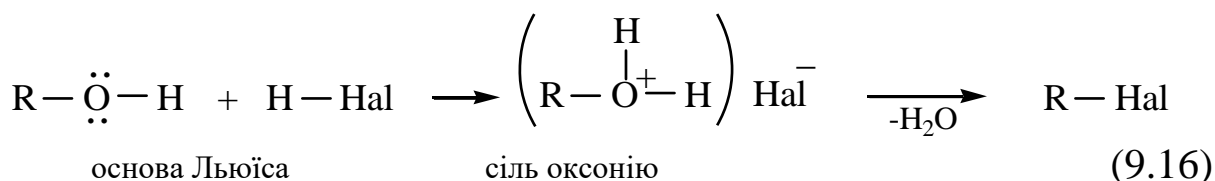
Кислотні властивості спиртів залежать від їхньої будови й зменшуються в ряду: первинні > вторинні > третинні. Це пояснюється наявністю +I-ефекту алкільних груп, за рахунок якого збільшується електронна густина на атомі кисню, що знижує стійкість аніона:



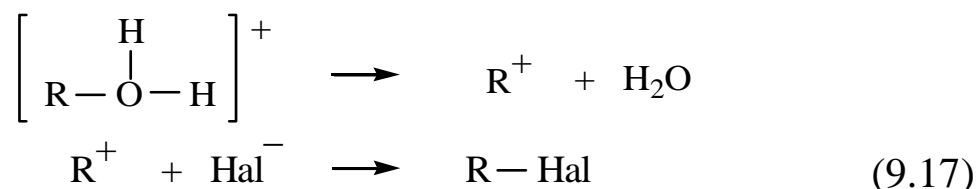
За наявності сильних електроноакцепторних груп (*-I-ef.*), наприклад галогенів, біля атома карбону, зв'язаного з атомом кисню, кислотні властивості спиртів зростають:



Поряд з кислотними властивостями для спиртів типові основні властивості за рахунок наявності в кисню неподілених пар електронів (за теорією Льюїса основи – це донори електронів):

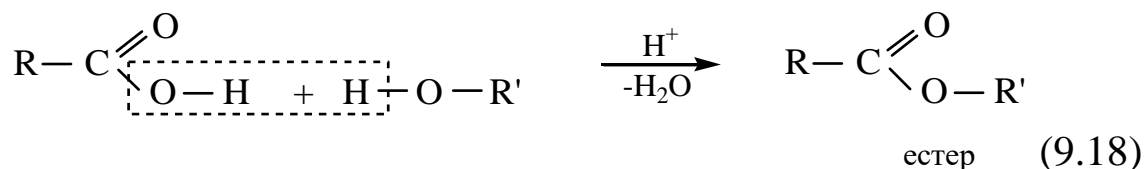


Електронодонорні замісники збільшують основність спиртів, а електроноакцепторні – зменшують. Отже, основність спиртів, на відміну від кислотності, зростає від первинних спиртів до третинних. Солі оксонію нестійкі, відщеплюють воду, перетворюючись у карбокатион, який з нуклеофілом Hal^- утворює галогеналкіли за механізмом $\text{S}_{\text{N}}1$ (див. розділі 8):



Отже, спиртам характерні амфотерні властивості, а слабка кислотність або основність буде переважати, залежно від природи спирту. Крім того, наявність неподілених пар електронів на атомі кисню надає їм нуклеофільності. Особливо сильні нуклеофільні алкоголяти (алкілоксида) R-OM , де $\text{M} = \text{Na}$ або K .

2. Реакція утворення естерів (естерифікація). Під час взаємодії спиртів з мінеральними й органічними кислотами утворюються естери, які можна розглядати як похідні спиртів R-OH у разі заміни в них атома гідрогену OH-групи на ацильний залишок карбонової кислоти. Тому таку реакцію ще деколи називають реакцією ацилювання.

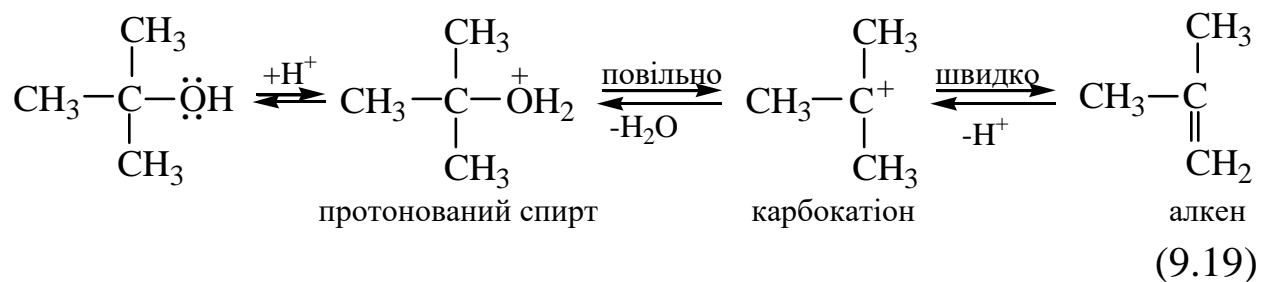


Установлено, що реакція протікає в присутності каталізаторів – водовіднімаючих речовин (у рідкій фазі: H_2SO_4 , H_3PO_4 і т. д.; Al_2O_3 – у газовій фазі). Первинні спирти легко реагують з кислотами, вторинні – уже з меншою швидкістю, а третинні – ще важче (через стеричні перешкоди, унаслідок яких ускладнюється доступ до реакційного центра). Методом мічених атомів (ізопоп O^{18}) визначено, що в реакції естерифікації вода утворюється за рахунок OH-групи кислоти й H-спирту.

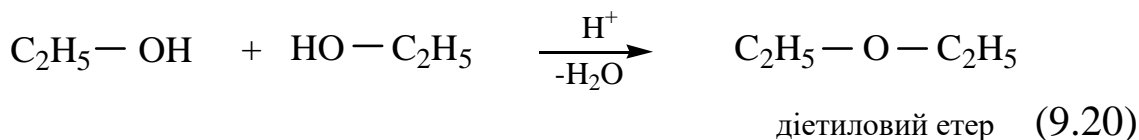
3. Дегідратація спиртів (реакція E). Реакцією дегідратації зі спиртів отримують алкени (див. розділ 5) і алкадієни (див. розділ 6).

Установлено, що легше дегідратуються третинні спирти, потім вторинні та первинні за механізмом E1 або E2 аналогічно до реакції дегідрогалогенування (див. розділ 8) у рідкій фазі. При цьому відщеплення гідрогену (для утворення води) проходить від найменш гідрогенізованого атома карбону, сусіднього атома карбону з OH-групою (правило Зайцева – див. розділ 8).

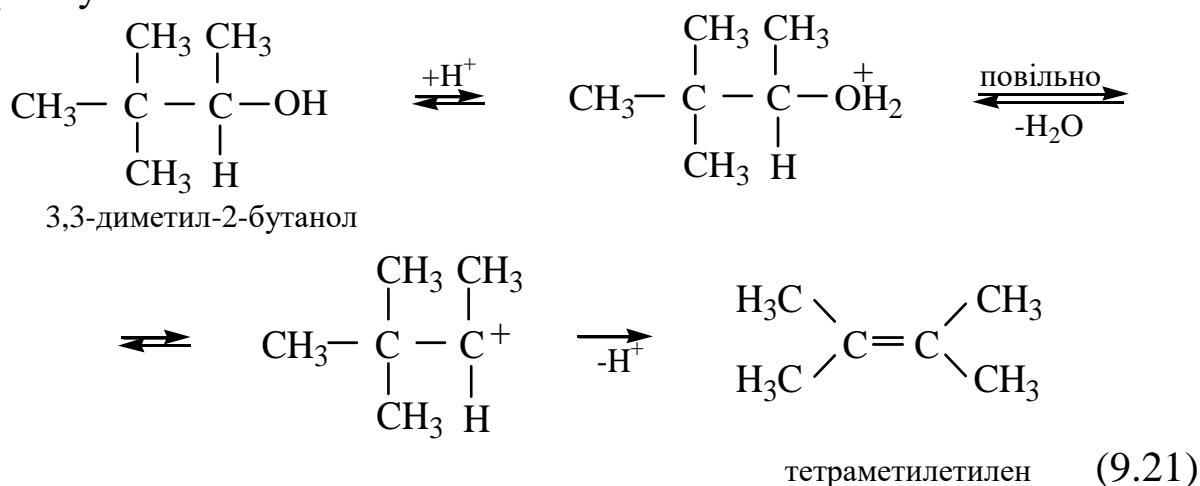
Наприклад, дегідратація для третинного спирту протікає за механізмом E1, початкові стадії якого збігаються з реакцією $\text{S}_{\text{N}}1$:



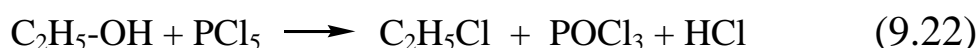
Крім того, реакції дегідратації бувають не тільки внутрішньо-молекулярними, але й міжмолекулярними. При цьому утворюються етери:



4. Перегрупування Вагнера–Мейєрвейна. У реакціях, які протікають за механізмом E1 з утворенням карбокатионів, можлива міграція алкільних груп (ретропінаколінове перегрупування). Перегрупування такого типу характерні для випадків, коли замісник (НО, Hal і т. д.) знаходиться в α-положенні до четвертинного атома карбону:

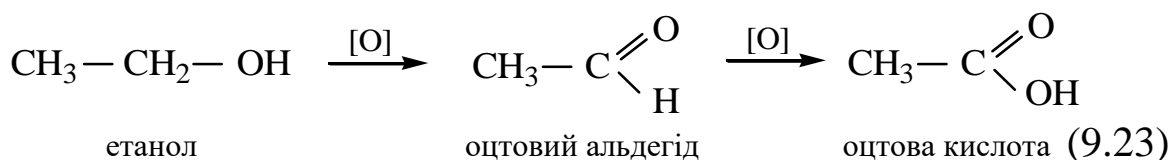


5. Заміщення гідроксильної групи на галогени. Під час взаємодії спиртів з HCl, PCl₅, PCl₃, SO₂Cl і т. д. проходить заміщення ОН-групи на галоген. Легше за все вступають у реакцію третинні спирти, потім вторинні й, нарешті, первинні за механізмами реакцій S_N1 або S_N2 (див. розділ 8):

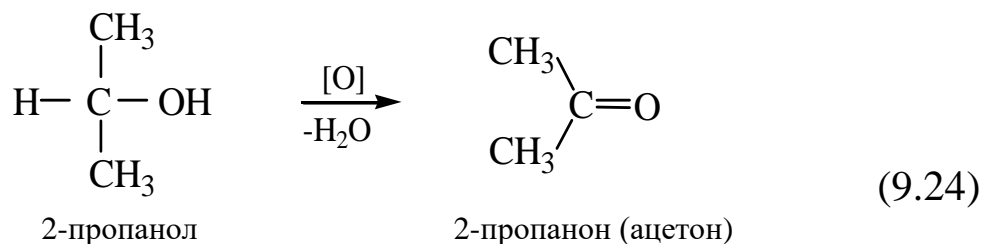


6. Окиснення спиртів. Під час окиснення спиртів (KMnO₄, K₂Cr₂O₇, CrO₃ або O₂ в присутності Cu) утворюються альдегіди, кетони й карбонові кислоти, залежно від природи спиртів.

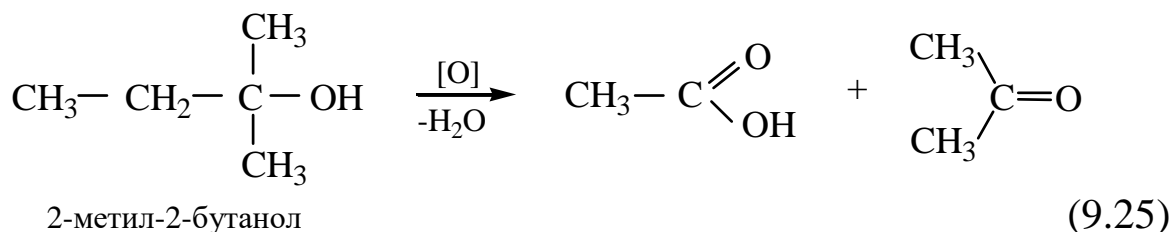
Первинні спирти під час окиснення утворюють альдегіди. Останні можуть в умовах реакції окиснюватися до кислот:



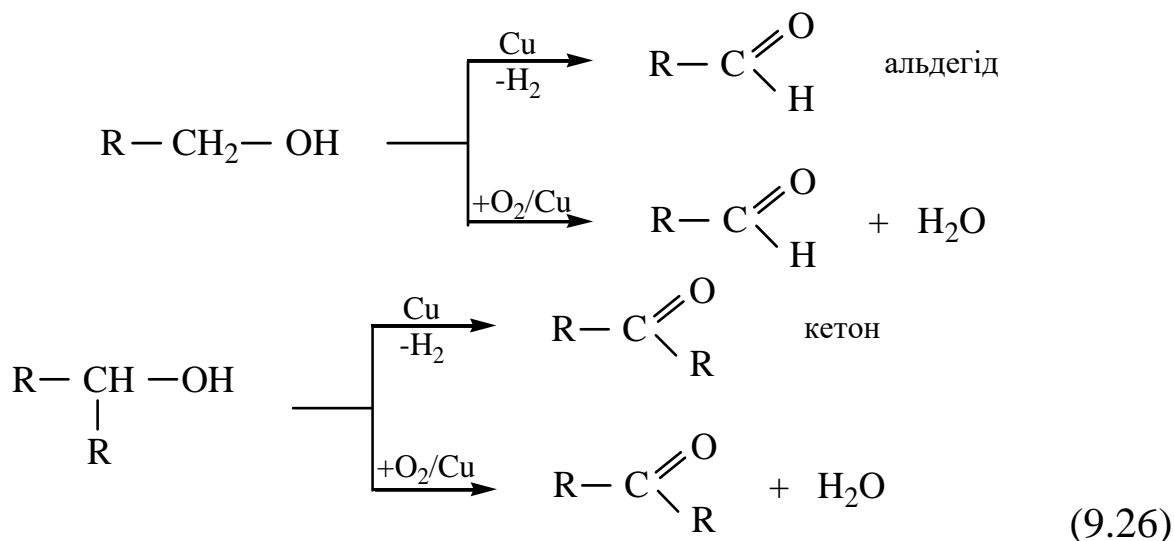
Вторинні спирти утворюють кетони:



Третинні спирти в кислому середовищі окиснюються важко з розривом зв'язку С-С і утворенням суміші кислот і кетонів:



7. Дегідрування спиртів. У присутності Cu, Pt або Pd спирти здатні до реакцій дегідрування як за відсутності, так і в присутності кисню. При цьому з первинних спиртів отримують альдегіди, а із вторинних – кетони:



Реакція дегідрування в присутності кисню називається реакцією *окиснювального дегідрування*.

9.2 Ненасичені одноатомні спирти

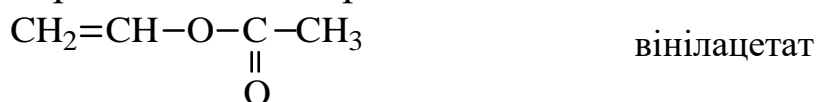
Ненасиченими спиртами називаються такі спирти, у яких гідроксильна ОН-група зв'язана з ненасиченим вуглеводневим радикалом. Їх назва за номенклатурою IUPAC складається з назв вуглеводневої частини із суфіксом *-ол*, збережено тривіальну назву – *аліловий спирт*. Використовують багато тривіальних назв (табл. 9.2).

Таблиця 9.2

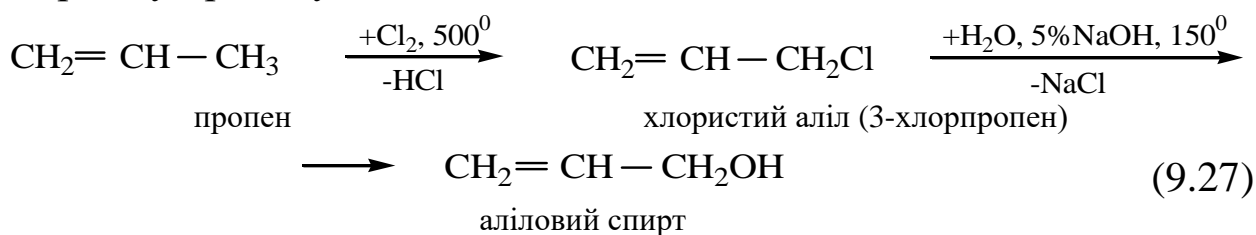
Назви ненасичених спиртів

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$	Етенол	Вініловий спирт
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	2-Пропен-1-ол	Аліловий спирт
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	2-Пропін-1-ол	Пропаргіловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	3-Бутен-2-ол	Метилвініл-карбінол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-3-бутин-2-ол	Диметилацетиленіл-карбінол

Найпростіший представник – *вініловий спирт* у вільному вигляді не існує, тому що згідно з *правилом О. Ельтекова–Е.Ерленмейєра*, спирти з гідроксильною групою біля атома карбону з подвійним зв'язком нестійкі й швидко ізомеризуються в альдегіди й кетони (таутомерія). Естери вінілового спирту стійкі й застосовуються для отримання полімерів:



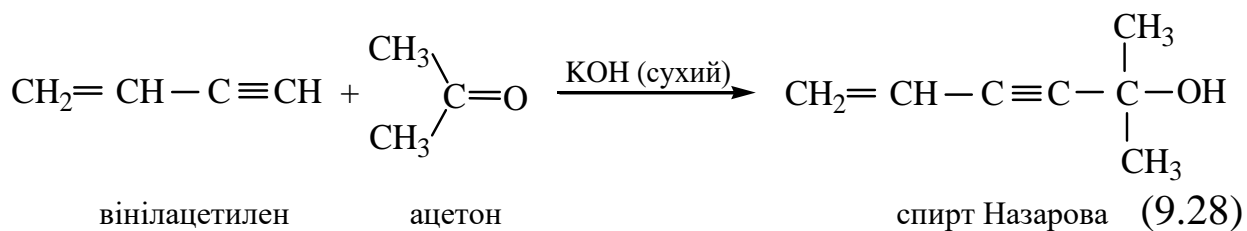
Аліловий спирт отримують шляхом послідовного хлорування гідролізу пропену:



Аліловий спирт використовують для одержання гліцеролу, акролеїну, акрилової кислоти. Естери алілового спирту застосовують для отримання пластичних мас.

Пропаргіловий спирт використовують в органічному синтезі.

Спирти І. Назарова – третинні вінілацетиленові (єнінові) спирти отримують за реакцією Фаворського:



9.3 Двоатомні насичені спирти

Двоатомні насичені спирти або гліколі (алкандіоли) – це спирти з двома гідроксильними групами при різних атомах карбону зі загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$.

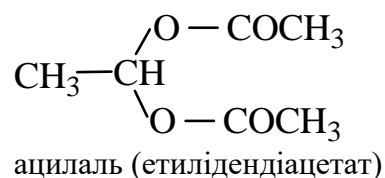
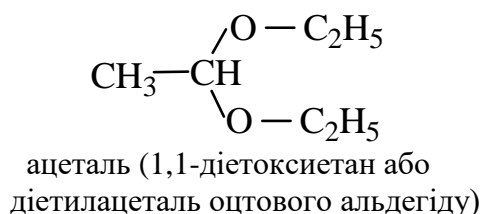
За систематичною номенклатурою до назви алкану додають суфікс *-діол* і цифрами вказують місце групи OH у головному ланцюзі. За раціональною номенклатурою назву утворюють із назв відповідного етиленового вуглеводню з додаванням закінчення – *гліколь* (табл. 9.3).

Таблиця 9.3

Назви алкандіолів

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Етандіол	Етиленгліколь
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\overset{\alpha}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	1,2-Пропандіол	α -Пропіленгліколь
$\begin{array}{c} \beta \\ \text{CH}_2-\overset{\alpha}{\text{CH}}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	1,3-Пропандіол	β -Пропіленгліколь
$\begin{array}{c} \gamma \quad \beta \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\alpha}{\text{CH}}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	1,4-Бутандіол	γ -Бутиленгліколь
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\alpha}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	1,2-Бутандіол	α -Бутиленгліколь
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	2-Метил-1,2-пропандіол	α -Ізобутиленгліколь
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$	2,3-Диметил-2,3-бутандіол	Пінакол

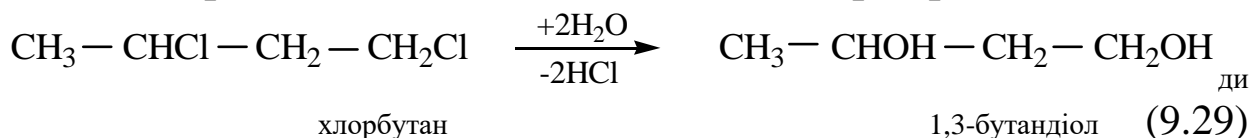
Потрібно зазначити, що знаходження двох гідроксильних груп біля одного атома карбону не спостерігається через нестійкість утворених фрагментів, які одразу ж ізомеризуються в альдегіди або кетони в процесі дегідратації. Але етери і естери таких діолів відомі, вони стійкі й називаються ацеталами та ациалами відповідно:



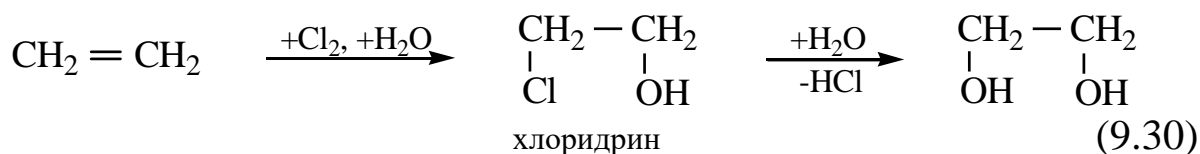
9.3.1 Методи одержання

Для синтезу алкандіолів застосовують ті ж методи, що й для одноатомних спиртів.

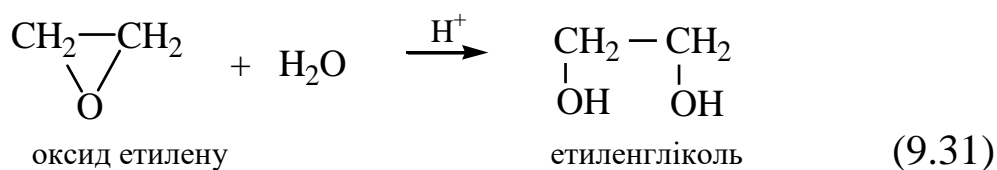
1. Гідроліз дигалогенопохідних або хлоргідринів.



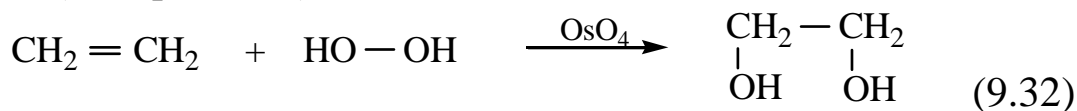
Хлоргідрини – це сполуки, які містять у молекулі одночасно гідроксильну групу й атом хлору:



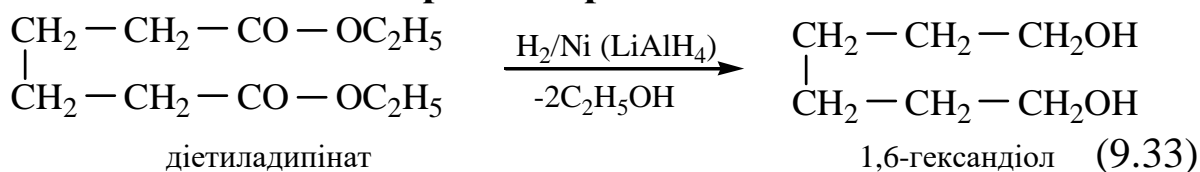
2. Гідратація органічних оксидів (епоксидів або α-оксидів):



3. Окиснення алкенів водними розчинами KMnO_4 (реакція Вагнера), пероксидом водню H_2O_2 в присутності тетраоксиду осмію OsO_4 (див. розділ 5):



4. Відновлення естерів дикарбонових кислот:



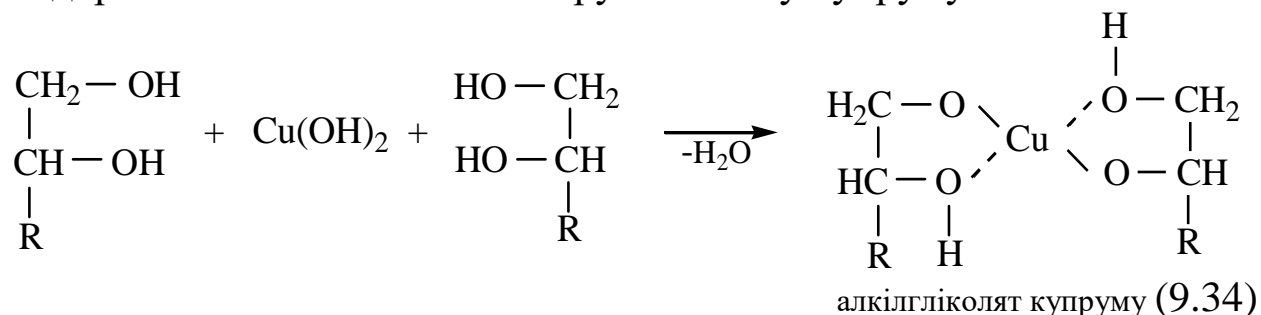
9.3.2 Фізичні властивості гліколів

Гліколі, як правило, густі сиропоподібні рідини, солодкі на смак, без запаху. Вищі представники є кристалічними речовинами. У результаті дії водневих зв'язків гліколі киплять за більш високих температур, ніж одноатомні спирти з такою самою кількістю атомів карбону. Крім того, вони краще розчиняються у воді, ніж одноатомні спирти.

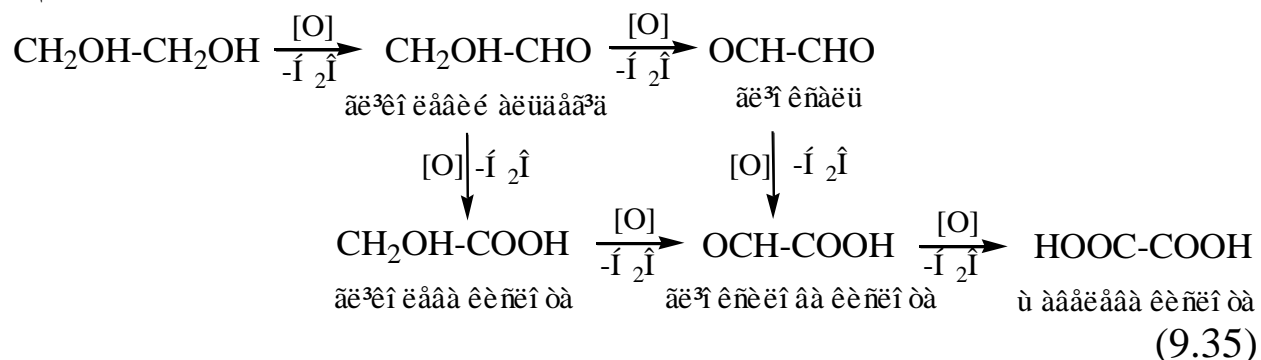
9.3.3 Хімічні властивості

Хімічні властивості гліколів аналогічні з хімічними властивостями одноатомних спиртів. Але наявність двох гідроксильних груп надає їм ряд специфічних властивостей.

Хімічні властивості гліколей аналогічні з властивостями одноатомних спиртів. Наявність двох гідроксильних груп (особливо у віщальному положенні), які мають негативний індукційний ефект, дещо підвищує кислотні властивості діолів. Характерною реакцією на гліколі є взаємодія з купрум (II) гідроксидом з утворенням водорозчинного синього кольору гліколяту купруму:

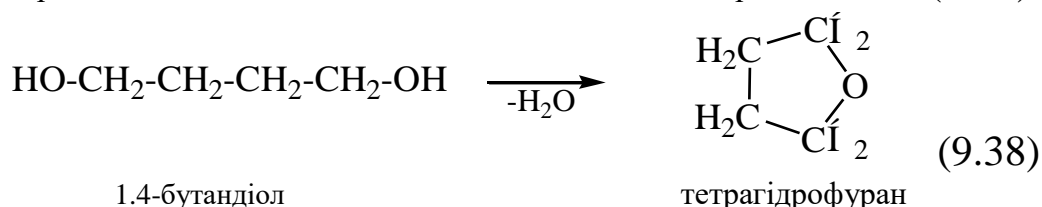
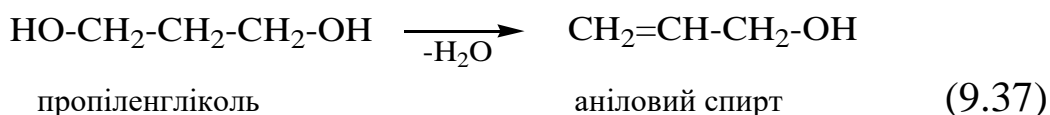
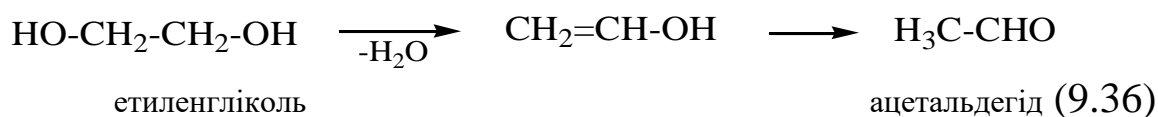


Гліколі можуть давати повні та неповні естери й етери. Окиснення гліколів відбувається ступінчато з утворенням: гліколевого альдегіду, гліколевої кислоти й гліоксалу, гліоксалевої кислоти, щавлевої кислоти.

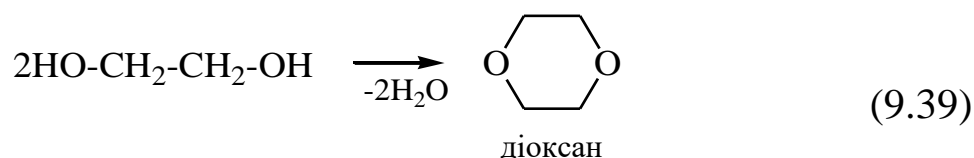


Двохатомні спирти вступають у реакцію дегідратації. Під час дегідратації α-гліколів утворюються альдегіди, β-гліколів – аллі-

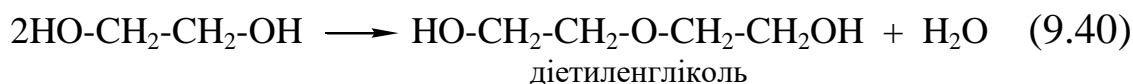
ловий спирт; γ -гліколі циклізуються з утворенням тетрагідрофурану:



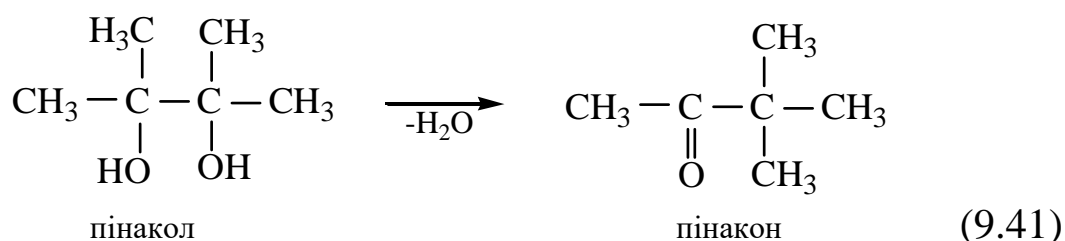
Під час перегонки етиленгліколю з сульфатною кислотою утворюється діоксан:



При міжмолекулярному відщепленні води від гліколів утворюються спиртоетери – діетиленгліколь, триетиленгліколь і т. д. Аналогічні продукти утворюються за взаємодії етиленгліколю з оксидом етилену (до поліетиленгліколю).

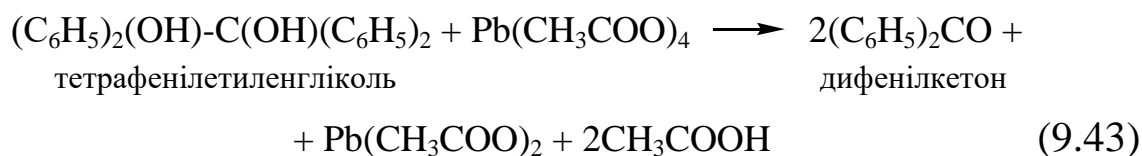


1,2-Діоли за каталітичної дії кислот можуть перегруповуватися в кетони, реакція протікає через проміжну стадію утворення карбокатионів. Так, з 2,3-диметил-2,3-бутандіолу (пінаколу) утворюється 3,3-диметил-2-бутанон (пінакон). Таке перегруповання називають пінакол-пінаконовим.

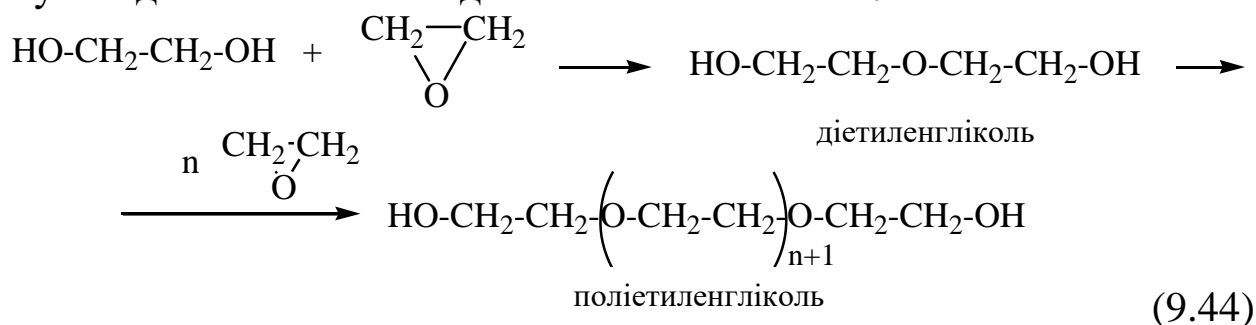


Два реагенти – перйодатна кислота (HIO_4 або H_5IO_6) і плюмбум (IV) ацетат гладко розщеплюють 1,2-діоли з утворенням карбонільних сполук. Як реагенти розщеплення гліколей перйодатна

кислота й плюмбум (IV) ацетат доповнюють один одного, оскільки перший розчиняється в органічних розчинниках, а другий у воді.



Під час взаємодії етиленгліколю з оксидом етилену отримують діетиленгліколь і далі поліетиленгліколи:



9.3.4 Способи одержання, фізичні й хімічні властивості хлоргідрину етиленгліколю (2-хлор-1-етанолу)

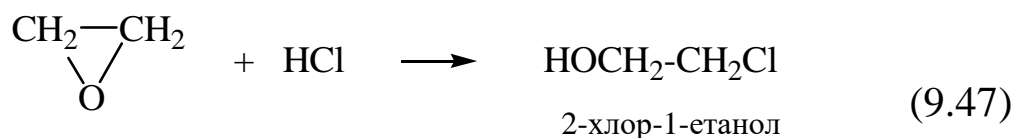
1. Взаємодія етиленгліколю і гідрогенхлориду:



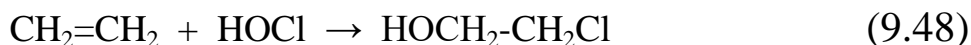
2. Взаємодія етиленгліколю з монохлористою сіркою:



3. Взаємодія оксиду етилену й хлористого гідрогену:



4. Хлоргідринування етилену:



Фізичні властивості етиленхлоргідрину

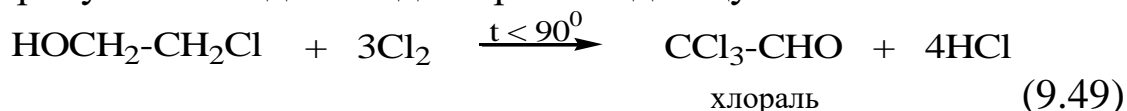
Це – безбарвна малорухома летка рідина з приємним ефіроподібним запахом; т. кип. 128,7°C, т. пл. -62,6°C. Молекулярна маса – 80,51. Етиленхлоргідрин змішується в будь-яких співвідношеннях з водою, спиртом, естером. Є прекрасним розчинником для різних сполук: від неорганічних солей до естерів целюлози.

Етилен хлоргідрин – сильна отрута, що діє на нервову систему, дуже подразнює слизові оболонки.

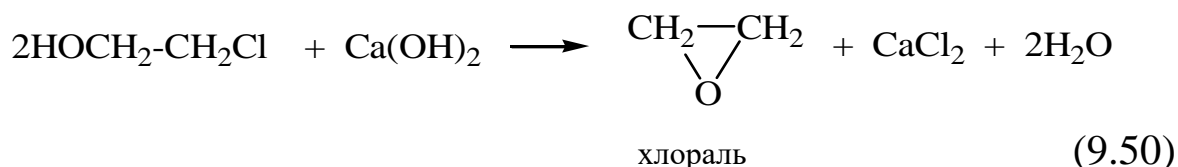
Хімічні властивості етиленхлоргідрину

Етиленхлоргідрин вступає в реакції, характерні як для спиртів, так і для алкілхлоридів.

1. Хлорування етиленхлоргідрину за помірних температур у рідкій фазі, як і у випадку етилового спирту, приводить до хлоралу; у присутності води вихід хлоралу підвищується:



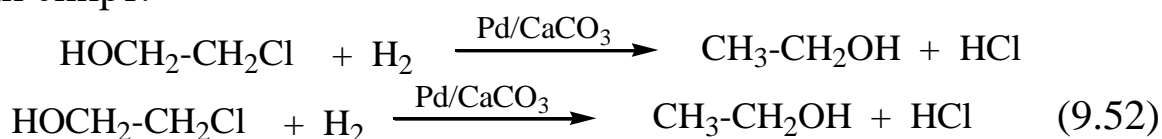
2. Дегідрохлорування етиленхлоргідрину під час взаємодії його з гідроксидами металів дає оксид етилену. Для цієї реакції, зазвичай, використовують гідроксид кальцію, можуть бути використані також гідроксиди натрію і барію:



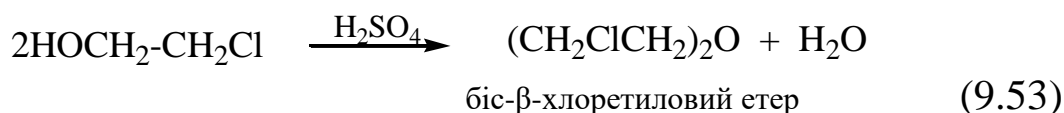
3. Окиснення. Під час окиснення етиленхлоргідрину нітратною кислотою чи триоксидом хрому утворюється з добрим виходом монохлороцтова кислота:



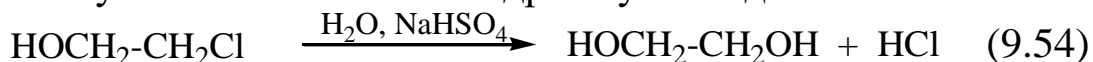
4. Гідрування. Під час гідрування етиленхлоргідрину в присутності каталізаторів (паладій на карбонаті кальцію, нікол) чи використанні системи амальгами натрію + вода утворюється етиловий спирт:



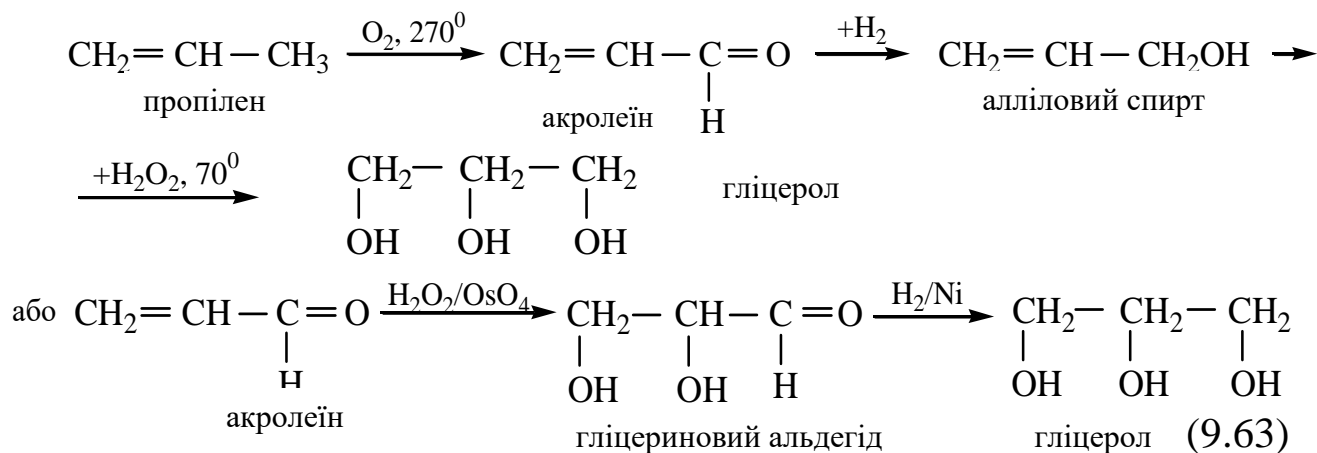
5. Дегідратація. Кип'ятіння з невеликою кількістю концентрованої сульфатної кислоти приводить до утворення біс(β-хлоретилового) етеру:



6. Гідроліз. Етиленхлоргідрин при нагріванні з водою в присутності лужних агентів легко гідролізується до етиленгліколю:



2. Окиснення пропілену. Перспективним промисловим методом отримання гліцеролу є окиснення пропілену киснем повітря в присутності каталізатора Cu:

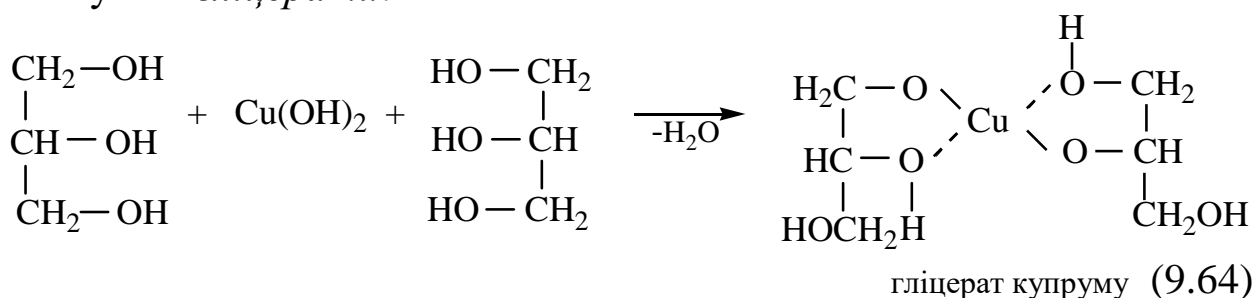


9.4.2 Фізичні та хімічні властивості

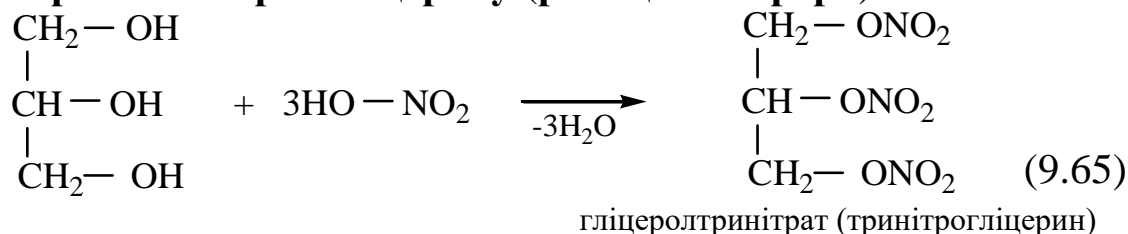
Гліцерол нагадує за своїми властивостями гліколі. Це – в'язка, висококипляча рідина, гігроскопічна, солодка на смак і добре розчиняється у воді.

Кислотні властивості

За кислотністю гліцерол перевищує гліколі внаслідок індуктивного впливу (*-I*) індукційного ефекту трьох гідроксильних груп. З гідроксидом важких металів гліцерол утворює комплексні сполуки – *гліцерати*:

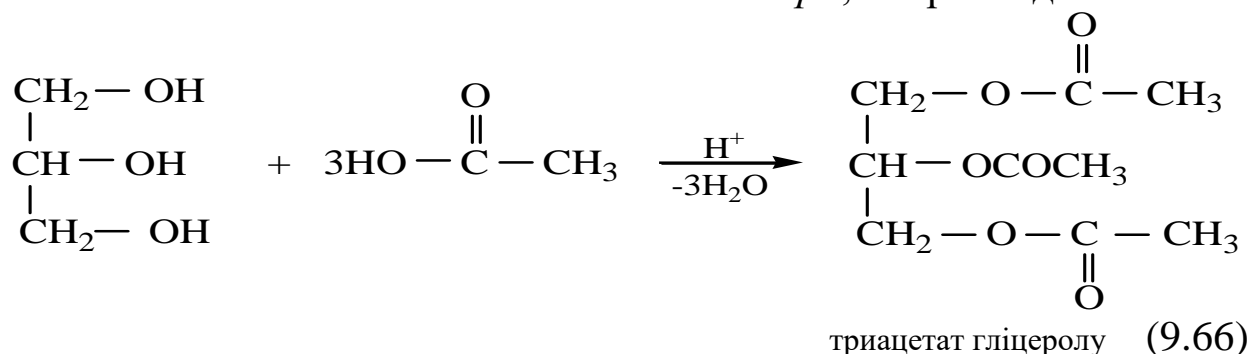


Утворення естерів гліцеролу (реакція Собреро):

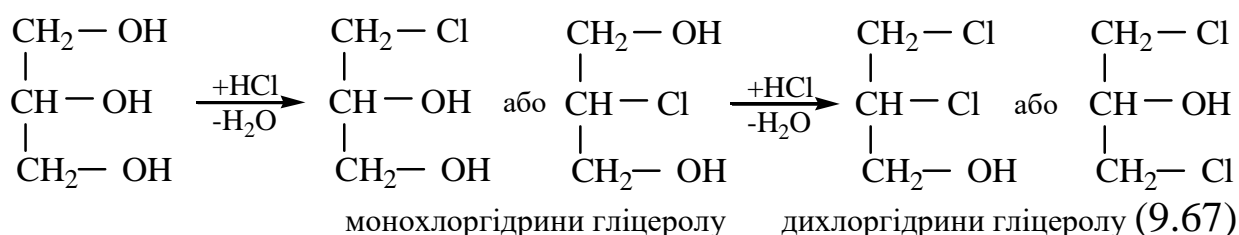


Тринітрогліцерин є хімічною основою динаміту. У медицині та ветеринарії його застосовують для лікування серцево-судинних захворювань у вигляді спиртових розчинів.

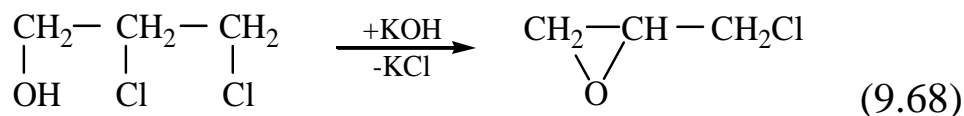
Взаємодією гліцеролу з дикарбоновими кислотами або їх ангідридами отримують *поліестери* (гліфталеві смоли), з монокарбоновими кислотами – *повні й неповні естери*, наприклад:



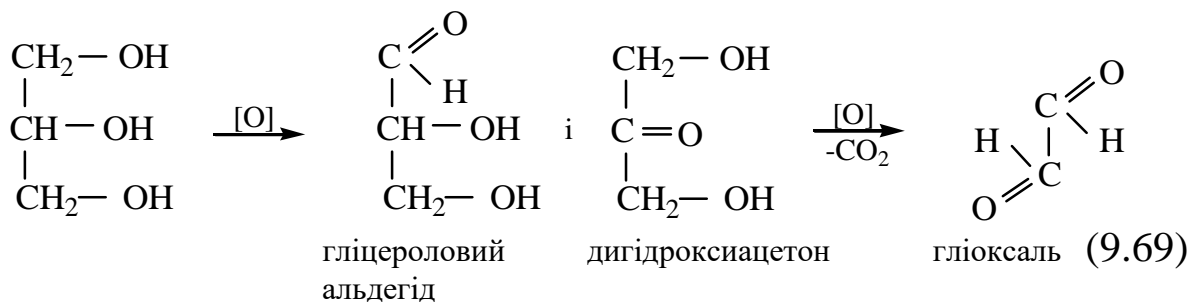
Утворення моно- і дихлоргідринів гліцеролу:



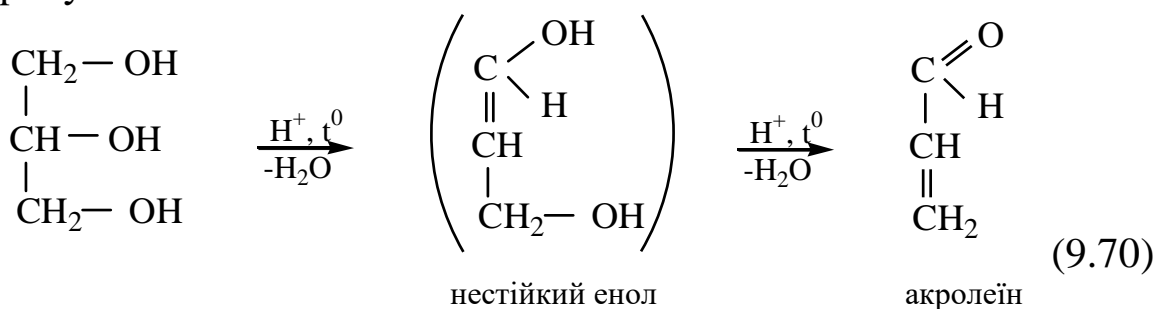
Дихлоргідрини застосовують для отримання епіхлоргідрину – вихідного продукту в синтезі епоксидних смол:



Окиснення гліцеролу. Залежно від природи окисника й умов реакції під час окиснення гліцеролу утворюються різні продукти:



Дегідратація гліцеролу. У присутності водовіднімаючих засобів або каталізаторів за нагрівання проходить реакція дегідратації гліцеролу:



9.5 Галузі використання спиртів

Етиловий спирт багатотоннажний органічний продукт. Його широко використовують як розчинник та продукт в органічному синтезі, а також для виробництва алкогольних напоїв.

Метиловий, пропіловий і бутиловий спирти використовуються для одержання формальдегіду, диметилсульфату, диметилформаміду, антидетонаторів, інгібіторів, антифризів, лаків, барвників та інших продуктів органічного синтезу.

Етиленгліколь знаходить широке застосування в системах охолодження автомобілів як чудовий антифриз та у виробництві поліестерів і синтетичних волокон.

Безводний **етиленхлоргідрин** є високоякісним розчинником естерів целюлози, які використовують у фотографічній, лакофарбовій та інших галузях промисловості. Етиленхлоргідрин є також сировиною для одержання етаноламінів, які широко застосовуються для очищення технічних газів від кислих домішок і у виробництві миючих засобів.

1,2,3-Пропантриол (гліцерол, гліцерин) у складі ліпідів перебуває в більшості рослинних і тваринних жирів та олив. Під час естерифікації монокарбоновими кислотами, залежно від умов реакції отримують моно-, ди- і триестери. Тринітрогліцерол під час нагрівання або при ударі вибухає з великою силою. Нобель у 1867 році розробив рецептуру, за якою, змішуючи 75 % нітрогліцеролу, 24,5 % наповнювача (кизельгулу) і 0,5 % натрій карбонату, отримують безпечну вибухову речовину – динаміт. Гліцерол використовують для виготовлення антифризів, мазей, гальмівних рідин і пластифікаторів.

Ненасичені (*спирти Назарова*) здатні до реакцій полімеризації з утворенням універсальних клеїв (адгезивів).

РОЗДІЛ 10. ЕТЕРИ, ОРГАНІЧНІ ОКСИДИ Й ПЕРОКСИДИ

10.1 Етери

Етери – це органічні сполуки, у яких два вуглеводневі залишки зв'язані між собою через атом кисню. Їх загальна формула – $R-O-R'$, де залишки R та R' можуть бути однаковими або різними.

Ізомерія етерів залежить від будови вуглеводневих радикалів, зв'язаних з киснем.

За систематичною номенклатурою їх називають за назвою алкану, з яким зв'язана алкоксигрупа ($R-O-$). Причому в основі назви лежить алкан з найбільшою довжиною вуглеводневого ланцюга. За раціональною номенклатурою назва утворюється з двох вуглеводневих залишків з додаванням слова “етер” (табл.10.1).

Таблиця 10.1

Назви етерів

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
CH_3-O-CH_3	Метоксиметан	Диметилловий етер
$CH_3-O-C_2H_5$	Метоксиетан	Етилметилловий етер
$C_2H_5-O-C_2H_5$	Етоксиетан	Діетилловий етер
$C_2H_5-O-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_3$	2-Етоксипропан	Етилізопропіловий етер
$C_2H_5-O-C_3H_7$	1-Етоксипропан	Етилпропіловий етер
$C_2H_5-O-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH_3$	2-Етоксипутан	втор-Бутилетиловий етер

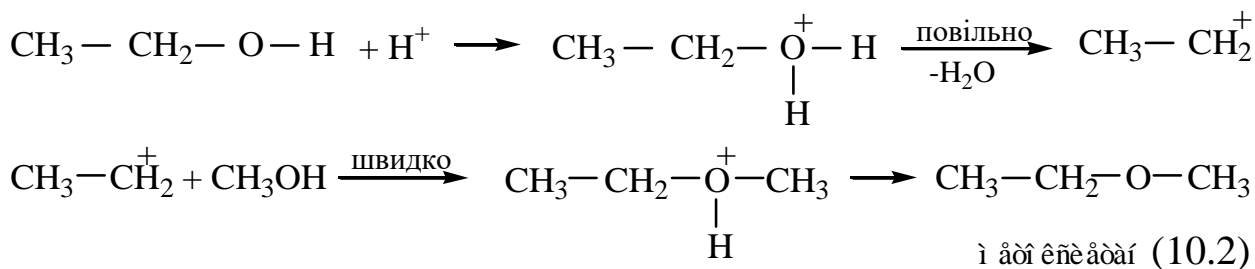
10.1.1 Методи одержання

1. Дегідратація спиртів у присутності мінеральних кислот:



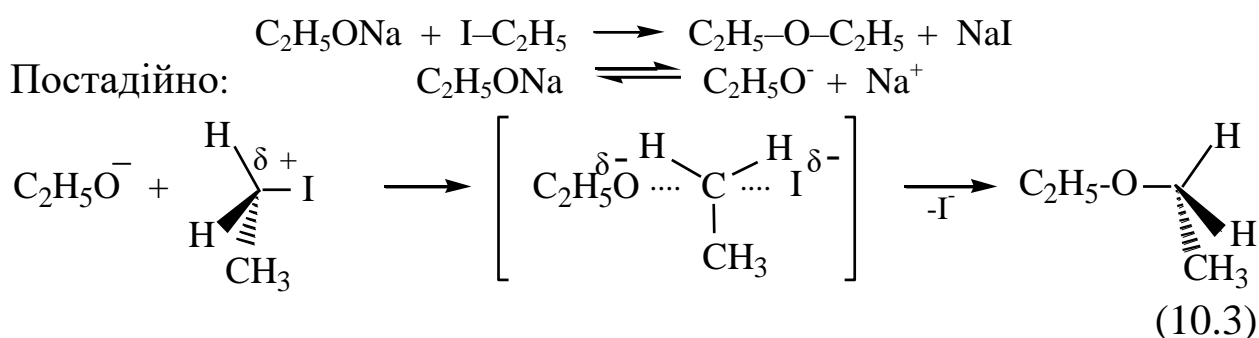
Реакція відбувається за рахунок алкілування (введення алкілу) спирту його протонованим аналогом. Алкілюючий агент утворюється зі спирту під час його взаємодії з кислотою (протонований спирт).

Механізм реакції (S_N1):



2. З галогеналканами за реакцією Вільямсона.

Під час нуклеофільного заміщення галогену алкоксирадикалом утворюються етери за механізмом S_N2:



3. Конденсація ацетилену зі спиртами (див. розділ 7).

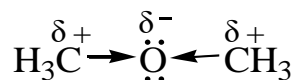
10.1.2 Фізичні властивості

Диметиловий і метилетиловий етери при нормальних умовах – гази, наступні представники – рідини, вищі – тверді речовини. В етерів відсутні водневі зв'язки, тому вони не розчиняються у воді й мають відносно низькі температури кипіння в порівнянні зі спиртами:

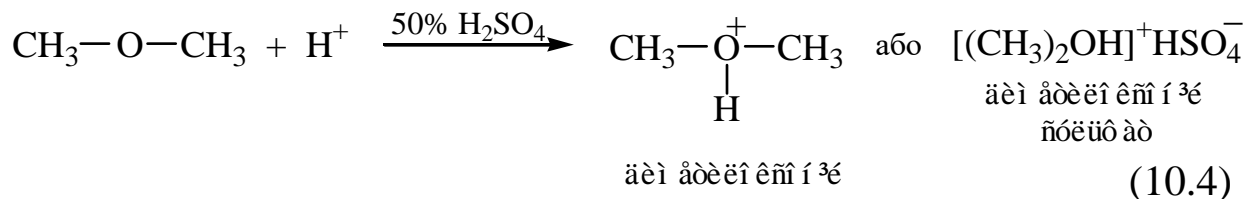


10.1.3 Хімічні властивості

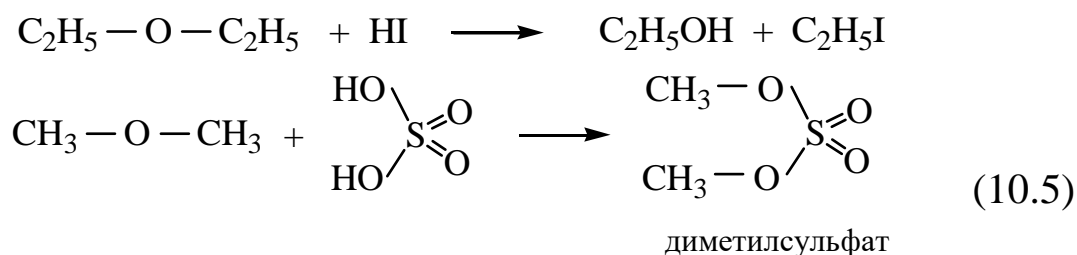
Етери виявляють за рахунок неподілених пар електронів атома кисню сильніші електронодонорні властивості порівняно зі спиртами. Таке збільшення електронодонорності пояснюється електронодонорним характером алкільних груп (+I-ефект). Однак, у цілому, етери є досить інертними сполуками: не гідролізуються, не взаємодіють з PCl₅, розведеними кислотами. Їх відносять до основ Льюїса:



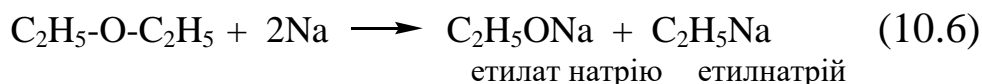
1. Утворення оксонієвих сполук (оксонієвих солей). У присутності сильних кислот утворюються протоновані етери (оксонієві солі або оксонієві катіони):



2. Реакції розщеплення. Розщеплення під дією кислот (ацидоліз). Концентровані кислоти вже за кімнатної температури розщеплюють етери:

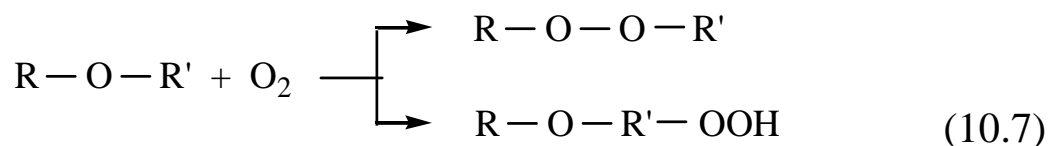


Реакція розщеплення під дією лужних металів. Під дією металічного натрію (**П. Шоригін**) етери здатні під час нагрівання розщеплюватися на алкоголяти та алкілнатрій:



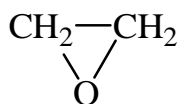
Ще легше взаємодіють з етерами калій і особливо літій.

3. Окиснення етерів. Більшість етерів легко окиснюється киснем повітря на світлі, утворюючи пероксидні сполуки. Це може призводити до вибухів під час детонації (струшування), що складає велику небезпеку в технологічних процесах:

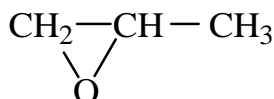


10.2 Циклічні етери (органічні оксиди)

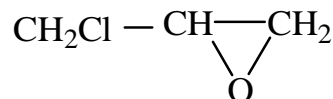
Циклічними етерами називаються сполуки, які містять одну, дві або більше етерних груп і мають циклічну структуру. Циклічні етери з одним атомом кисню поділяються на α -, β -, γ - тощо, залежно від кількості атомів карбону в циклі. α -Оксиди або епоксисполуки мають у своїй структурі епоксидне кільце (епоксигрупу):



оксид етилену (оксиран)

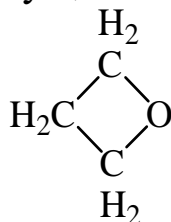


оксид пропілену



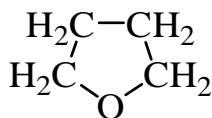
3-хлоро-1,2-епоксипропан

β-Оксиди мають у циклі три атоми карбону:



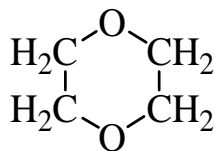
оксетан, оксид триметилену

γ-Оксиди містять у своєму циклі чотири атоми карбону:



оксолан, оксид тетраметилу, тетрагідрофуран

Циклічні етери можуть також мати два етерних оксигени:

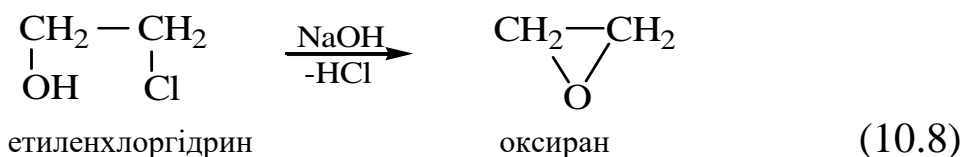


діоксан

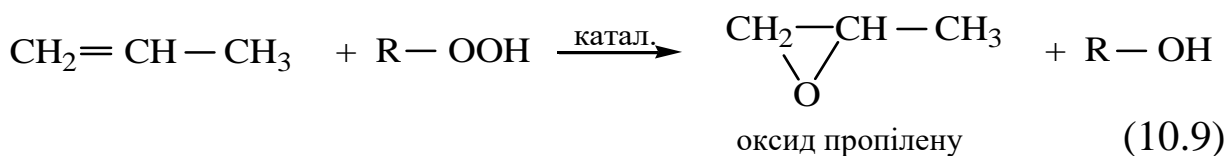
В особливу групу виділені циклічні етери з кількома атомами оксигену, вони називаються краун-естерами. Найбільше практичне значення мають α-оксиди або епоксисполуки.

10.2.1 Методи одержання

Епоксисполуки одержують з етену або пропену двома шляхами: з алкіленхлоргідринів – реакцією дегідрохлорування, причому утворення епоксидів можливе лише за *транс*-розташування атома Cl і OH-групи:

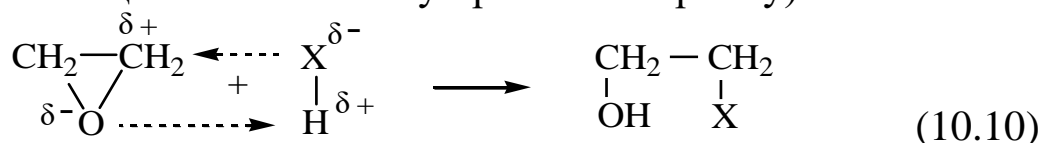


та окисненням алкенів. Окиснення етилену в присутності каталізатора – срібла (розділ 5); окиснення пропілену проводять за допомогою гідропероксидів у присутності каталізатора на основі Мо за реакцією Прилежаєва (розділ 5):



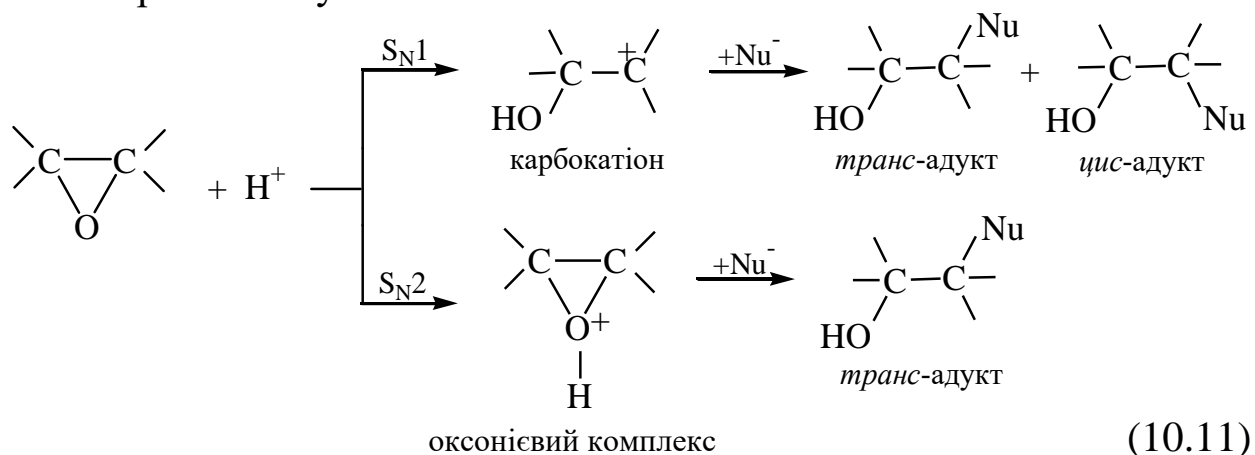
10.2.2 Фізичні й хімічні властивості

Епоксидне кільце має вигляд правильного трикутника з незначно деформованими валентними кутами. Тому відбувається тільки часткове перекривання АО оксигену та sp^3 -орбіталей карбону. Таке угруповання відносно нестійке й полярне. Зв'язок С–О в епоксидному кільці розривається легко й для епоксидів характерні реакції приєднання (розщеплення кільця), які відбуваються за механізмом S_N1 та S_N2 . Атом гідрогену приєднується до оксигену, а нуклеофільна частинка молекули приєднується до атома карбону кільця (ніби заміщає атом оксигену при атомі карбону) за схемою:



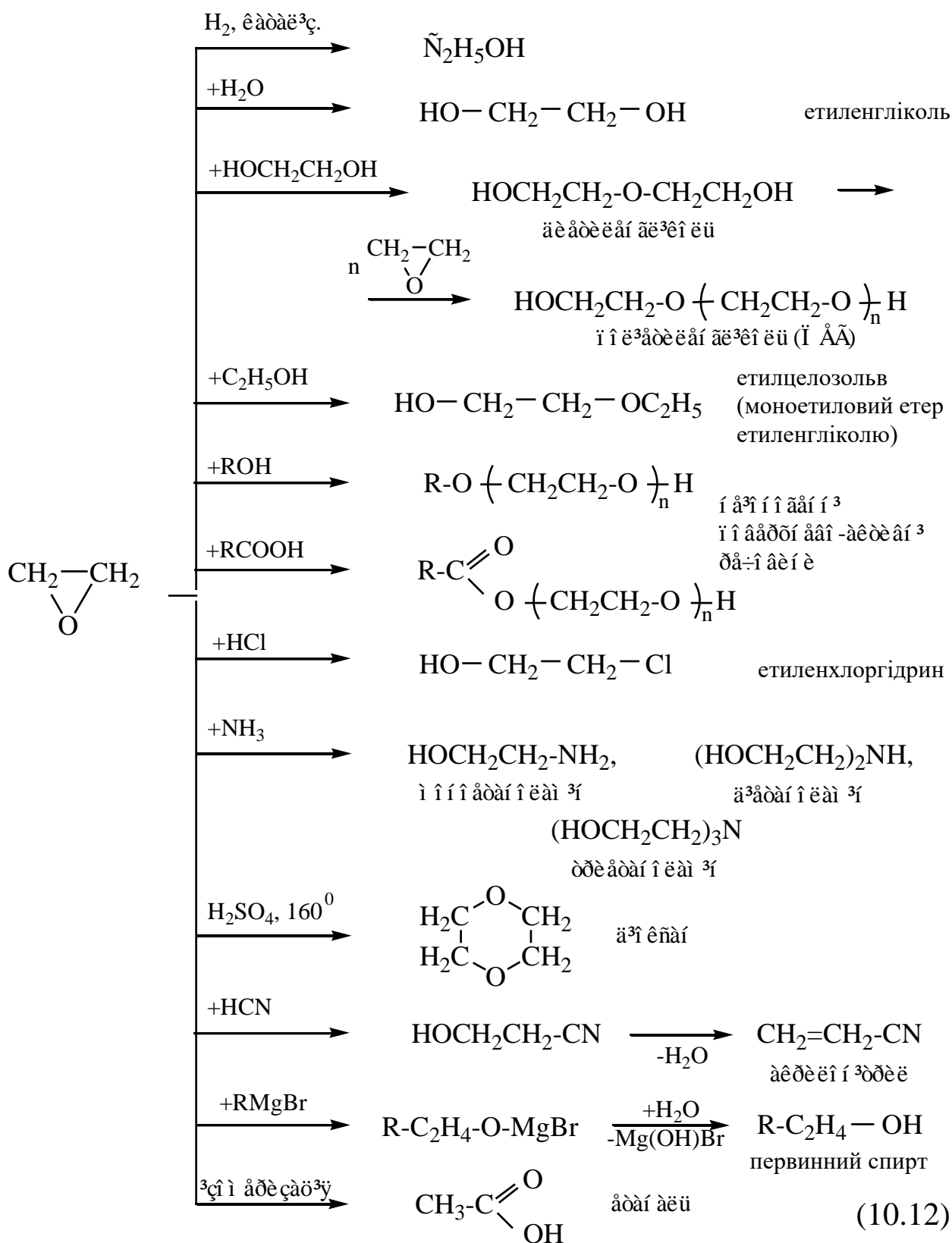
Існують різні закономірності розкриття епоксидного кільця залежно від природи каталізу (кислотний або лужний) та хімічної будови епоксидів. Так, під час кислотного каталізу розщеплення циклу протікає як за S_N1 , так і за S_N2 механізмами, а під час лужного – за S_N2 .

Віднесення реакції до механізму S_N1 ґрунтується на відсутності стереоспецифічності в кінцевих продуктах (утворюється суміш *цис*- і *транс*-продуктів), що вказує на появу стійкого проміжного карбокатиону.



У разі утворення проміжного циклічного оксонієвого катіона місткової будови спостерігається утворення *транс*-продуктів (обернення конфігурації) – механізм S_N2 . Оксид етилену застосовують як напівпродукт промислового органічного синтезу.

10.2.3 Схема промислового використання оксиду етилену

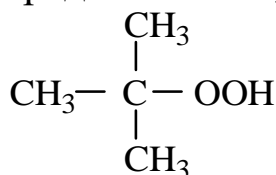
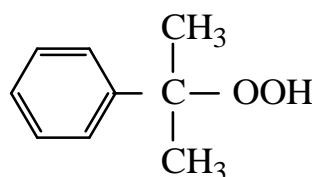


10.3 Органічні пероксиди (перекиси)

Органічними пероксидами називають сполуки, які містять пероксидну групу $[-OO-]$ у молекулі. Їх розглядають як похідні найпростішого пероксиду $H-OO-H$ – пероксиду гідрогену, у якого один чи два атоми гідрогену заміщені на вуглеводневі чи інші залишки.

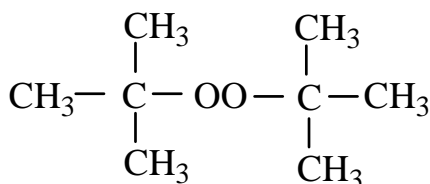
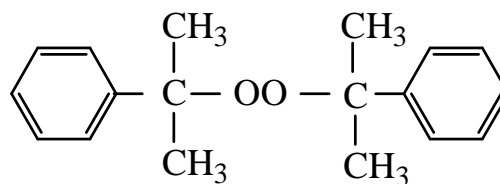
Пероксиди можна класифікувати за кількома типами.

Гідропероксиди – загальна формула $R-OO-H$, де R – різні вуглеводневі радикали: CH_3-CH_2-OOH – гідропероксид етилу:

гідропероксид *трет*-бутилугідропероксид кумолу
(ізопропілбензену).

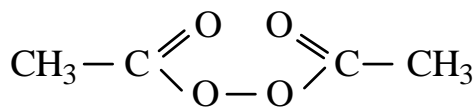
Пероксиди – загальна формула $R-OO-R'$, де R і R' – однакові або різні, насичені чи ненасичені, лінійні або циклічні вуглеводневі радикали:

$CH_3-OO-CH_3$ – диметилпероксид

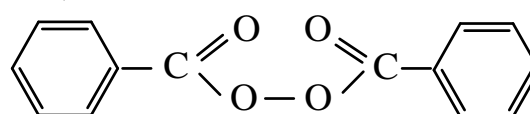
ди-*трет*-бутилпероксид

дикумілпероксид

Ацилпероксиди (пероксиди ацилів) містять $(-OO-)$ групу, а також зв'язаний залишок кислоти – ацил:

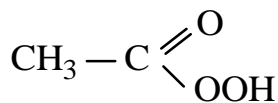


пероксид ацетилу (діацетилпероксид)

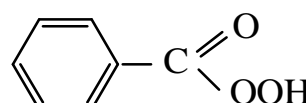


пероксид бензоїлу (добензоїлпероксид)

Пероксиациди (гідропероксициди кислот, надкислоти) мають загальну формулу $R-C(=O)-OOH$. Наприклад:

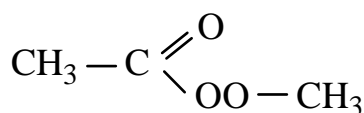
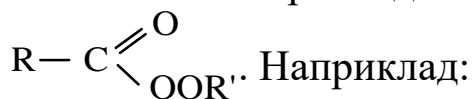


пероксиоцтова кислота

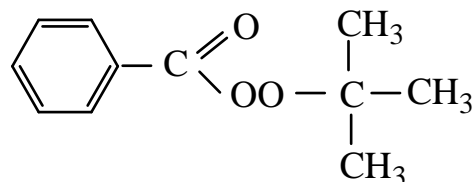


пероксибензойна кислота

Пероксиестери (пероксидні естери) – сполуки, що складаються із залишків кислот (ацилів) та алкільних груп, з'єднаних між собою пероксидними групами ($-\text{OO}-$) загальної формули:

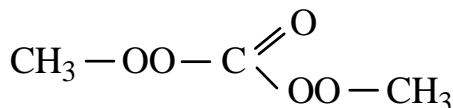
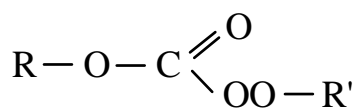


метилпероксиацетат



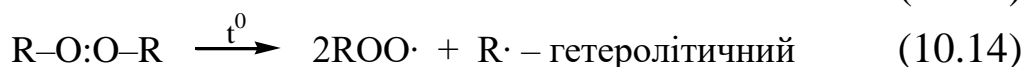
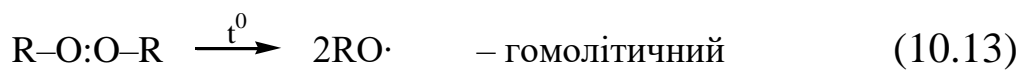
трет-бутилпероксибензоат

Пероксикарбонати – пероксиди, похідні карбонатної кислоти типу:

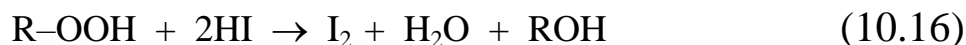


диметилпероксикарбонат

Загальною рисою органічних пероксидів є гомолітичний розпад на вільні радикали під час нагрівання:



Тому їх застосовують для ініціювання реакцій полімеризації, вулканізації каучуків, затвердження ненасичених смол тощо. Органічні пероксиди є проміжними продуктами під час окиснення вуглеводнів різної структури, мають нестійкий характер і в більшості випадків небезпечні у використанні (вибухають від удару або нагрівання). Вони є сильними окисниками й можуть виділяти йод з підкислених розчинів йодидів лужних металів. Цю реакцію широко використовують для аналітичного визначення пероксидів:



РОЗДІЛ 11. СУЛЬФУРОВМІСНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

Сульфур є аналогом кисню й утворює з карбоном подібні сполуки. Відомо, що сульфур відрізняється від кисню меншою електронегативністю і більшою здатністю до змінної валентності внаслідок участі $3d$ -атомних орбіталей в утворенні хімічного зв'язку. До органічних сполук, що мають зв'язок C-S, належать тіоли R-SH, сульфідів R-S-R, сульфокислот R-SO₂-OH та їх похідні. Відомі також сульфуровмісні сполуки з подвійним зв'язком C=S (тіокарбонільні сполуки, тіокислоти). Але тіокарбонільні сполуки з π -зв'язком нестійкі, характеризуються високою реакційною здатністю внаслідок недостатньо ефективної взаємодії (перекривання) $2p$ -атомних орбіталей карбону й $3p$ -атомних орбіталей сульфуру.

11.1 Тіоспирти-тіоли

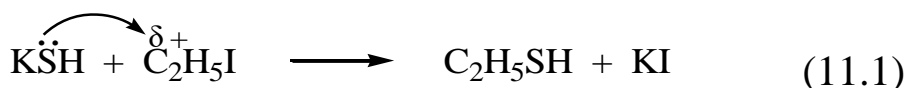
Тіолами називаються сполуки загальної формули R-SH (аналоги спиртів). Їх розглядають як похідні гідрогенсульфіду H₂S, у якому один атом гідрогену замінений вуглеводневим залишком. Назви функціонального класу “тіоспирти” і “меркаптани” не рекомендують для вживання.

За номенклатурою IUPAC назву тіолів утворюють, додаючи суфікс *-тіол* до назви алкану в разі, якщо -SH – головна група. Якщо SH-група не головна, застосовують префікс *меркапто-*. Наприклад, CH₃-CH₂-SH – етантіол, а HS-CH₂-COOH – меркаптооцтова або меркаптоетанова кислота. За раціональною номенклатурою тіоли називаються меркаптанами:

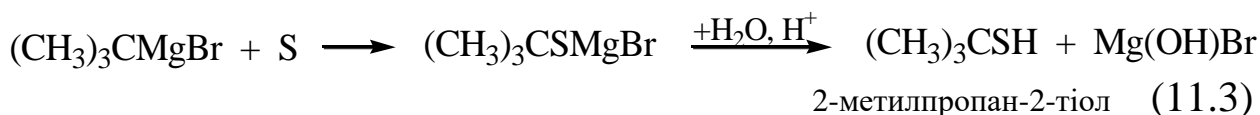
CH ₃ -SH	метантіол (метилмеркаптан)
CH ₃ CH ₂ -SH	етантіол (етилмеркаптан)
CH ₃ -CH ₂ -CH-CH ₂ -SH CH ₃	2-метилбутантіол
HS-CH ₂ -CH ₂ -SH	1,2-етандитіол

11.1.1 Методи одержання

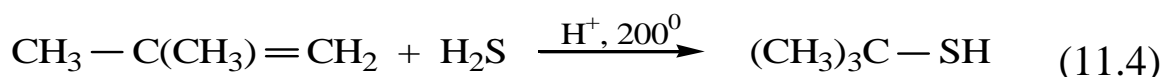
Тіоли синтезують реакцією алкілювання гідрогенсульфіду та його кислих солей за допомогою галогеналкілів або спиртів. Реакція проходить за механізмом S_N2:



Для синтезу третинних тіолів, які отримати за допомогою галогеналкілів неможливо, застосовують реактиви Гриньяра:



Крім того, аналогічно до спиртів, третинні тіоли одержують за допомогою приєднання гідрогенсульфіду до відповідних алкенів у присутності кислот для реакцій у рідкій фазі або Al_2O_3 – для газової:



11.1.2 Фізичні та хімічні властивості

Метантіол – газ, а його найближчі гомологи – рідини, вищі представники тіолів – тверді речовини, усі з неприємним запахом. Зв'язок S-H менш полярний, ніж O-H, тому водневі зв'язки для них слабкіші, порівняно зі спиртами. Тіли погано розчиняються у воді, добре – в органічних розчинниках.

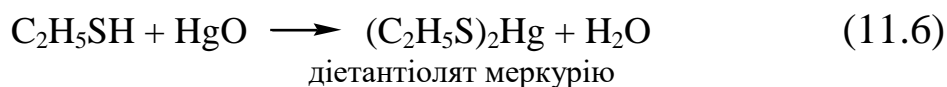
Електронна система атома сульфуру рухливіша, ніж оксигену. Крім того, електронодонорні (нуклеофільні) властивості сульфуру вищі, ніж оксигену, унаслідок зростання атомного радіуса й віддалення електронів від ядра. Тому реакційна здатність тіолів визначається іонізацією S-H-зв'язку та нуклеофільними властивостями атома сульфуру.

1. Кислотність тіолів. Кислотність тіолів (S-H-кислот) на 4–5 порядків вища, ніж алканолів. Так, pK_a для $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ складає 10,6, а для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 15,8. Підвищення кислотності тіолів, незважаючи на зменшення полярності зв'язку S-H, найімовірніше пов'язано зі зростаючою стійкістю тіолят-іона RS^- , у якому делокалізація заряду відбувається за допомогою вакантних d -АО сульфуру.

З лугами тіоли, на відміну від спиртів, утворюють солі – тіоляти (меркаптиди):

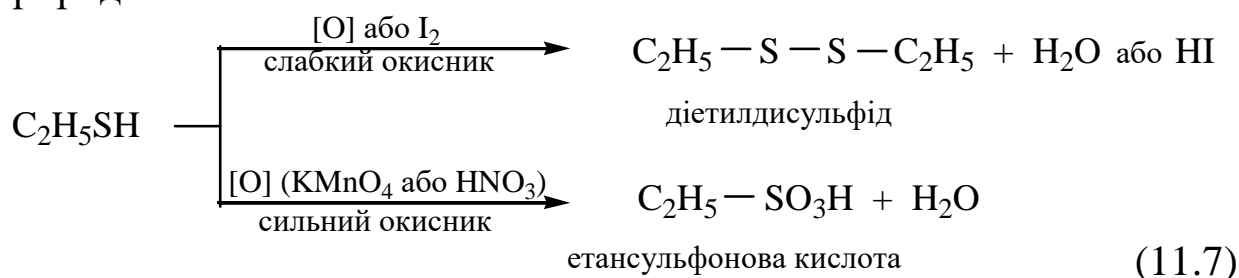


Найбільш характерні реакції – взаємодія зі сполуками меркурію (звідси походить їх назва “меркаптани” – від лат. – той, що зв’язує меркурій):



Тіоляти плюмбуму(II) і меркурію(II) малорозчинні у воді сполуки, які побудовані за рахунок ковалентних зв’язків.

2. Окиснення тіолів. На відміну від спиртів тіоли легко окиснюються до діалкілдисульфідів або сульфокислот залежно від природи окисника:

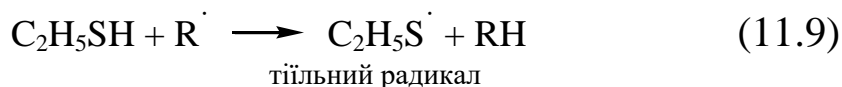


3. Естерифікація тіолів. Аналогічно до спиртів тіоли ацилюються ацилгалогенідами й карбоновими кислотами та їх ангідридами:



S-етилацеттіоат

4. Алкілювання тіолів. Тіоли здатні легко відщеплювати атом гідрогену під дією активного радикала (передача ланцюга) з утворенням малоактивного алкілсульфенільного (тіільного) радикала:

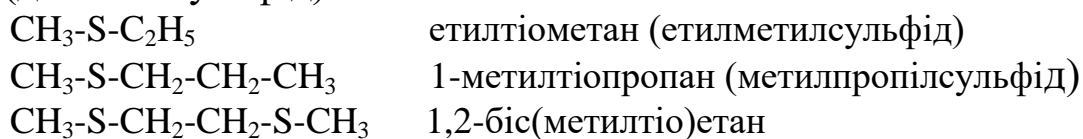


На цьому принципі ґрунтується застосування тіолів (додецилтіолу $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$) для регулювання молекулярних мас синтетичних каучуків та інших полімерів. Під час передачі ланцюга утворюється малоактивний тіільний радикал RS^\cdot , і процес зростання полімерного ланцюга (полімеризації) припиняється.

Крім того, тіоли додають до природного газу як одоранти з метою виявлення витoku газу в газопровідних мережах.

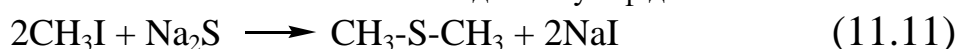
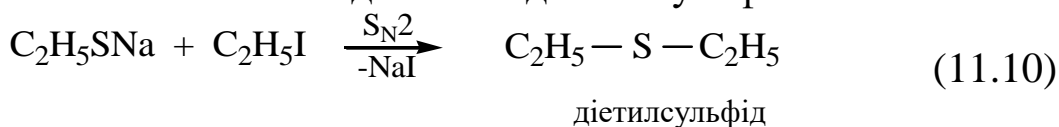
11.2 Тіоетери – органічні сульфіді

Сульфідами називаються похідні H_2S , у яких обидва атоми гідрогену заміщені вуглеводневими залишками (аналоги оксигеновмісних етерів). За номенклатурою заміщення IUPAC їх називають подібно до етерів, використовуючи замість “алкокси” префікс *алкілтіо-*, у радикально-функціональній замість слова “етер” використовують слово “сульфід”. За раціональною номенклатурою до назви алкілів додається закінчення *–сульфід*: $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ – метилтіометан (диметилсульфід)

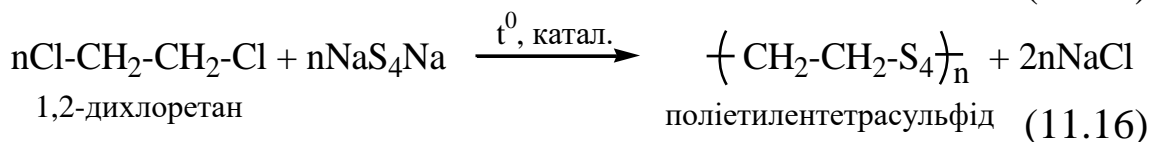
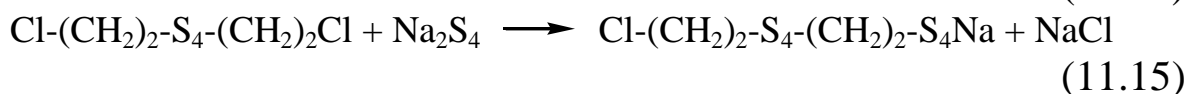
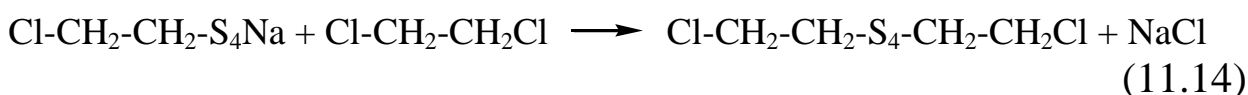


11.2.1 Методи одержання

Сульфіді синтезують під час алкілювання тіолятів і сульфідів лужних металів алкілгалогенідами або діалкілсульфатами:



При взаємодії 1,2-дихлоретану й сульфідів натрію відбуваються реакції, що забезпечують утворення полісульфідів або поліетерів типу поліетиленполісульфідів:

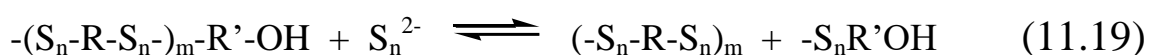
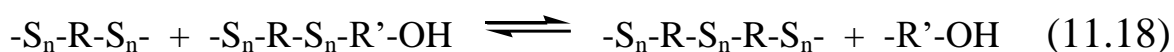


Характерна відмінність цього процесу від класичних реакцій поліконденсації полягає в тому, що полімери з високою молекулярною масою ($2\text{-}5 \cdot 10^5$) одержуються тільки під час застосування надлишку полісульфіду натрію. Надлишок неорганічного полісульфіду забезпечує одержання макромолекули з кінцевими групами $\text{-S}_n\text{Na}$,

взаємодія яких між собою приводить до зростання молекулярної маси полімеру:



Завдяки реакціям міжланцюгового обміну, що протікають в умовах процесу поліконденсації за механізмом нуклеофільного заміщення між полісульфідними зв'язками різних полімерних молекул з кінцевими $-SH$ - групами, а також з неорганічним полісульфідом, зі сфери реакції видаляються полімерні фрагменти з гідроксильними кінцевими групами: останні є інгібіторами росту ланцюга й можуть утворюватися в результаті побічної реакції – гідролізу галогенних кінцевих груп органічного мономера лужним полісульфідом або гідроксидом натрію, що міститься в сульфідовмісних лугах:



Сукупність реакцій (11.18) і (11.19) забезпечує одержання поліетиленполісульфідного полімеру з високою молекулярною масою в процесі поліконденсації під час застосування надлишку полісульфіду натрію.

Реакційна здатність три- і тетрасульфідних зв'язків у тисячу разів вища, ніж дисульфідного зв'язку, а енергія дисоціації, відповідно, у 2 рази менша. Зв'язки в полісульфіді нерівноцінні, тому що міжатомна відстань центрального зв'язку відрізняється від відповідної довжини в крайніх зв'язках.

Під час реакції відбувається поліконденсація 1,2-дихлоретану з моноссульфідом натрію, що присутній у розчині:



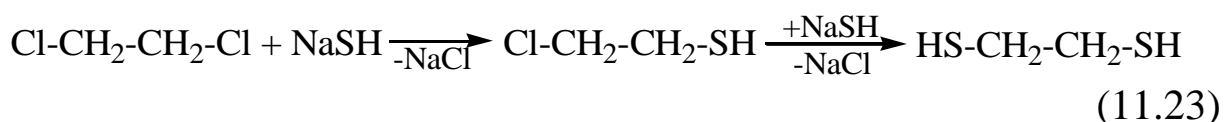
Проймає також значна кількість побічних реакцій: утворення тіоестерів:

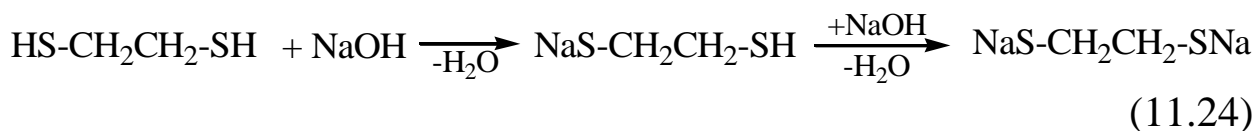


гідроліз сульфідну натрію:



утворення хлортіолів, дитіолів і їх натрієвих солей (11.24):

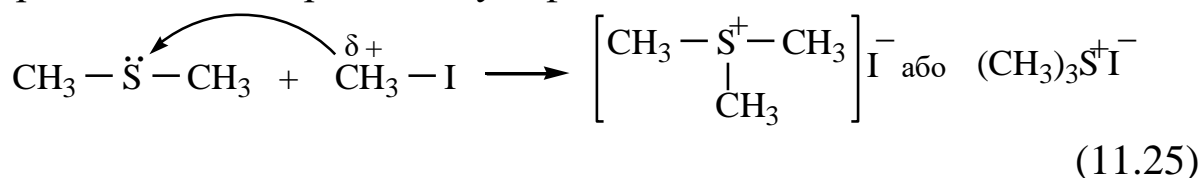




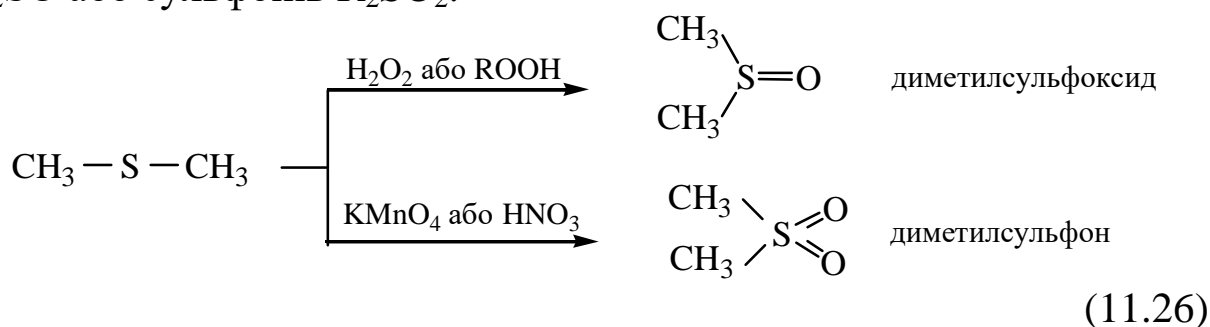
11.2.2 Фізичні та хімічні властивості

Температура кипіння сульфідів вища, ніж оксидів. Вони нерозчинні у воді й проявляють сильні електронодонорні (нуклеофільні) властивості, але слабкі основні й з кислотами практично не реагують, тобто сили основності та нуклеофільності не збігаються. При цьому атом сульфуру виявляє малу спорідненість до протона, але значну – до атомів з високою поляризованістю. Цю відмінність пов'язують з різним впливом поляризованості зовнішніх електронних оболонок на характер їх взаємодії з протоном або електрофілом, частинками, які суттєво відрізняються розмірами.

1. Утворення сульфонієвих (тіонієвих) солей. Сульфонієві солі легко добути під час взаємодії сульфиду з алкілгалогенідом і вони, на відміну від аналогічних оксонієвих сполук, стабільніші, наприклад, йодид триметилсульфонію:



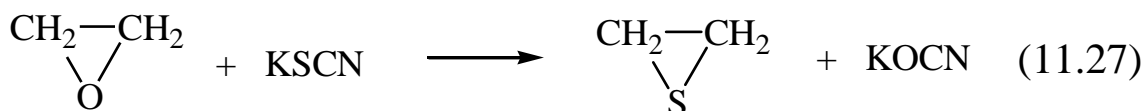
2. Окиснення сульфідів. Залежно від природи окисника й умов процесу окиснення сульфідів відбуваються до сульфоксидів R_2SO або сульфонів R_2SO_2 :



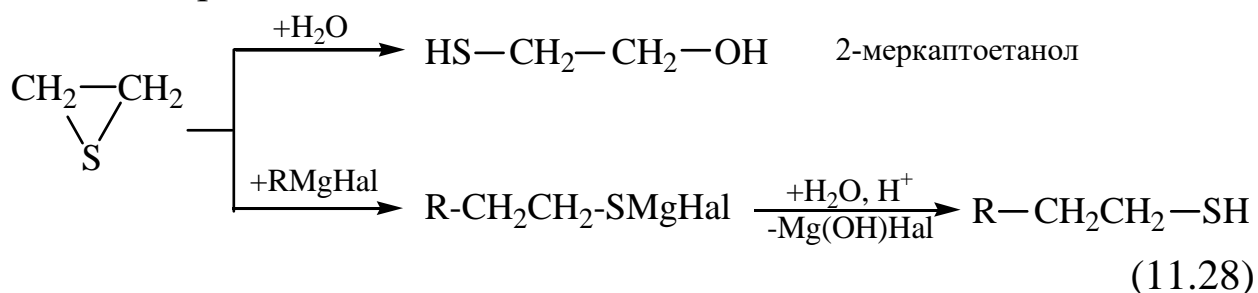
Сульфони стабільніші, ніж сульфоксиди. Останні відносно легко окиснюються до сульфонів і відновлюються до сульфідів. Диметилсульфоксид застосовується як сильний полярний апротонний розчинник, що розчиняє навіть деякі неорганічні сполуки завдяки сольватації іонів.

11.3 Епісульфіди

Епісульфіди, або циклічні сульфіди (аналоги органічних оксидів), проявляють високу реакційну здатність, що дозволяє розширити можливості синтезу сірковмісних сполук. Найпростіший представник таких сполук етиленсульфід одержують з оксиду етилену й тіоціанату калію:



Під час розщеплення епісульфідного циклу в реакціях заміщення за нуклеофільним механізмом утворюються різноманітні похідні тіолів, наприклад:



11.4. Сульфокислоти

Сульфоновими кислотами називають похідні алканів, у яких атом гідрогену заміщений залишком сульфатної кислоти – сульфо-групою $-\text{SO}_3\text{H}$ ($-\text{SO}_2\text{OH}$). За номенклатурою IUPAC їх називають за алканом із закінченням *–сульфонова кислота* або *–сульфо кислота*:
 $\text{CH}_3-\text{SO}_2\text{OH}$ – метансульфонова кислота (метансульфо кислота);
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{OH}$ – етансульфонова кислота (етансульфо кислота).

Сульфокислоти, подібно до карбонових, утворюють такі основні похідні:

$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{Cl}$ – хлорангідрид метансульфо кислоти (метансульфоніл-хлорид);

$\text{CH}_3-\text{SO}_2\text{ONa}$ – натрієва сіль метансульфо кислоти (метансульфат натрію);

$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$ – етиловий естер метансульфо кислоти (етилметан-сульфонат);

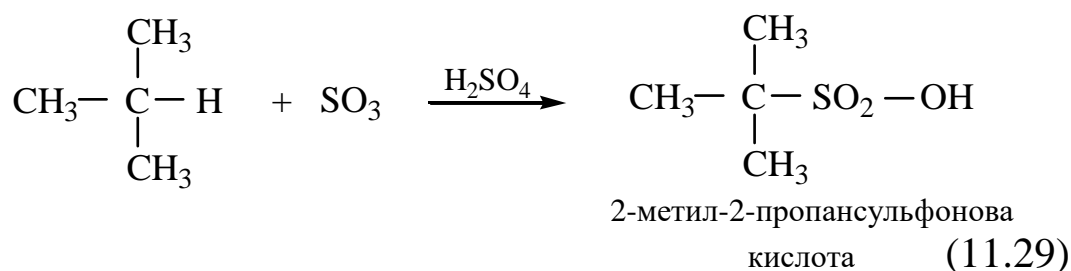
$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ – амід метансульфо кислоти (метансульфонамід).

11.4.1 Методи одержання

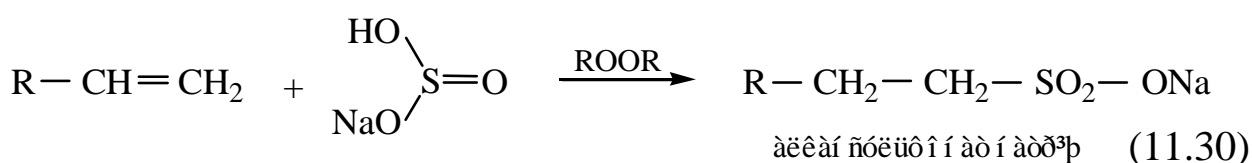
1. Сульфохлорування, сульфоокиснення алканів (розділ 4).

2. Окиснення тіолів (розділ 10.2).

3. Сульфування сульфатною кислотою (олеумом). Прямая дія сульфатної кислоти або олеуму на алкани лінійної будови при нагріванні супроводжується, поряд із сульфуванням, окисненням вуглеводного ланцюга. Тільки алкани з розгалуженою будовою здатні дещо сульфуватися прямою дією олеуму при нагріванні:



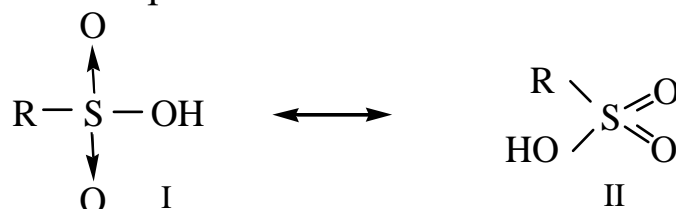
4. Приєднання гідросульфідів до алкенів. У присутності пероксидних сполук приєднання гідросульфідів до алкенів відбувається всупереч правилу Марковникова:



11.4.2 Фізичні й хімічні властивості

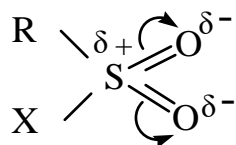
Алкансульфоокислоти – зазвичай гігроскопічні кристалічні речовини, які розчиняються у воді. Як кислоти за силою наближаються до сульфатної і значно переважають карбонові кислоти. У водних розчинах вони повністю іонізовані.

Сульфогрупа, згідно з октетною теорією, містить два ковалентних і два семиполярних зв'язки й позначається структурою I:

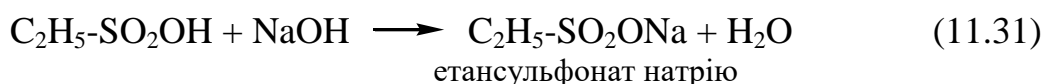


Застосовується також структура II, оскільки для атома сульфуру існують вільні 3d-орбіталі, на яких можуть розміщуватися додаткові електрони інших атомів, наприклад кисню. При цьому

утворюються зв'язки на зразок π -зв'язку з відповідною полярністю $\delta^+S=O^{\delta-}$:

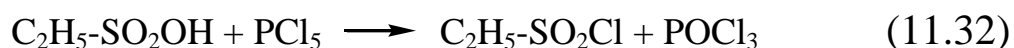


1. Утворення солей сульфокислот (сульфонатів). Сульфо-кислоти з лужними й лужноземельними металами, їх оксидами та гідроксидами утворюють солі:



Сульфонати вуглеводневих фракцій C_{14} - C_{18} застосовують як поверхнево-активні речовини у вигляді мила, емульгаторів, миючих засобів.

2. Утворення сульфонілхлоридів. Сульфонілхлорид можна отримати шляхом сульфохлорування алканів чи дією на сульфо-кислоту три- або пентахлоридів фосфору:



Сульфонілхлориди проявляють високу реакційну здатність аналогічно з хлорангідрідами карбонових кислот. Тому їх широко використовують в органічному синтезі для одержання сульфонамідів, естерів сульфокислот (сульфонатів) тощо. При цьому сульфонілхлориди виявляють електрофільні властивості.

3. Утворення сульфонамідів. При взаємодії з амоніаком або амінами одержують сульфонаміди або їх похідні:



Аміди сульфокислот C_{14} - C_{18} застосовують як високоякісні миючі засоби.

4. Утворення естерів сульфокислот. Під час дії на сульфо-нілхлориди спиртів або алкоголятів отримують алкільні естери сульфокислот (сульфонати):

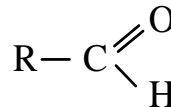


Такі сульфонати використовують в органічному синтезі як сильні електрофільні реагенти та ПАР.

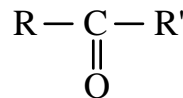
РОЗДІЛ 12. АЛЬДЕГІДИ Й КЕТОНИ

Альдегідами й кетонами називаються похідні вуглеводнів, які містять одну або більше карбонільних груп C=O (оксогруп).

Сполуки, у яких карбонільна група зв'язана з одним вуглеводневим залишком і воднем, називаються *альдегідами*



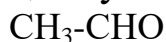
Якщо карбонільна група зв'язана з двома вуглеводневими залишками, то такі оксосполуки називаються *кетонами*



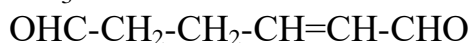
У цьому випадку групу C=O називають *кетогрупою*.

Альдегіди та кетони аліфатичного ряду бувають *насиченими* й *ненасиченими*.

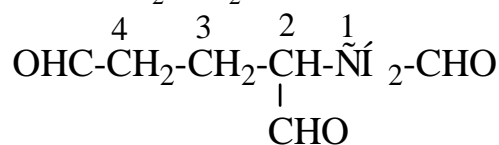
За номенклатурою IUPAC назви альдегідів утворюють за допомогою суфіксів *-аль* або *-карбальдегід*; кетони – з додаванням суфікса *-он*. Якщо в молекулі присутня група, яка має переваги перед карбонільною групою, для утворення назви альдегіду використовують префікс *форміл-*, кетону – префікс *оксо-*. Нумерація ланцюга альдегідів починається з карбону оксогрупи, а кетонів – з кінця ланцюга, до якого найближче розташована карбонільна група. При цьому положення оксогрупи вказуються цифрою. Наприклад:



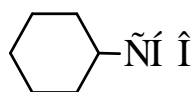
етаналь



2-гексендіаль



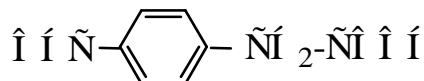
1,2,4-а́оòàí òðèèàðáàèüäââ³à



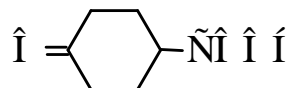
öèèèî äâèñàí èàðáàèüäââ³à



4-пентен-2-он



4-ôî ðì ³èô áí ³èî öòî ââ èèñèî òà



4-î êñî -1-öèèèî äâèñàí èàðááí îî ââ èèñèî òà

За тривіальною номенклатурою альдегіди називають за відповідними кислотами, у які вони перетворюються під час окиснення (табл. 12.1) з додаванням у кінці слова “альдегід”. Кетони, за раціональною (радикально-функціональною) номенклатурою, позна-

чаються як вуглеводневі залишки, перераховані в алфавітному порядку, із закінченням – кетон. (табл. 12.1). Їх ізомерія залежить від положення карбонільної групи й будови вуглеводневого ланцюга.

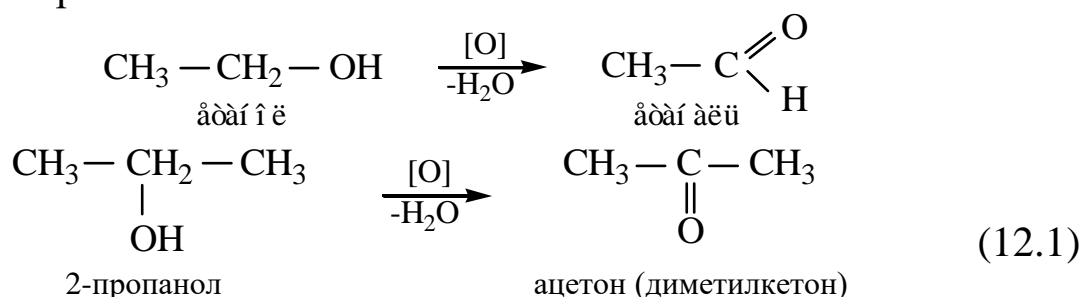
Таблиця 12.1

Найменування альдегідів та кетонів

$\text{H}-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$	Метаналь	Мурашиний альдегід (формальдегід)
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$	Етаналь	Оцтовий альдегід (ацетальдегід)
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$	Пропаналь	Пропіоновий альдегід
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$	Бутаналь	Масляний альдегід (бутиральдегід)
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$	2-Метилпропаналь	Ізомасляний альдегід (ізобутиральдегід)
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$	Пентаналь	Валер'яновий альдегід
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$	2-Пропеналь	Акриловий альдегід (акролеїн)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$	2-Бутеналь	Кротоновий альдегід
$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	Пропанон	Диметилкетон (ацетон)
$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}_2\text{H}_5$	Бутанон	Етилметилкетон
$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}_3\text{H}_7$	2-Пентанон	Метилпропілкетон
$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	3-Бутен-2-он	Вінілметилкетон
$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	4-Пентин-2-он	Метилпропаргілкетон

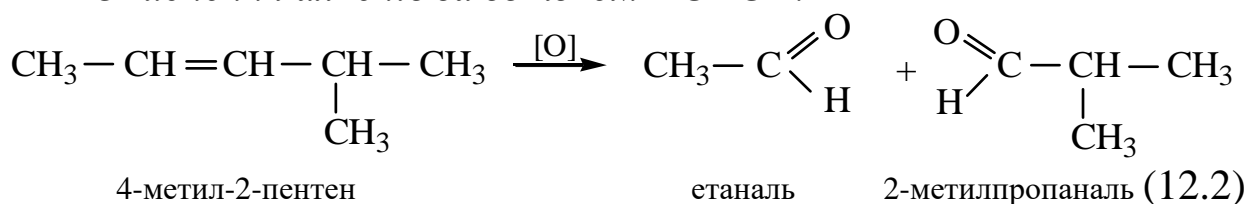
12.1 Методи одержання

1. За допомогою окиснення. Окиснення або каталітичне дегідрування спиртів. Як окисник використовують кисень повітря в присутності Cu. При цьому із первинних спиртів отримують альдегіди, з вторинних – кетони:

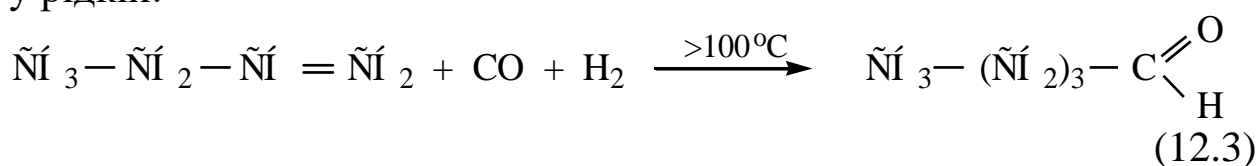


Дегідрування спиртів пояснює назву “альдегід”. Альдегід – це продукт дегідрування спирту (від лат. *Alcohol dehydrogenatus* – спирт, від якого “відняли” гідроген). Як каталізатори використовують Cu, Ag, Ni, Co, Pt, Pd. Окиснення можна проводити KMnO₄, хромовою сумішшю (суміш K₂Cr₂O₇ з концентрованою H₂SO₄).

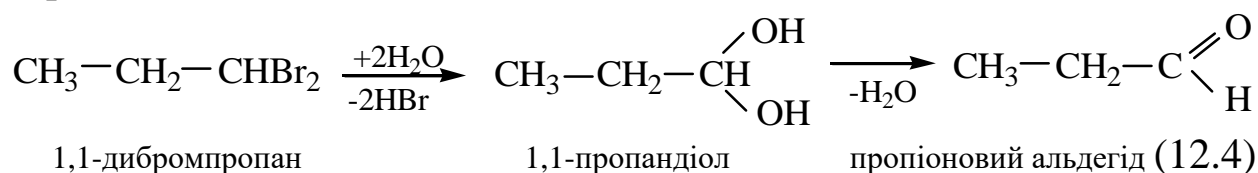
Окиснення алкенів за зв'язком $>\text{C}=\text{C}<$:



2. Оксосинтез (гідроформілування алкенів). Реакцію з етиленом і пропіленом проводять у газовій фазі, а з алкенами C₄-C₂₀ – у рідкій:

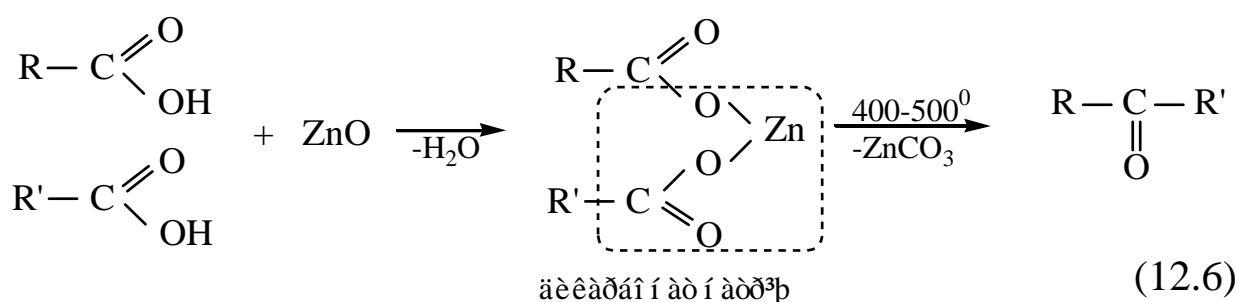


3. Гідроліз гемінальних галогенопохідних. У разі знаходження галогенів на кінці ланцюга утворюються альдегіди, а в середині – кетони.

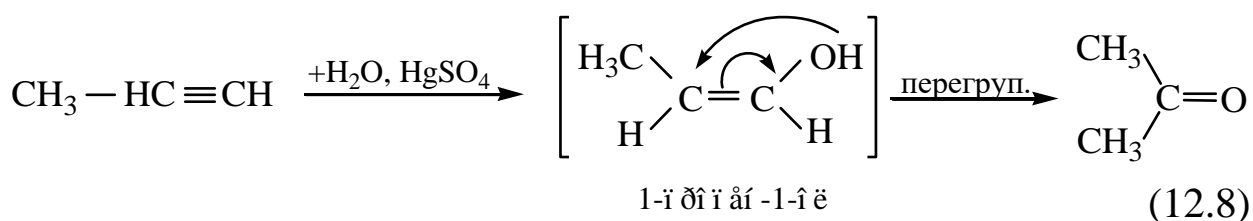
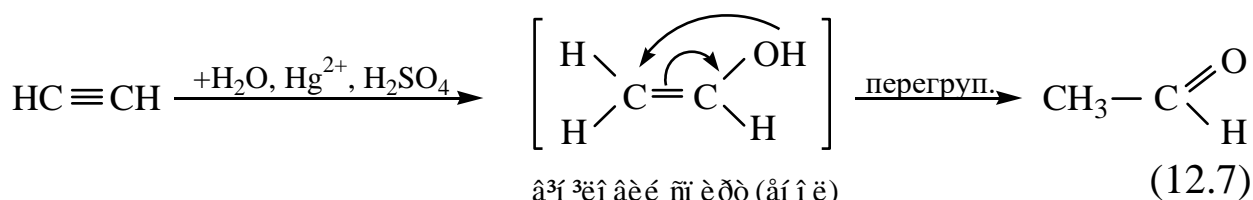




4. Піроліз карбонових кислот. Під час пропускання суміші карбонових кислот над каталізатором (MgO, ZnO та інші) утворюються солі кислот, які за високих температур розкладаються на відповідні карбонові сполуки та карбонати. Кислоти можуть бути однакові або різні. Якщо одна з кислот мурашина, утворюються альдегіди. У всіх інших випадках – кетони:



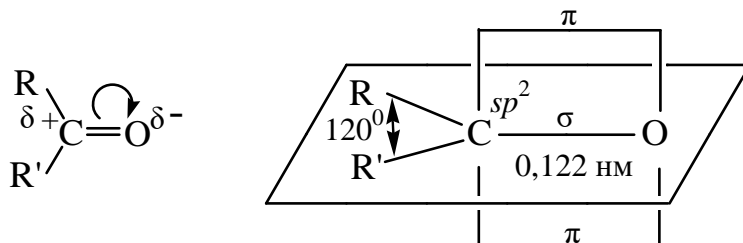
5. Гідратація ацетилену та його гомологів. За реакцією Кучерова з ацетилену утворюється оцтовий альдегід, зі всіх інших алкінів – кетони:



12.2 Фізичні властивості

Метаналь – газ, наступні його гомологи – це безбарвні рідини, вищі представники – тверді речовини. Насичені альдегіди й кетони відзначаються різким запахом. Температури кипіння їх нижчі, ніж у спиртів, тому що для альдегідів і кетонів водневий зв'язок не характерний. Кетони киплять за більш високих температур, ніж альдегіди.

Унаслідок значної відмінності в електронегативності атомів карбону та кисню карбонільна група має високу полярність і чималу здатність до поляризації. Отже, атоми карбону й кисню містять значні ефективні заряди, які збільшуються під дією зовнішніх факторів (наприклад, реагентів). Такі властивості карбонільної групи пояснюються її електронною будовою. Карбон карбонільної групи проявляє електрофільні властивості, а кисень – нуклеофільні:



Завдяки цьому, атом карбону карбонільної групи може реагувати з нуклеофільними реагентами, а атом кисню – з електрофільними. Замісники, які здатні збільшувати позитивний заряд на атомі карбону карбонільної групи (електроноакцептори), сильно збільшують реакційну здатність альдегідів і кетонів. Зворотний ефект спостерігається для електронодонорних замісників.

Енергія зв'язку C=O дорівнює 798 кДж/моль (для порівняння $E_{C=C}$ становить 602 кДж/моль).

12.3 Хімічні властивості

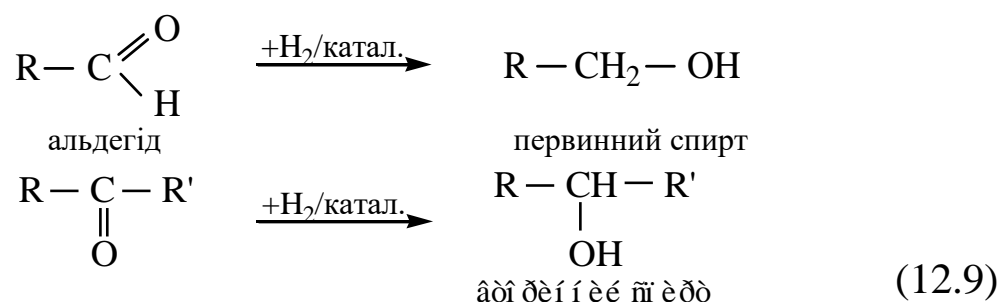
Головними видами хімічних реакцій альдегідів і кетонів є реакції:

- 1) приєднання за карбонільною групою;
- 2) заміщення;
- 3) окиснення;
- 4) полімеризації і поліконденсації.

12.3.1 Реакції приєднання

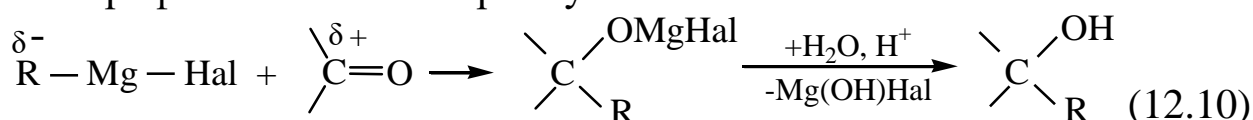
Під час взаємодії з полярними реагентами π -зв'язок карбонільної групи розривається і проходить приєднання до атомів карбону й кисню.

1. Приєднання водню (гідрування). Під час відновлення альдегіди утворюють первинні спирти, а кетони – вторинні:



Як відновник використовують також літійалюміній гідрид LiAlH_4 або літійборгідрид LiBH_4 (реакція з перенесенням гідрид-ного іона).

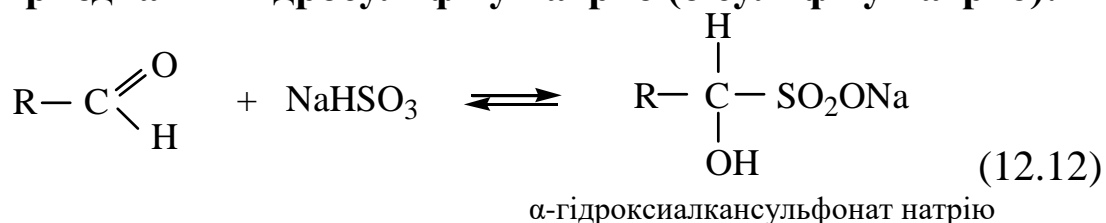
2. Приєднання реактиву Грин'єра. Указані реакції розглядалися під час отримання спиртів (розділ 9). Алкільна частина реактиву Грин'єра (R) є нуклеофілом, який легко приєднується до електрофільного атома карбону:



3. Приєднання ціанідної кислоти HCN:

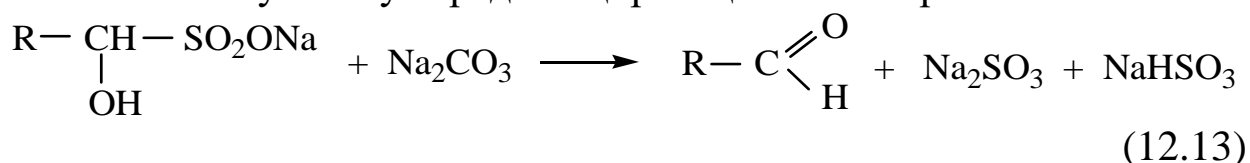


4. Приєднання гідросульфїту натрію (бісульфїту натрію):



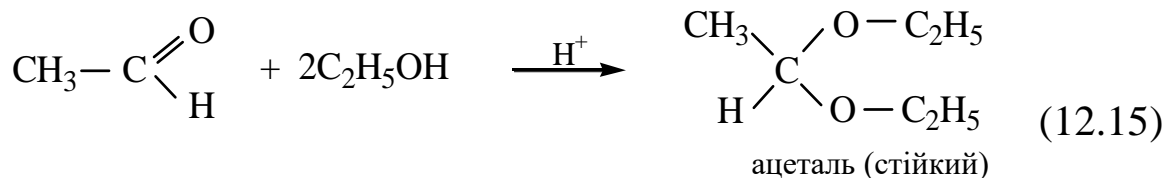
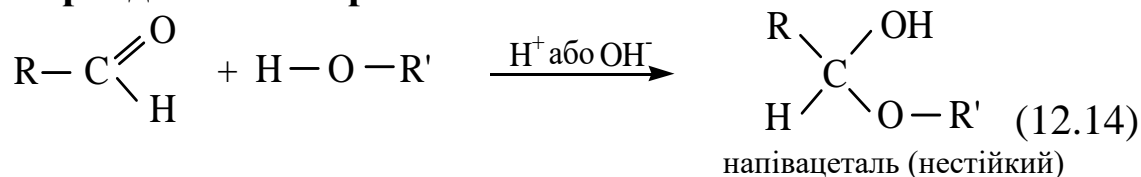
Похідні являють собою кристалічні речовини. Завдяки легкості кристалізації, ця реакція використовується для кількісного визначення альдегідів та для очищення альдегідів і кетонів.

У слаболужному середовищі реакція стає зворотною:

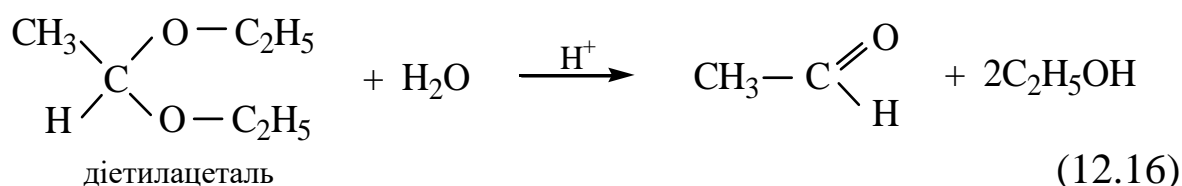


Кетони вступають легко в зазначену реакцію лише у випадку метилкетонів (CH_3COR).

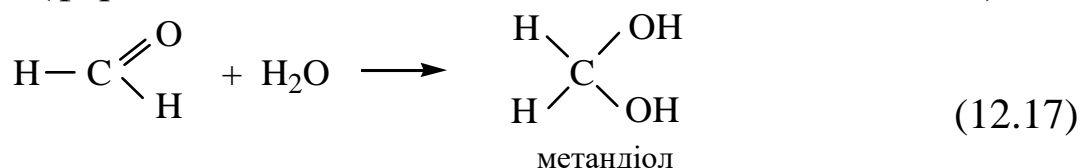
5. Приєднання спиртів:



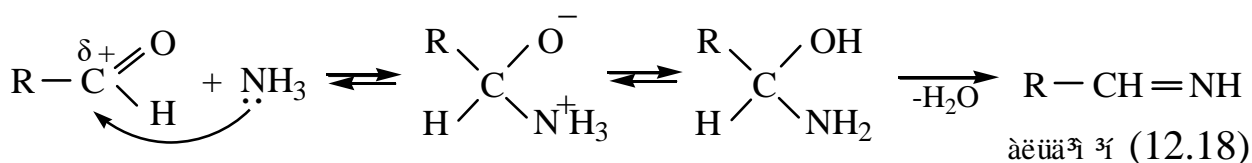
Ацеталі під час нагрівання з розбавленими кислотами піддаються гідролізу:



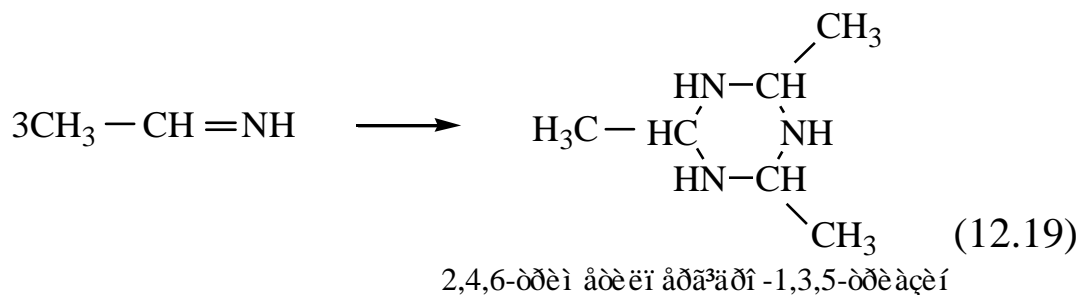
6. Приєднання води. Вода, як і спирти, є слабким нуклеофілом. Тому вона реагує тільки з дуже активними карбонільними сполуками (формальдегід, галогенозаміщені альдегіди і кетони):



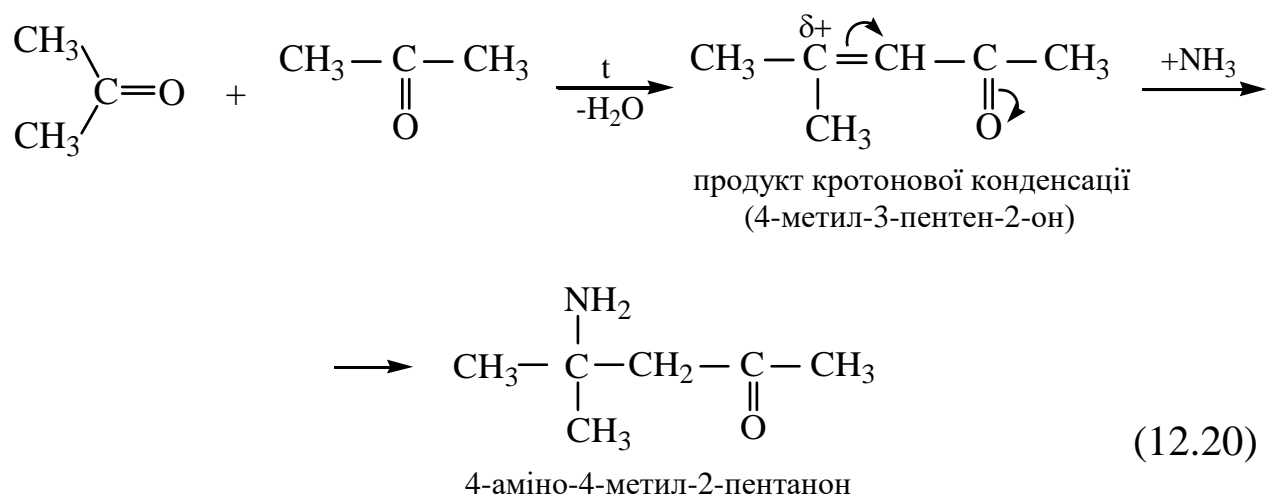
8. Приєднання амоніаку. Взаємодія альдегідів з амоніаком дозволяє відрізнити їх від кетонів, оскільки останні з амоніаком не реагують:



Указана реакція практично завжди закінчується відщепленням води й утворенням зв'язку C=N. Часто протікає полімеризація альдідімінів з утворенням циклічних сполук (альдегідамоніаки):

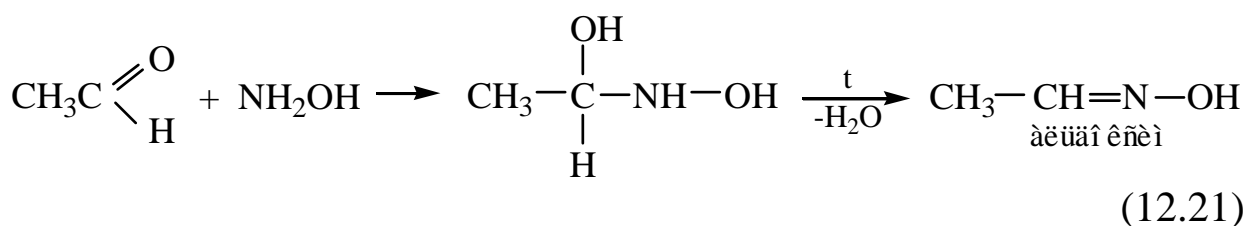


Кетони з аміаком реагують більш складно й набагато повільніше:



(12.20)

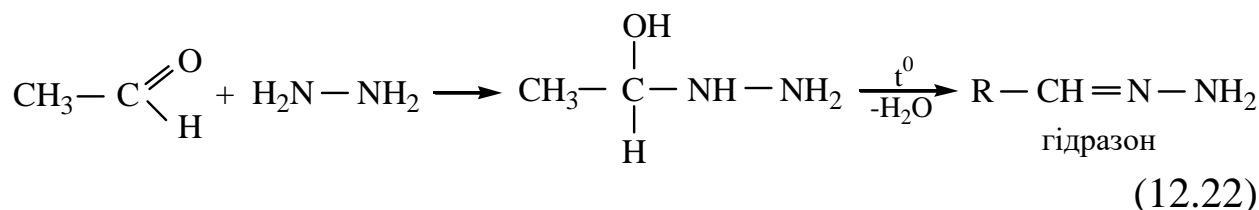
8. Взаємодія з гідроксиламіном NH_2OH . Ця реакція використовується для кількісного визначення альдегідів і кетонів. У результаті утворюються альдоксими й кетоксими:



(12.21)

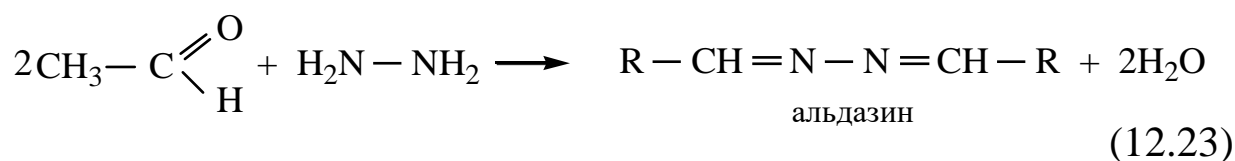
9. Приєднання гідразину та його похідних. Гідразин, аналогічно аміаку й гідроксиламіну, приєднується до електрофільного атома карбону карбонільної групи з наступним відщепленням води.

Гідразин $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ може приєднуватися до карбонільних сполук у співвідношенні 1:1 або 1:2:



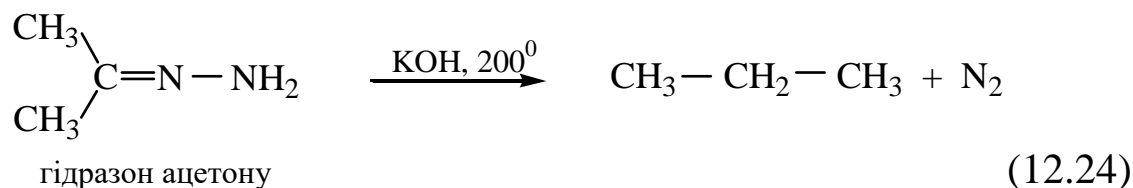
(12.22)

У реакціях карбонільні сполуки з гідрaziном (2:1) утворюють азини (альдазини) і кетазини:

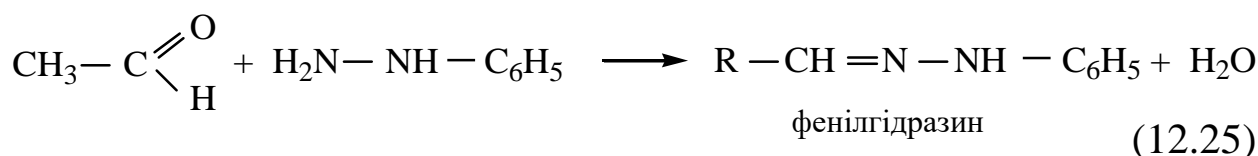


(12.23)

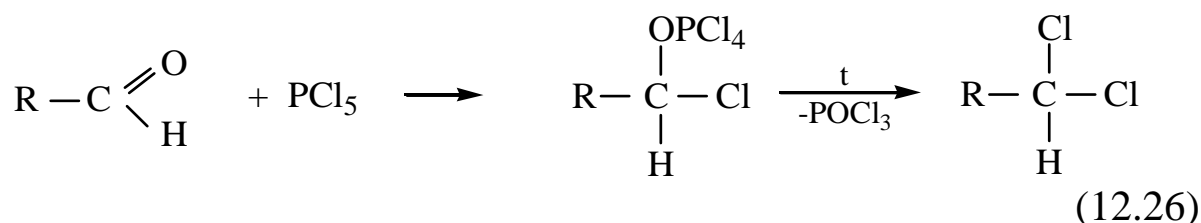
Гідразони під час нагрівання утворюють алкани (М. Кіжнер, 1910):



Подібно протікають реакції з фенілгіdraзином $\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ з утворенням фенілгідразонів:

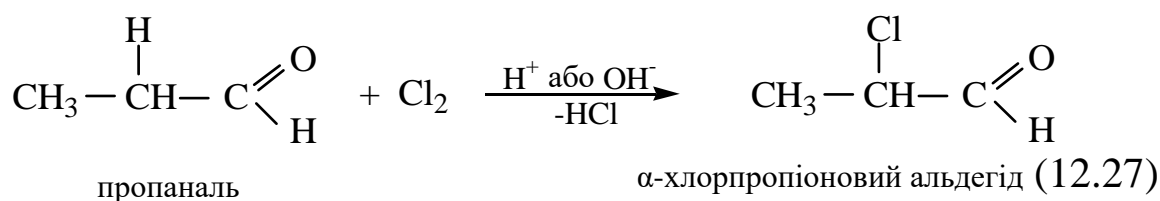


10. Приєднання галоген-нуклеofilів (PCl_5). Пряма взаємодія карбонільної групи з галогенами не відбувається. Під час взаємодії з PCl_5 , який є сильним електрофілом, спочатку протікає активація карбонільної сполуки, а потім реакція з галогенід-іоном. Її використовують для отримання гемінальних дигалогеналканів:



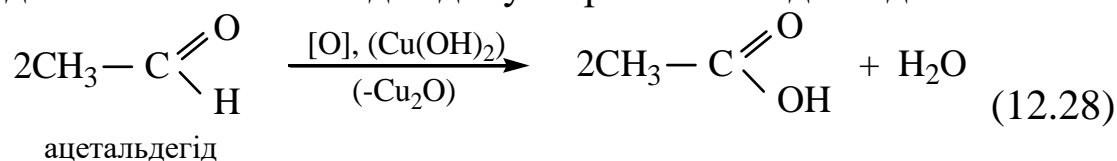
12.3.2 Реакції заміщення

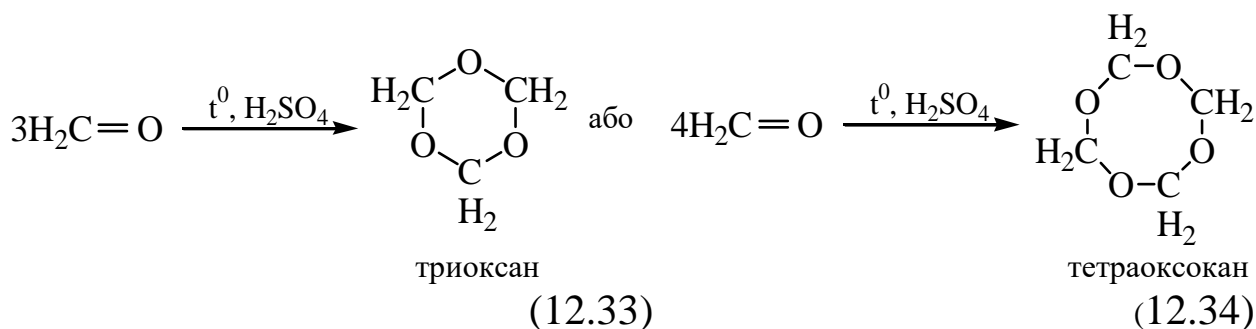
Реакції заміщення гідрогену біля α -атома карбону відносно карбонільної групи (галогенування, нітрузування) є реакціями електрофільного заміщення (S_E):



12.3.3 Реакції окиснення

Під час окиснення альдегідів утворюються відповідні кислоти:



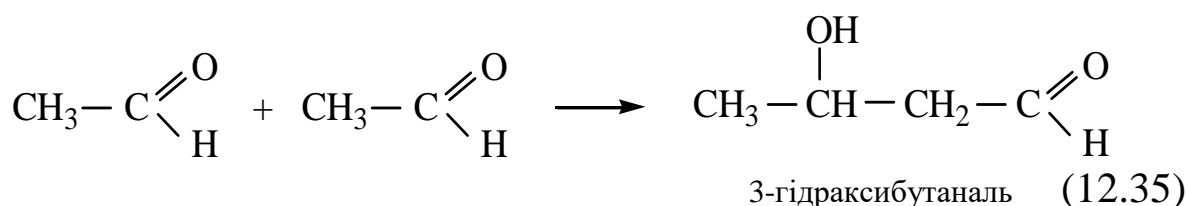


Циклічні тримери під час нагрівання здатні до реакції деполімеризації з утворенням вихідних альдегідів.

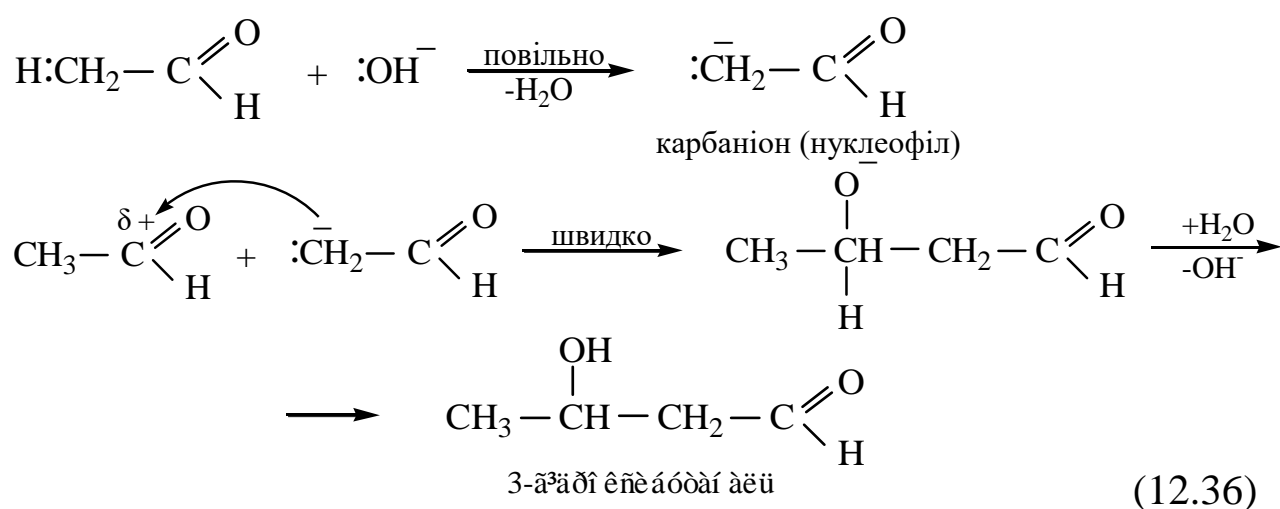
12.3.5 Реакції конденсації (димеризації)

Особливу групу реакцій альдегідів і кетонів складають реакції конденсації, засновані на рухливості гідрогену в α -положенні відносно карбонільної групи.

1. Альдольна конденсація (О. Бородин, Ж. Вюрц, 1872.). У цю реакцію вступають альдегіди, які в α -положенні до $\text{C}=\text{O}$ -групи містять атом гідрогену. Під дією карбонільної групи такий атом гідрогену легко відщеплюватиметься у вигляді протона в присутності основ:

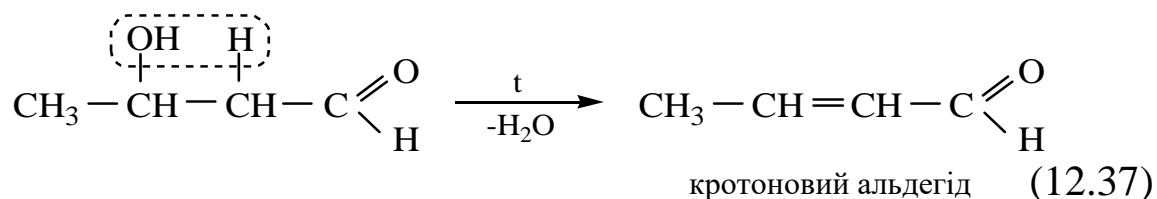


Механізм альдольної конденсації складається з двох стадій:

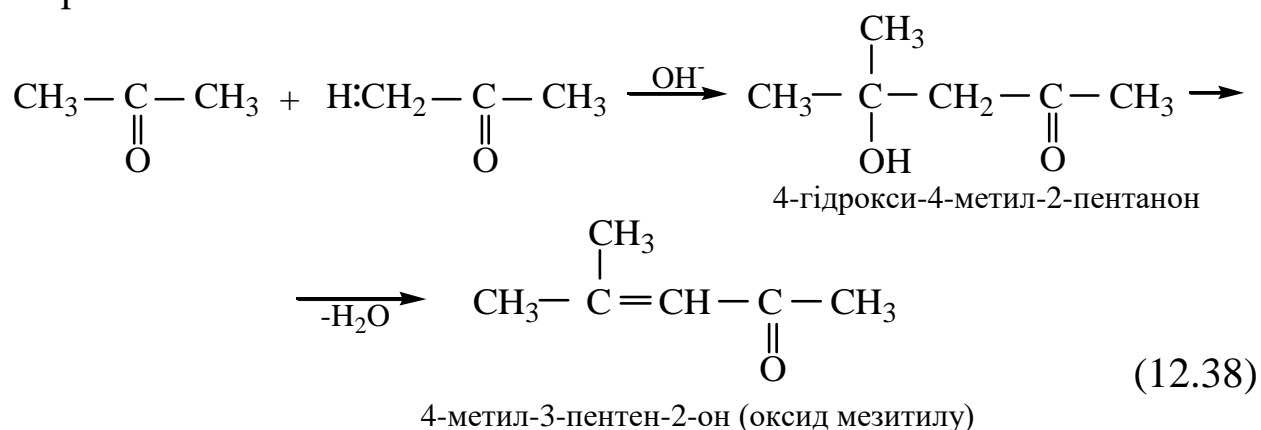


Синтезовані альдоли під час нагрівання, як правило, легко відщеплюють воду з утворенням ненасиченої карбонільної сполуки. Процес утворення ненасиченого альдегіду або кетону з альдолю на-

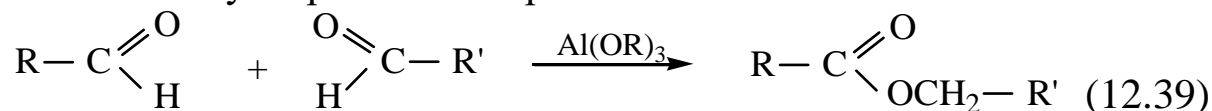
зивається *кротоновою конденсацією*, за назвою альдегіду, уперше одержаного таким методом:



Альдольна конденсація кетонів проходить у жорстких умовах під час нагрівання і застосування сильних основ, а кротонова – ще в жорсткіших:

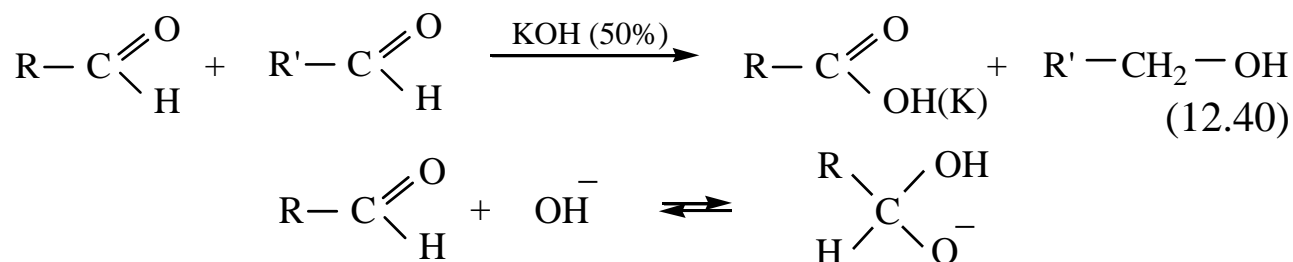


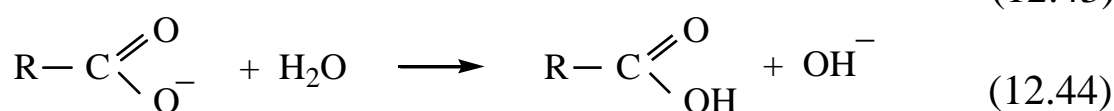
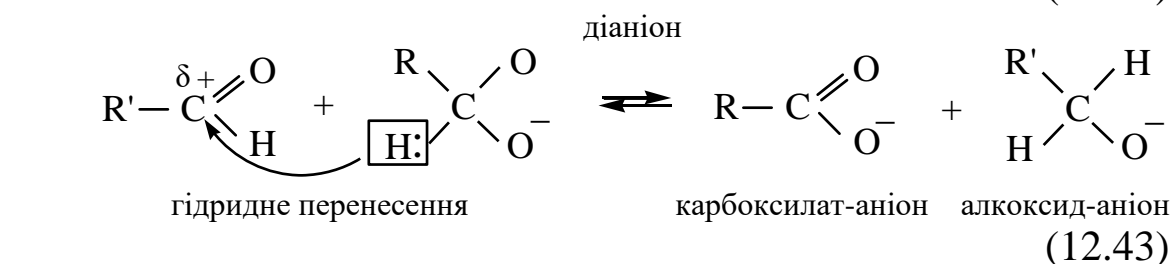
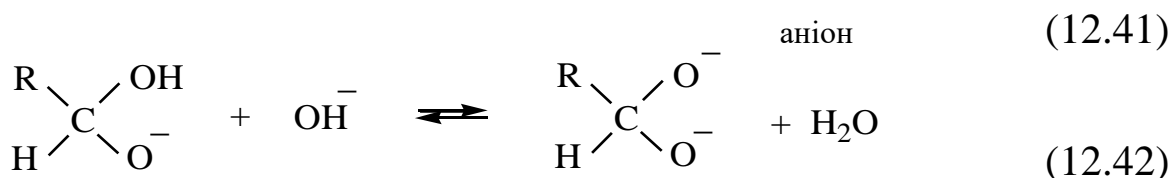
2. Естерова конденсація Тищенко (1906 р.). Для альдегідів, які містять атоми гідрогену в α -положенні, спостерігається реакція диспропорціонування під впливом малої кількості алкоголятів алюмінію з утворенням естерів:



Взаємодія алюмінію з атомом кисню значно збільшує електрофільність карбонільного карбону. Це полегшує перенесення гідрид-іона H^- .

3. Реакція диспропорціонування, або С. Канніцаро (1853 р.), для альдегідів проходить у сильнолужному середовищі з утворенням продуктів окиснення – карбонових кислот і продуктів відновлення – спиртів. Вона є процесом окиснення-відновлення і відбувається за таким механізмом:

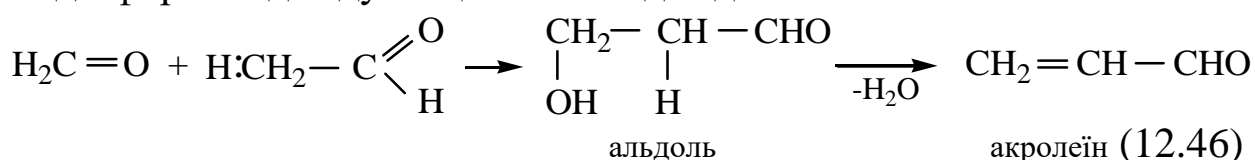




12.4 Ненасичені альдегіди й кетони

Ненасиченими альдегідами й кетонами називаються сполуки, що містять поряд з карбонільною групою ненасичені подвійні чи потрійні зв'язки в алкільному радикалі.

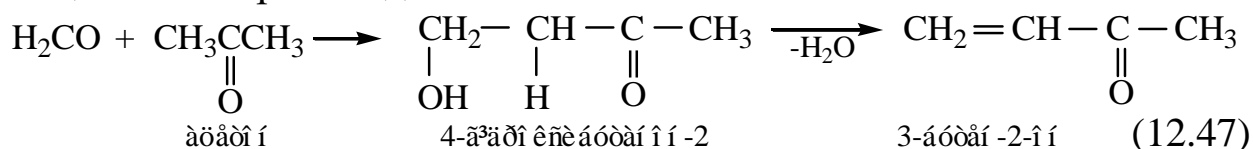
Типовим представником ненасичених альдегідів є *акролеїн* (*2-пропеналь*), який одержують шляхом альдольно-кетонової взаємодії формальдегіду з оцтовим альдегідом:



Крім того, його отримують окисненням пропену (розділ 5) або дегідратацією гліцеролу (розділ 9).

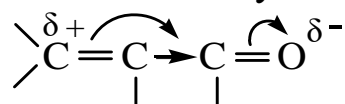
Кротоновий альдегід (2-бутеналь) одержують шляхом кротонової конденсації оцтового альдегіду.

Вінілметилкетон (3-бутен-2-он) отримують з вінілацетилену за реакцією Кучерова або кротоноювою конденсацією формальдегіду з ацетоном через альдоль:

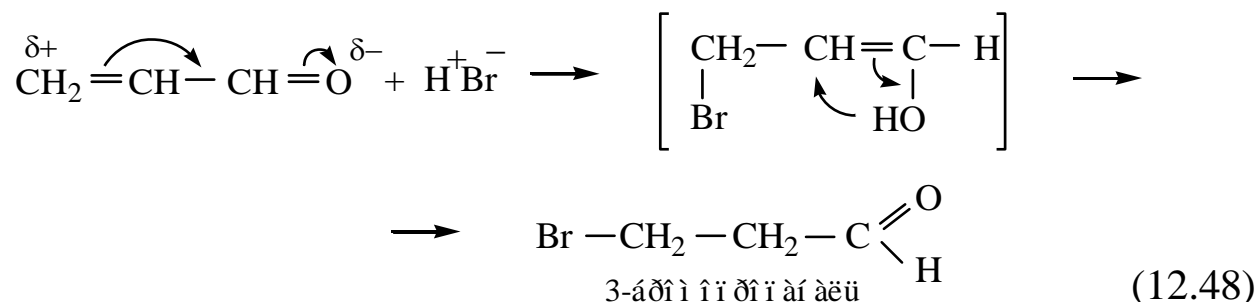


Хімічні властивості ненасичених альдегідів і кетонів залежать від взаємного розташування та впливу карбонільної групи й кратних зв'язків. При спряженні для них характерні специфічні властивості. Це відбувається внаслідок дії значних негативних I - та

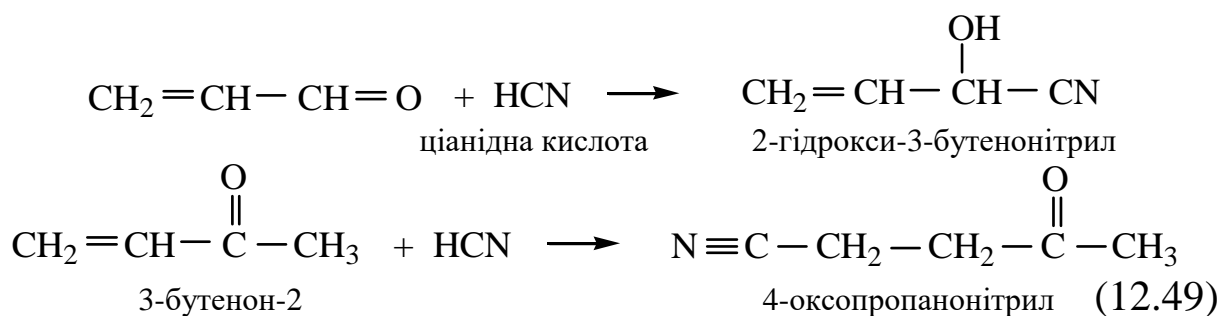
М-ефектів карбонільної групи, що викликає суттєву поляризацію подвійного карбон-карбонового зв'язку:



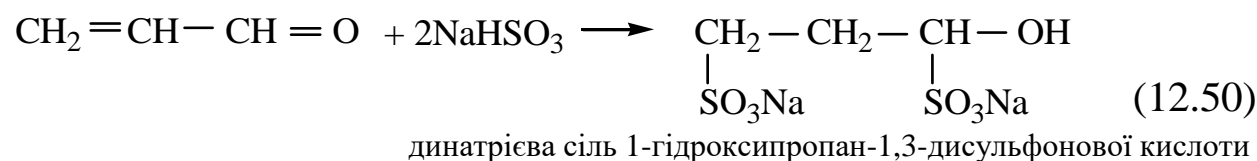
Приєднання галогеноводнів проходить проти правила Марковнікова:



Приєднання HCN (ціанідної кислоти) для альдегідів проходить по карбонільній, а для кетонів – по ненасиченій групі:



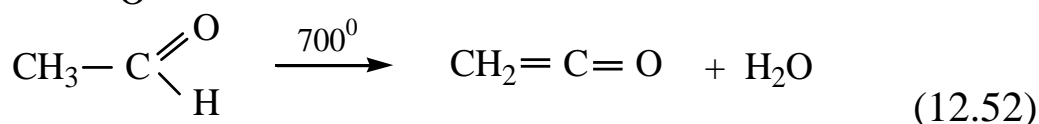
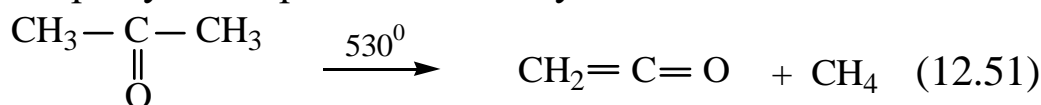
Приєднання гідросульфїту натрію відбувається як по карбонільній групі, так і по подвійному зв'язку:



12.5 Кетени

Кетенами називаються сполуки із системою кумульованих подвійних зв'язків $>\text{C}=\text{C}=\text{O}$, які подібні до алкадієнів типу алену $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$.

Кетени отримують піролізом ацетону або оцтової кислоти:

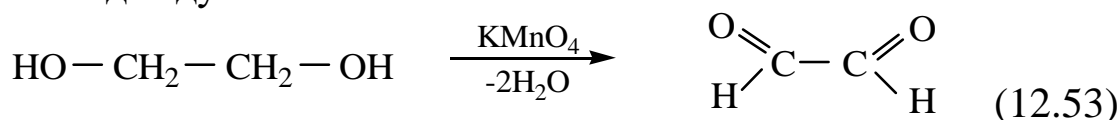


Кетени є електрофільними реагентами з електрофільним центром на атомі карбону в *sp*-гібридизованому стані. Тому вони проявляють високу реакційну здатність і реагують з водою, спиртами, кислотами (нуклеофільними сполуками).

12.6 Дикарбонільні сполуки

Наявність двох карбонільних груп характерна для діальдегідів, дикетонів або альдегідокетонів.

Гліюксаль отримують м'яким окисненням етиленгліколю або оцтового альдегіду.

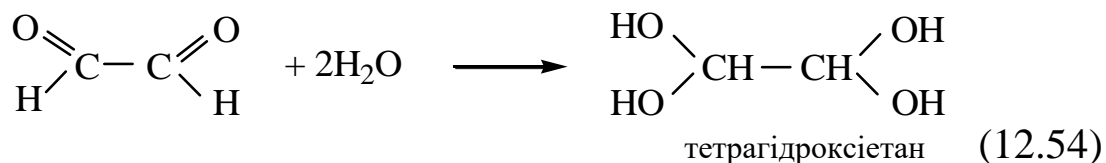


Таблиця 12.2

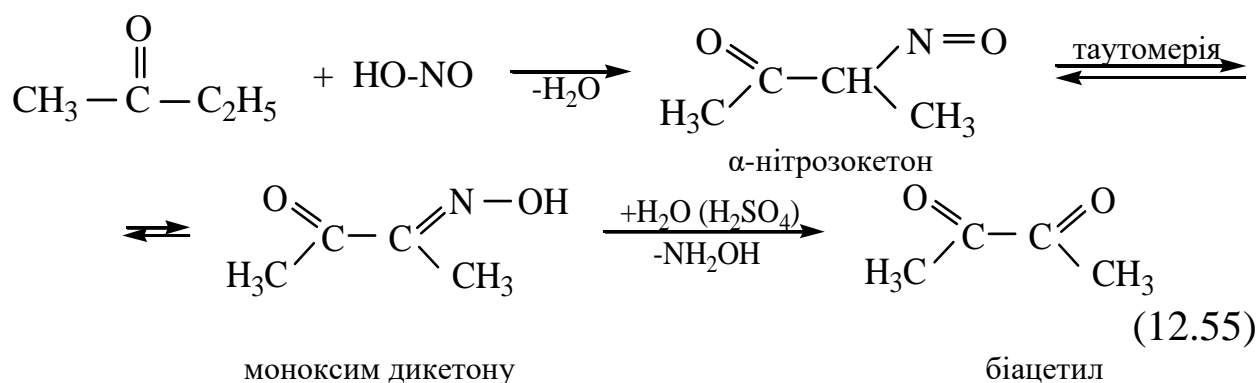
Класифікація дикарбонільних сполук

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
Діальдегіди		
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	Етандіаль	Гліюксаль (α -діальдегід)
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	Пропандіаль	Малоновий альдегід (β -діальдегід)
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	Бутандіаль	Бурштиновий альдегід.
Дикетони		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	2,3-бутандіон	Біацетил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$	2,4-пентандіон	Ацетилацетон
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	2,5-гександіон	Ацетонілацетон
Альдегідокетони		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \parallel \quad \quad \text{H} \\ \text{O} \end{array}$	3-оксобутаналь	Формілацетон
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \parallel \quad \quad \text{H} \\ \text{O} \end{array}$	2-оксопропаналь	Піровиноградний альдегід

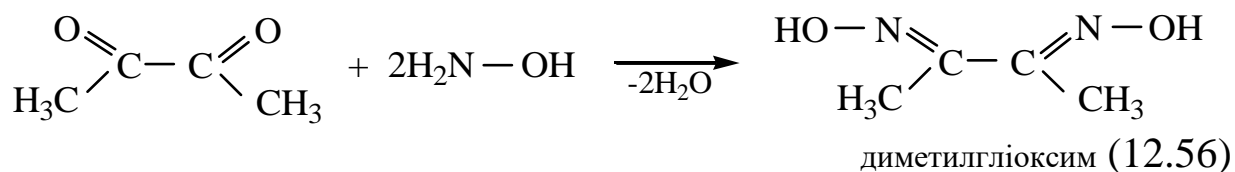
Гліоксаль проявляє всі властивості альдегідів. Він, подібно до формальдегіду, приєднує воду з утворенням відповідного гідрату:



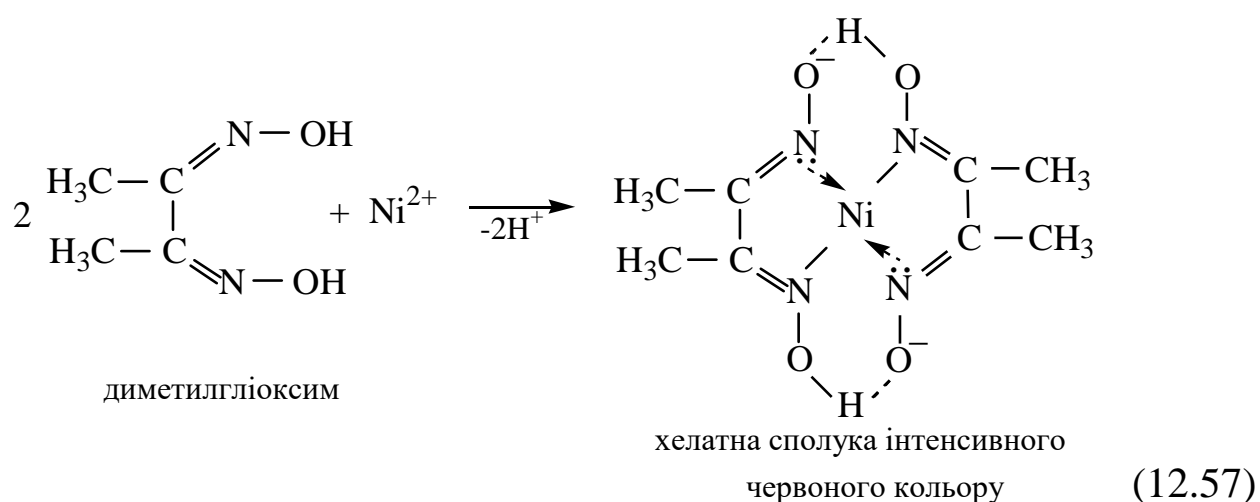
Біацетил отримують із метилетилкетону:



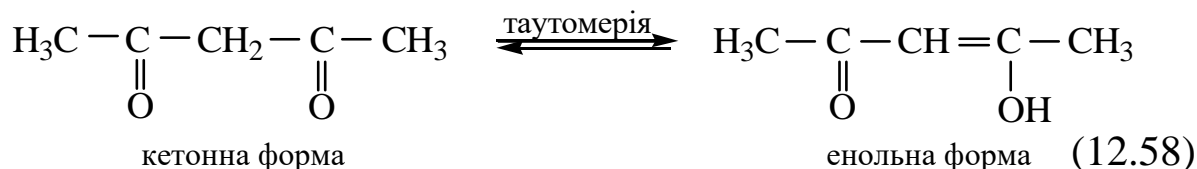
α-Дикетони володіють підвищеною реакційною здатністю, легко утворюють діоксими:



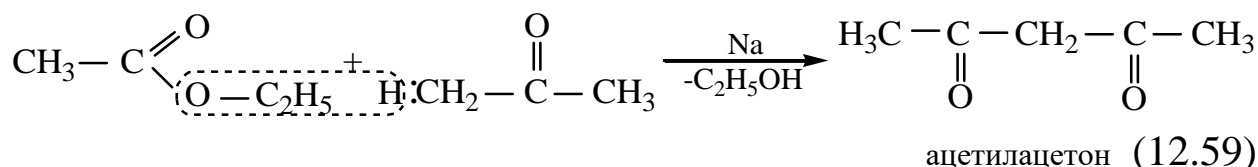
Диметилгліоксим (реактив Чугаєва) використовують як реактив на іони Ni^{2+} з утворенням комплексної сполуки (хелату) яскраво-червоного кольору:



Ацетилацетон (2,4-пентандіон) схильний до кето-енольної таутомерії:

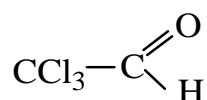


Ацетилацетон отримують конденсацією за Кляйзенем з етилацетату й ацетону:



12.7 Галогенопохідні альдегідів і кетонів

12.7.1 Синтез, фізичні, хімічні властивості та сфери застосування трихлороцтового альдегіду



Хлораль безбарвна прозора рідина з різким запахом; т. кип. 98,83°C, т. топл. -57,5°C. Молекулярна маса 147,40. У воді хлораль нерозчинний, але реагує з нею з утворенням водорозчинного хлоральгідрату.

Хлораль є вихідною сировиною для виробництва інсектицидів (хлорофос, ДДТ), гербіцидів (трихлорацетат натрію, дихлоральсечовина). Значні кількості хлоралю використовують для виробництва особливо чистого хлороформу. У невеликих кількостях його застосовують для одержання фармацевтичних препаратів.

Методи синтезу хлоралю

1. Рідкофазне хлорування етилового спирту чи етиленхлоргідрину за 25–95°C, наприклад:



2. Рідкофазне хлорування ацетальдегіду за 0–95°C:



3. Рідкофазне хлорування суміші діетилового етеру з водою за 25–95°C:

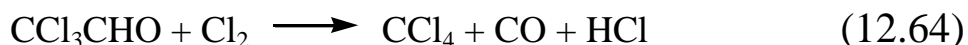


4. Синтез із чотирьохлористого карбону й формальдегіду під час пропускання їх парів над тонкоподрібненими металами:

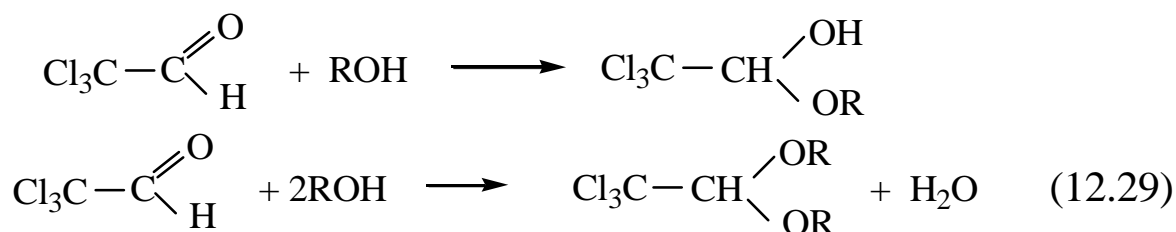


Хімічні властивості хлоралю

1. **Галогенування.** Хлорування за температур, вищих від 100°C, чи під час ультрафіолетового опромінення приводить до утворення чотирьохлористого карбону:



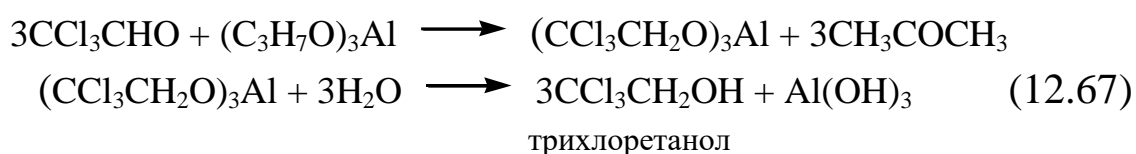
2. **Етерифікація.** Приєднує спирти, утворюючи, залежно від умов, напівацеталі (алкоголяти) чи ацеталі:



3. **Гідратація.** Приєднує воду з утворенням хлоральгідрату:



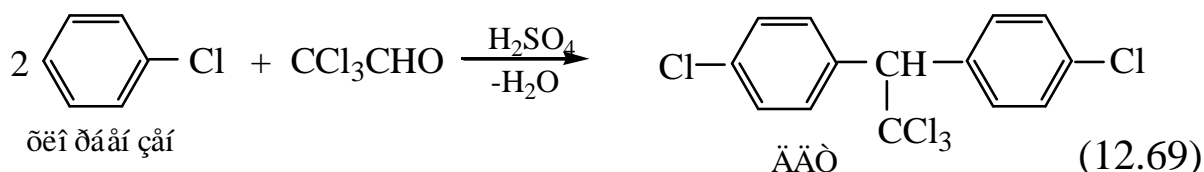
4. **Відновлення.** Під час дії відновників, наприклад ізопропілату алюмінію, утворюється трихлоретанол:



5. **Окиснення.** Під дією окисників, наприклад міцної нітратної кислоти, окиснюється до трихлороцтової кислоти:

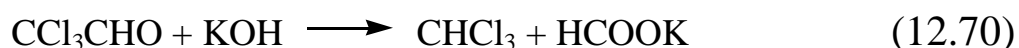


6. **Конденсація.** У присутності каталізаторів конденсується з ароматичними вуглеводнями, утворюючи похідні дифенілетану, наприклад 1,1-біс(п-хлорфеніл)-2,2,2-трихлоретан (ДДТ):

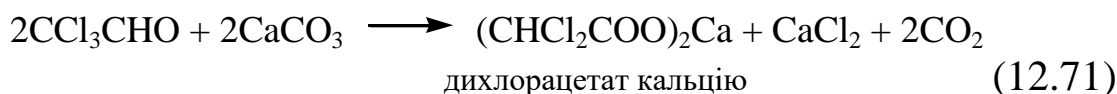


7. **Полімеризація.** При зберіганні повільно полімеризується в білу аморфну масу, нерозчинну у воді, у розведених мінеральних кислотах і більшості органічних розчинників. Швидкість полімеризації різко зростає в присутності кислотних каталізаторів, наприклад сульфатної кислоти.

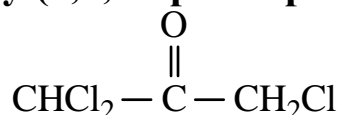
8. **Розщеплення.** Під дією лугів розщеплюється на хлороформ і сіль мурашиної кислоти, аналогічно реагує і полімер хлоралю:



9. **Ізомеризація.** Під час обробки водною суспензією карбонату кальцію в присутності ціаністих солей утворюється дихлорацетат кальцію:



12.7.2. Способи одержання, властивості та використання – 1,1,3-трихлорпропанону (1,1,3-трихлорацетону) ($\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}$)



Безбарвна прозора рідина з різким запахом; т. кип. 170–172°C, т. топл. – 96,7°C. Молекулярна маса 161,43. Густина за 20°C $\rho = 1359 \text{ кг/м}^3$. Коефіцієнт заломлення $n_{\text{D}20} = 1,4925$. Показник заломлення $n^{20} = 1,4925$

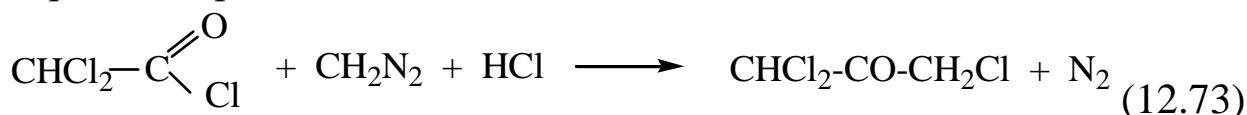
1,1,3-Трихлорацетон використовується у виробництві фолієвої кислоти.

Методи синтезу 1,1,3-трихлорацетону

1. Хлорування ацетону з наступним виділенням 1,1,3-трихлорацетону з продуктів хлорування:



2. Синтез з дихлорацетилхлориду й діазометану при обробці гідрогенхлоридом:



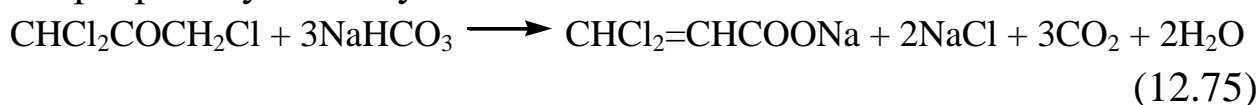
Хімічні властивості 1,1,3-трихлорацетону

1. Галогенування. При хлоруванні за підвищеної температури перетворюється послідовно в тетра-, пента- і гексахлорацетони, наприклад:



2. Гідратація. Реагує з водою, утворюючи водорозчинний гідрат.

3. Перегрупування Фаворського. У водному середовищі в присутності слабких лугів перегрупується, утворюючи *цис*- β -хлоракрилову кислоту:



РОЗДІЛ 13. КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Карбоновими кислотами називаються похідні вуглеводнів, які містять у молекулі одну або кілька карбоксильних груп ($-\text{COOH}$). Карбоксильна група складається з карбонільної $>\text{C}=\text{O}$ і гідроксильної $-\text{OH}$. Кількість карбоксильних груп визначає основність кислоти, тобто зі скількома молями основи буде реагувати один моль даної кислоти. Так, $\text{R}-\text{COOH}$ *одноосновна* або *монокарбонова* кислота, $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ – двоосновна або дикарбонова тощо. Карбонові кислоти поділяються на *насичені* й *ненасичені*. Крім того, відомі функціональні похідні карбонових кислот (галогенангідриди, ангідриди, естери, амід, нітрили та ін.), а також похідні карбонових кислот, у яких поряд з групою $-\text{COOH}$ є також гідроксильні, аміногрупи, галогени та ін. – відповідно *гідроксикислоти*, *амінокислоти*, *галогенкислоти*. До карбонових кислот належать також похідні карбонатної кислоти H_2CO_3 .

13.1 Монокарбонові насичені кислоти

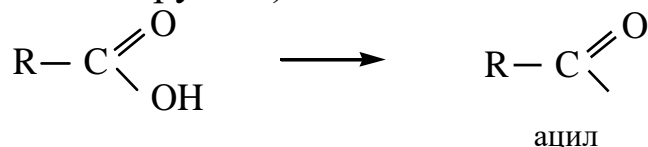
13.1.1 Номенклатура та ізомерія

Загальна форма монокарбонових насичених кислот – $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$. Назви кислот за систематичною номенклатурою утворюють із назви алкану з таким самим числом атомів карбону й закінчення *-ова кислота*. Наприклад:

CH_3-CH_3 – етан; CH_3COOH – етанова кислота.

Нумерація починається з атома карбону карбоксильної групи незалежно від того, яка була нумерація вихідної сполуки. Для кислот характерно також збереження тривіальних назв (табл. 13.1).

Мурашина кислота міститься в мурашок і викликає опік після укусу. Масляна кислота має запах старого прогірклого масла. Капронова міститься в козячому жирі (лат. *capra* – коза) і т. д. Якщо забрати в карбоновій кислоті OH -групу, отримаємо залишок, названий ацилом (ацильною групою):



Радикали ацилу називають як за тривіальною назвою кислоти, так і за номенклатурою IUPAC. В останньому випадку до назви

алкану додають закінчення *-oїл* (табл. 13.1). Якщо від карбоксильної групи забрати атом гідрогену, отримаємо ацилоксигрупу $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O^- \end{smallmatrix}$, для якої характерні також назви за тривіальною і систематичною номенклатурою. У цьому разі до назви алкана додають закінчення *-оат* (табл. 13.1).

Таблиця 13.1

Назви монокарбонів насичених кислот та їх залишків

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Тривіальна
Монокарбонів кислоти		
$H-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$	Метанова	Мурашина
$CH_3-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$	Етанова	Оцтова
$C_2H_5-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$	Пропанова	Пропіонова
$C_3H_7-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$	Бутанова	Масляна
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-CH-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix} \end{array}$	2-Метилпропанова	Ізомасляна
$C_4H_9-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$	Пентанова	Валеріанова
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-CH_2-CH-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix} \end{array}$	2-Метилбутанова	Метилетилоцтова
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-CH-CH_2-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix} \end{array}$	3-Метилбутанова	Ізовалеріанова
$CH_3-(CH_2)_4-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$	Гексанова	Капронова
$CH_3-(CH_2)_5-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$	Гептанова	Енантова

Продовж. табл. 13.1

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	Додеканова	Лауринова
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	Гексадеканова	Пальмітинова
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	Октадеканова	Стеаринова
Ацили кислот		
$\text{H}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	Метаноїл	Форміл
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	Етаноїл	Ацетил
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	Пропаноїл	Пропіоніл
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	Бутаноїл	Бутирил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{smallmatrix} \end{array}$	2-Метилпропаноїл	Ізобутирил
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	Пентаноїл	Валерил
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	Октадеканоїл	Стеароїл
Ацилоксигрупи		
$\text{H}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$	Метаноат	Форміат
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$	Етаноат	Ацетат
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$	Пропаноат	Пропіонат
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$	Бутаноат	Бутират

13.1.2 Методи одержання

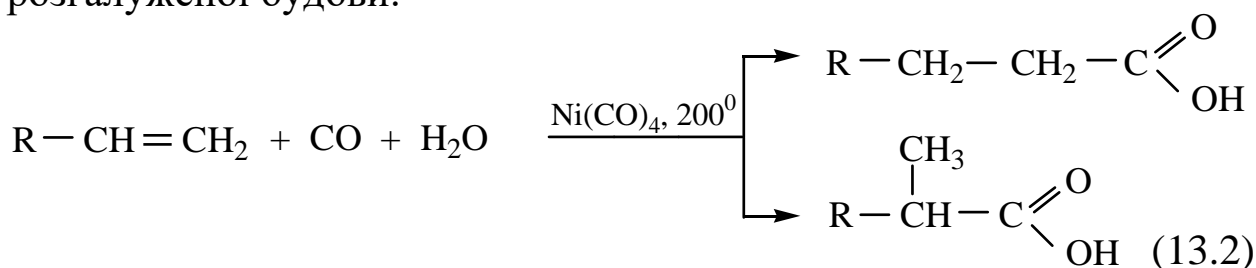
У промисловості карбонові кислоти добувають переважно методом карбонілування й окиснення алканів.

1. Окиснення парафінових вуглеводнів киснем повітря або чистим киснем (розділ 4). Процес окиснення переважно проводять у рідкій фазі в присутності каталізаторів за температур від 105 до 200⁰С. Під час окиснення алканів C₄-C₈ утворюється, головним чином, оцтова кислота. Ширше використовується окиснення фракцій прямогонного бензину C₅-C₈, яке приводить до утворення суміші кислот (мурашина, оцтова, пропіонова). Суміші отримані під час окиснення, розділяють ректифікацією на індивідуальні сполуки.

Широко використовують також процес окиснення твердих алканів (C₁₀-C₂₀). При цьому утворюються різноманітні фракції так званих синтетичних жирних кислот (СЖК), на основі яких отримують різні ПАР і миючі засоби.

2. Реакція оксосинтезу (карбонілування). Реакція карбонілування дозволяє отримувати із спиртів карбонові кислоти. Вихідною сировиною для реакції оксосинтезу можуть бути не тільки спирти, але й галогеналкани, етери і естери, алкени.

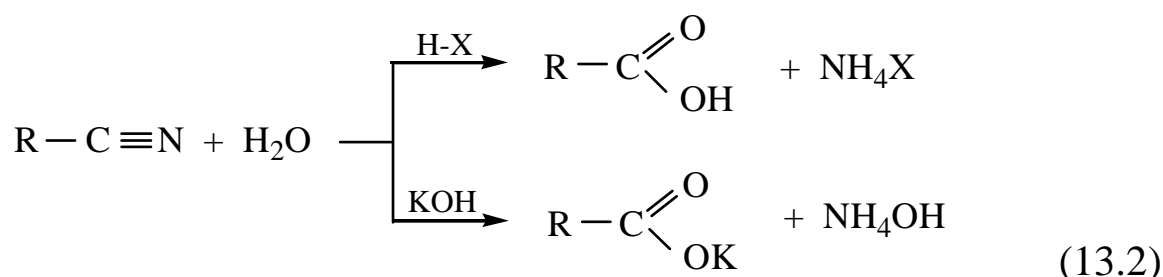
Оксосинтез проводять з участю суміші CO і H₂O над Ni(CO)₄ або в присутності фосфатної кислоти за температур 100–200⁰С і тиску до 200 атм. до утворення сумішей вищих кислот нормальної і розгалуженої будови:

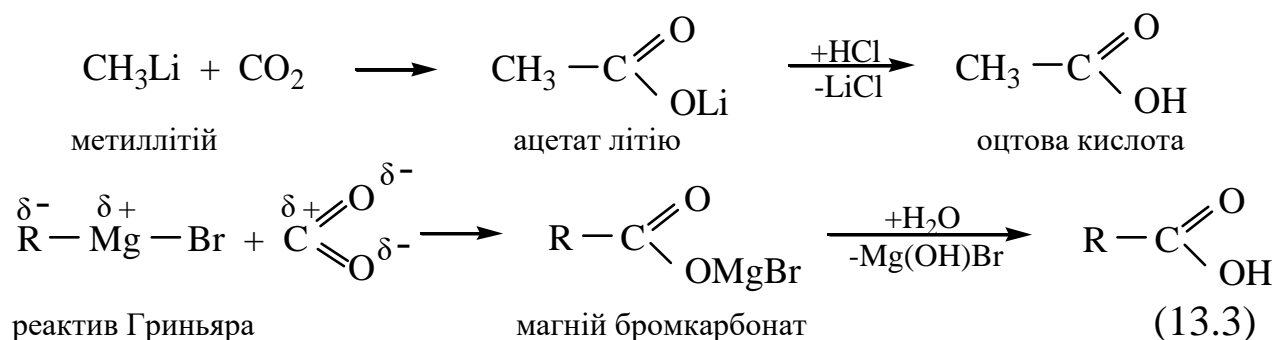


3. Окиснення спиртів, альдегідів і кетонів. Указані реакції викладені в розділах 9 і 12.

4. Гідроліз галогенпохідних наведено в розділі 8.

5. Гідроліз нітрилів у кислому або лужному середовищах:

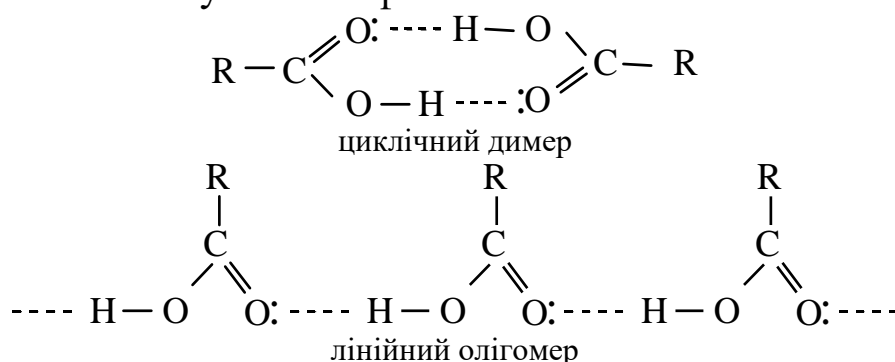


6. Синтез за допомогою металоорганічних сполук:**13.1.3 Фізичні властивості**

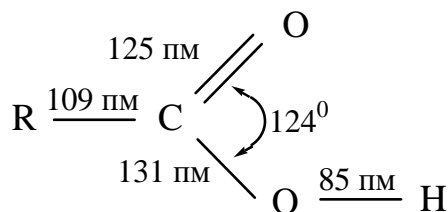
Карбонові кислоти $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ – рідини, починаючи з C_{11} – тверді речовини. Зі збільшенням молекулярної маси зростає температура кипіння. Температура топлення кислот з парним числом атомів карбону вища, ніж з непарним. Це пояснюється тим, що в кислот з парним числом атомів карбону кінцеві $\text{CH}_3\text{-}$ і COOH- групи розташовані по різні боки від осі молекул, унаслідок чого вони активніше взаємодіють між собою в кристалічних ґратках речовини:



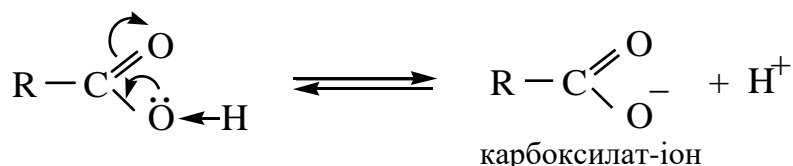
Для кислот характерні більш високі, у порівнянні зі спиртами, температури кипіння, що пояснюється утворенням за рахунок водневих зв'язків циклічних димерів або лінійних олігомерів, які зберігаються навіть у газовій фазі:

**13.1.4 Хімічні властивості**

У карбоксильній групі зв'язки C=O довші, ніж у кетонів, а зв'язок H-O коротший, ніж у спиртів. Це свідчить про взаємодію електронних систем C=O групи й атома кисню:



Неподілена пара електронів атома оксигену ОН-групи взаємодіє з π -елекtrонами карбонільної групи й проявляє $+M$ -ефект. Це збільшує полярність зв'язку О-Н і дещо зменшує позитивний заряд на атомі карбону. Одночасно діє $-I$ -ефект атомів оксигену. Тому в карбоксильній групі є сильно позитивно поляризовані атоми гідрогену й карбону – електрофільні центри. Неподілені електронні пари атомів оксигену надають їм нуклеофільних властивостей. Завдяки високій поляризованості зв'язку О-Н, атом гідрогену здатний до дисоціації:



Установлено, що обидва атоми оксигену в карбоксилат-іоні знаходяться на однаковій відстані від атома карбону, і електронна густина рівномірно розподіляється за зв'язками С-О:

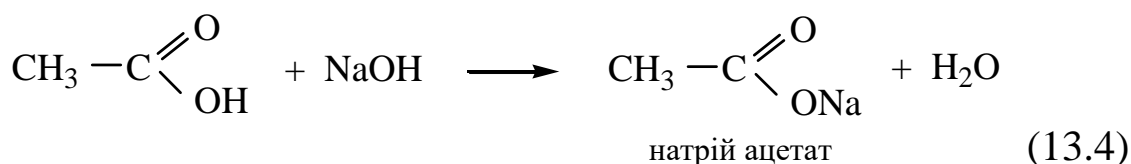


1. Кислотні властивості. Сила кислоти залежить від природи замісника R при карбоксильній групі. Сила кислоти зменшується під час переходу від H до алкілів (R), що пояснюється електродонними властивостями алкілів.

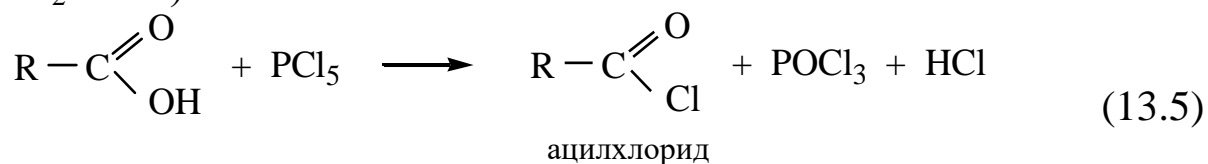
Сила кислоти зростає, якщо до α -вуглецевого атома приєднана електроноакцепторна група або атом галогену, NO₂-нітрогрупа:



Під час взаємодії з основами утворюються солі карбонових кислот:



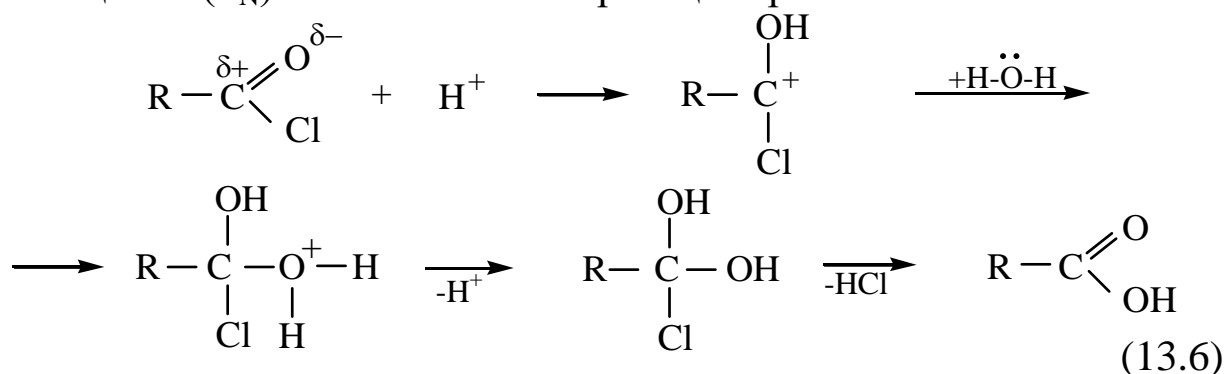
2. Утворення галогенангідридів (ацилгалогенідів). Галогенангідриди $R\text{-COHal}$ отримують шляхом заміни OH -групи на атом галогену при дії сильних галогенуючих реагентів (PCl_5 , PCl_3 , SOCl_2 та ін.):



Атом галогену в них дуже рухливий і легко вступає в реакції заміщення із сполуками, які містять атом металу або активний (рухомий) атом гідрогену.

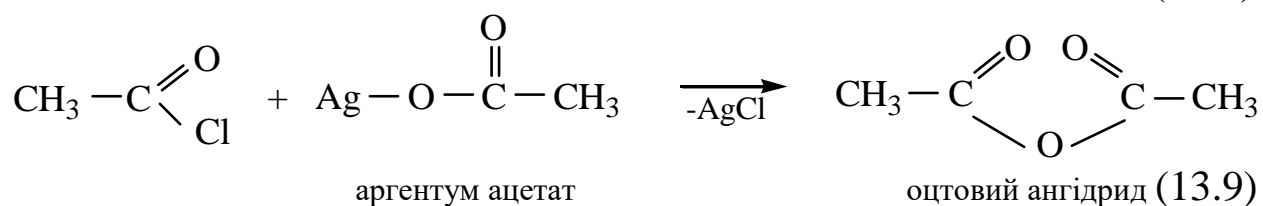
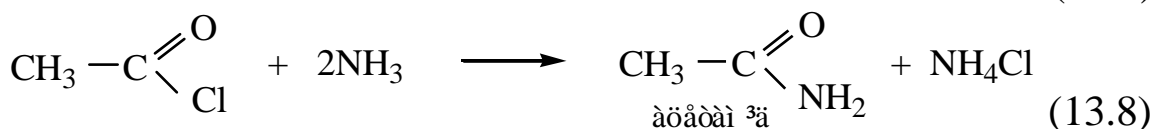
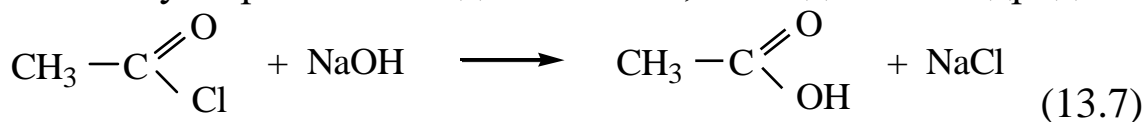
Тому хлорангідриди, які відносять до ацилюючих агентів (вони вводять у молекулу залишки кислот – ацили), широко застосовуються в органічному синтезі.

Реакції ацилювання часто належать до реакцій нуклеофільного заміщення (S_N). Більшість таких реакцій протікає за схемою:

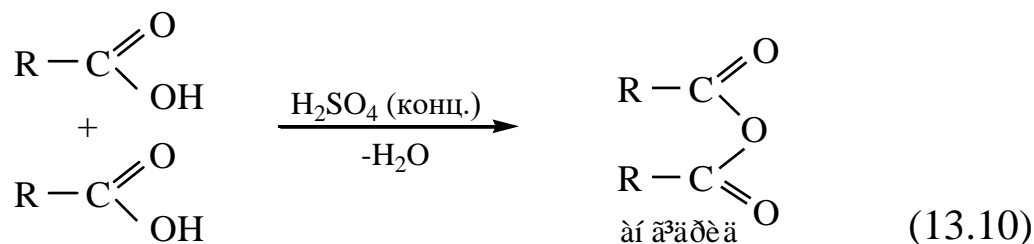


Реакції передують приєднання протона кислоти до негативно зарядженого карбонільного атома кисню. При цьому атом карбону отримує повний позитивний заряд і нуклеофільний реагент (H_2O) легко атакує його з утворенням онієвого катіона.

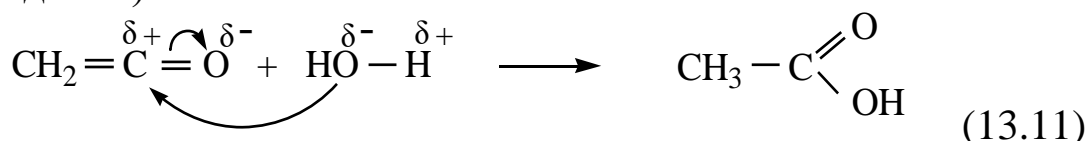
Галогеноангідриди кислот взаємодіють з лугами, аміаком і солями кислот з утворенням вихідних кислот, їх амідів та ангідридів:



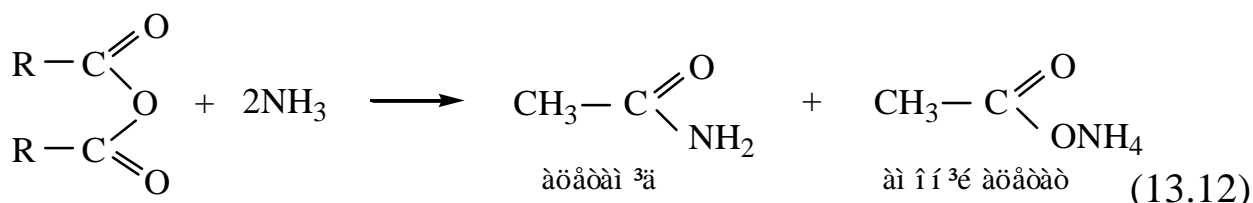
3. Утворення ангідридів. Ангідриди кислот утворюються під час відщеплення молекули води від двох молекул одноосновних кислот:



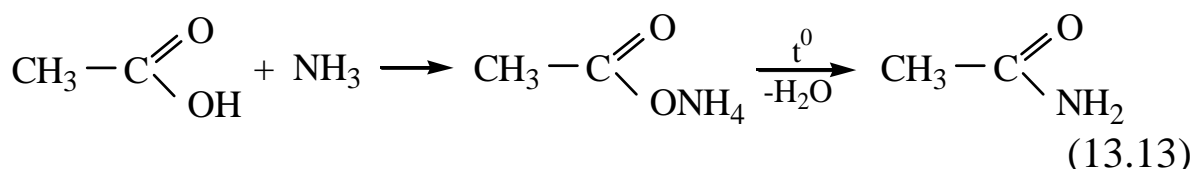
У промисловості оцтовий ангідрид отримують також через кетен (розділ 12):



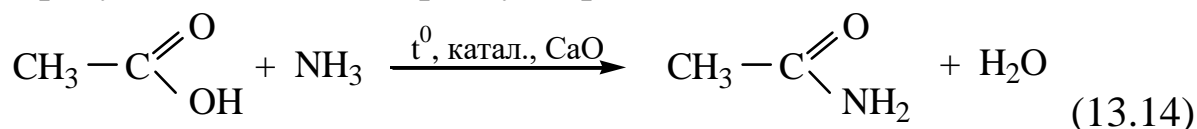
Ангідриди, як і хлорангідриди, є ацилюючими агентами й реагують з речовинами нуклеофільної природи:



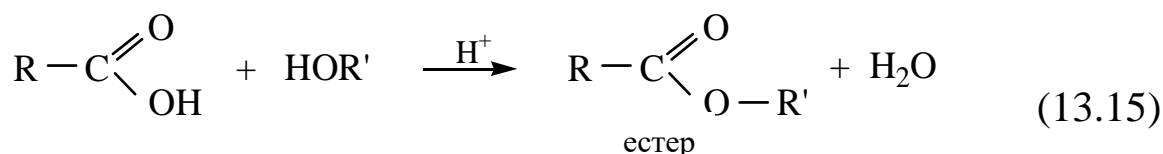
4. Утворення амідів (R-CONH₂). Дія галогенангїдриду на аміак наведена раніше. Амонійну сіль в умовах сухої перегонки (нагрівання без води) перетворюють в амід:



Крім того, під час пропускання парів кислоти й амоніаку над дегідратуючим каталізатором утворюється амід:

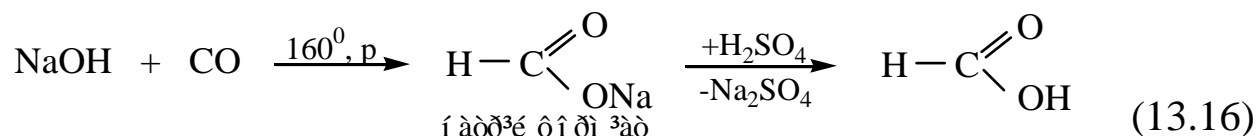


5. Утворення естерів (реакція естерифікації). Реакцію естерифікації карбонових кислот зі спиртами було розглянуто раніше (розділ 9). Каталізаторами цієї реакції є кислоти (H⁺):

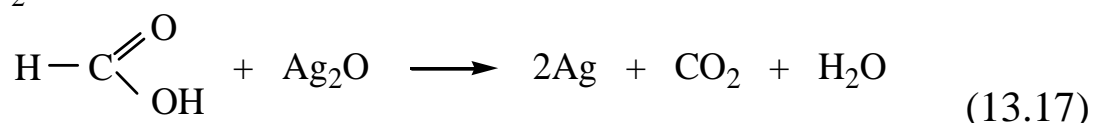


13.1.5 Окремі представники

Мурашину кислоту одержують у промисловості за такою схемою:



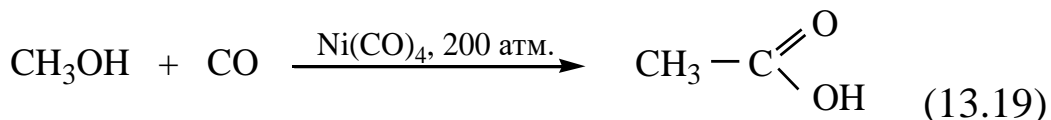
Мурашина кислота містить альдегідну групу й тому є сильним відновником (реакція срібного дзеркала), перетворюючись у CO_2 і H_2O :



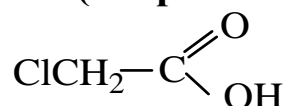
У присутності сульфатної кислоти вона розпадається:



Оцтову кислоту отримують: 1) окисненням ацетальдегіду, отриманого за реакцією Кучерова з ацетилену; 2) каталітичним окисненням етилового спирту; 3) рідкофазним окисненням бутану; 4) оксосинтезом із метилового спирту (карбонілуванням):



13.1.6 Способи одержання, властивості та використання монохлороцтової кислоти (хлоретанова кислота) ($\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$)



Фізичні властивості монохлороцтової кислоти

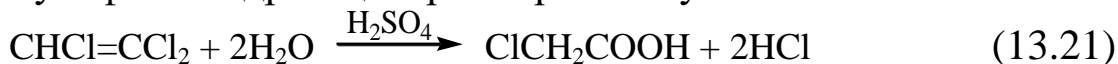
Монохлороцтова кислота має вигляд голкоподібних кристалів білого кольору з різким запахом; існує в трьох модифікаціях: α (стабільна), β і γ ; т. кип. $189,35^{\circ}\text{C}$, т.топл. α -модифікації 63°C , β – 56°C , γ – 50°C . Молекулярна маса 94,50. Густина твердої речовини за 20°C $\rho=1580 \text{ кг/м}^3$. Токсична.

Способи одержання монохлороцтової кислоти:

1. Хлорування льодяної оцтової кислоти в присутності каталізаторів:



2. Сульфатна гідратація трихлоретилену:

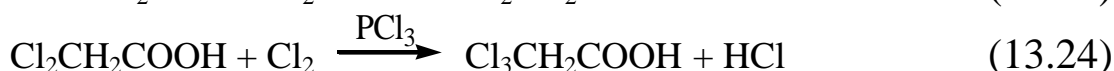


3. Окиснення монохлорацетальдегіду або етиленхлоргідрину, наприклад:



Хімічні властивості монохлороцтової кислоти

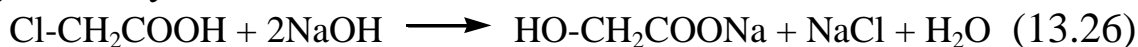
1. Галогенування. Хлорування в присутності каталізаторів під час нагрівання понад 100°C приводить до утворення ди- і трихлороцтової кислот (гліколеву):



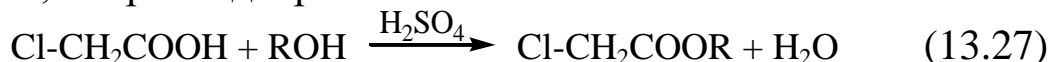
З хлоридами й оксихлоридами фосфору, сульфору й інших елементів утворює монохлорацетилхлорид, наприклад:



2. Гідроліз. Під час кип'ятіння з водою або водними розчинами лугів легко обмінює хлор на оксигрупу, утворюючи гідроксі-оцтову кислоту:



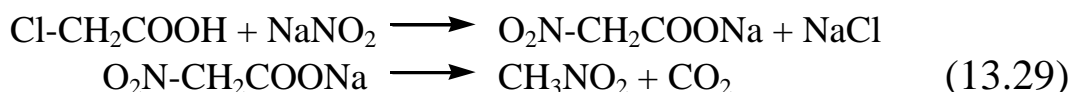
3. Естерифікація. При кип'ятіння зі спиртами утворює естери; швидкість естерифікації зростає в присутності кислотних каталізаторів, наприклад сірчаної кислоти:



4. Амінування. Під час кип'ятіння з надлишком аміаку утворює амонійну сіль амінооцтової кислоти (гліцину):

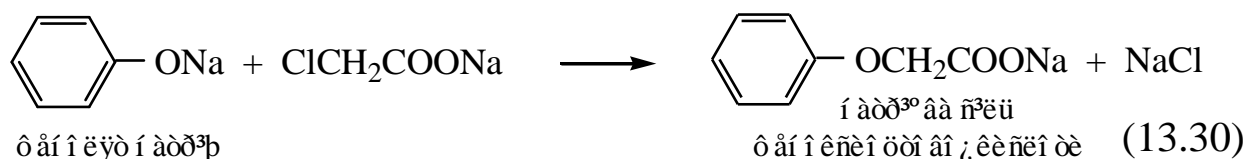


5. Нітрування. при нагрівання з водними розчинами нітриту натрію обмінює хлор на NO_2 -групу, утворюючи нестійку нітро-оцтову кислоту, що розщеплюється в ході реакції до нітрометану й карбон діоксиду:

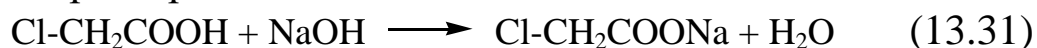


6. Конденсація. У лужному середовищі конденсується з багатьма речовинами, гідроксильна група яких у цьому середовищі

здатна утворювати O–Na-групу, наприклад, з фенолатами Na утворює солі феноксиоцтової кислоти:



7. Нейтралізація. З оксидами або гідроксидами металів утворює солі; більшість солей водорозчинні кристалічні речовини, що не мають характерної точки топлення:



Застосування монохлороцтової кислоти

Монохлороцтова кислота та її натрієва сіль є вихідною сировиною для виробництва карбоксиметилцелюлози, гербіцидів групи феноксиоцтових кислот (2,4-дихлор-, 2,4,5-трихлор-, 2-метил-4-хлорфеноксиоцтових кислот, їхніх солей та естерів) і комплексонів, наприклад трилону Б. У менших кількостях їх застосовують в анілінобарвниковій, фармацевтичній промисловостях й інших галузях народного господарства.

13.2 Монокарбонові ненасичені кислоти

Загальна формула ненасичених кислот для етиленового ряду – $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ й ацетиленового ряду – $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$. До них застосовують відомі правила номенклатури IUPAC. Широко використовують тривіальні назви (табл. 13.2). Ізомерія ненасичених кислот визначається будовою вуглецевого скелета й положенням подвійного зв'язку. Існують *цис*- і *транс*-ізомери.

Таблиця 13.2

Назви монокарбонових ненасичених кислот

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Тривіальна
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	Пропенова кислота	Акрилова кислота
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOH}$	2-Метилпропенова кислота	Метакрилова кислота
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	3-Бутенова кислота	Вінілоцтова кислота
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$	<i>транс</i> -2-Бутенова кислота	Ізокротонова кислота

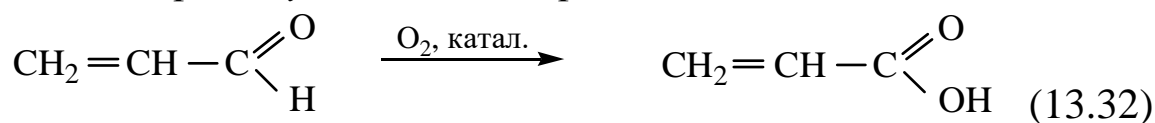
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \diagdown \\ \text{H} \diagup \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	цис-2-Бутенова кислота	Кротонова кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \diagdown \\ \text{H} \diagup \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	цис-9-Октадецена кислота	Олеїнова кислота
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	Пропінова кислота	Пропіолова кислота
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	2-Бутинова кислота	Тетролова кислота
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	9-Октадецинова кислота	Стеаролова кислота

13.2.1 Методи одержання

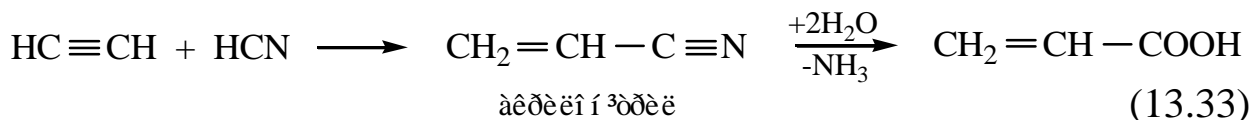
Для добування ненасичених кислот використовують майже всі методи, що й для карбонових насичених кислот. Найбільше практичне застосування мають акрилова та метакрилова кислоти.

1. Акрилова кислота. Її одержують такими методами:

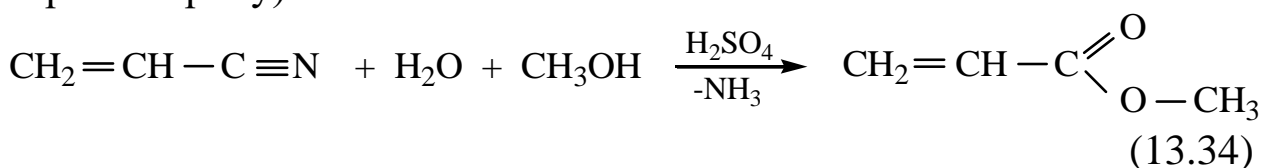
Окисненням акролеїну киснем повітря:



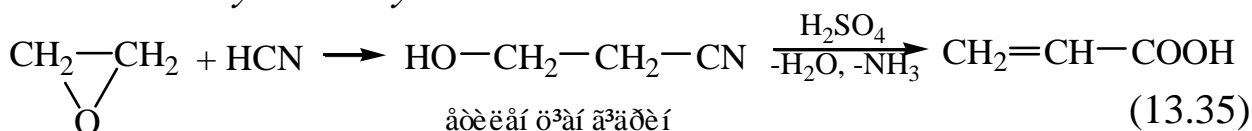
З ацетилену шляхом гідролізу акрилонітрилу:



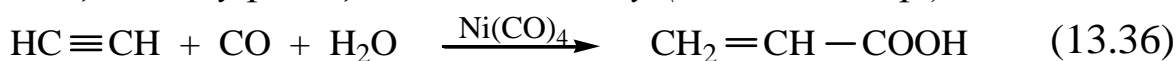
Додаючи спирт до акрилонітрилу, отримують естер (алкоголіз акрилонітрилу):



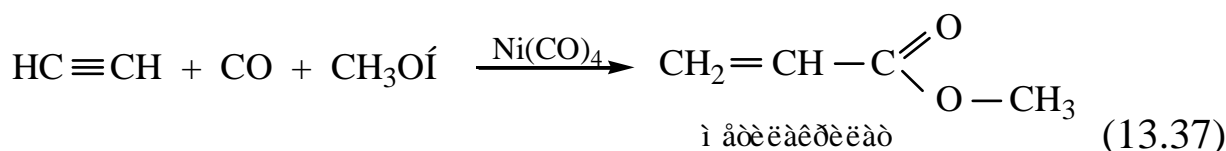
З оксиду етилену:



З ацетилену реакцією оксосинтезу (Reppe, 1944 р.):

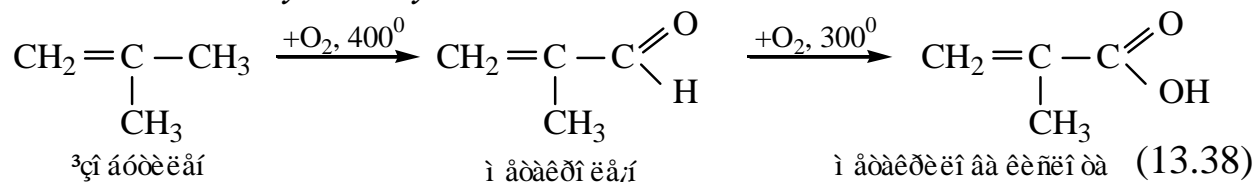


Якщо замість води взяти спирт (метанол), то, відповідно, утворюється метиловий естер. Цей метод широко використовують для виробництва метилакрилатів та полімерів на їх основі:

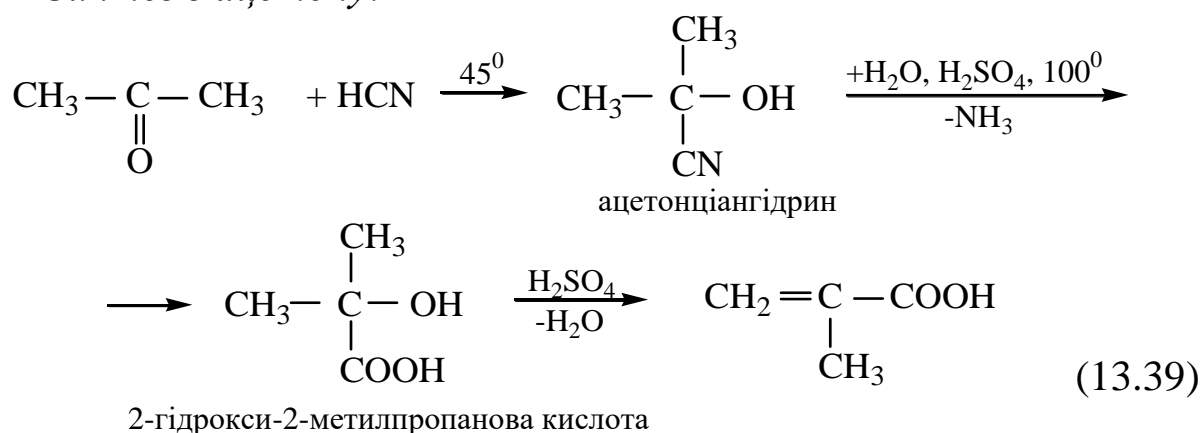


2. Метакрилова кислота. Методи синтезу подібні як і для акрилової кислоти.

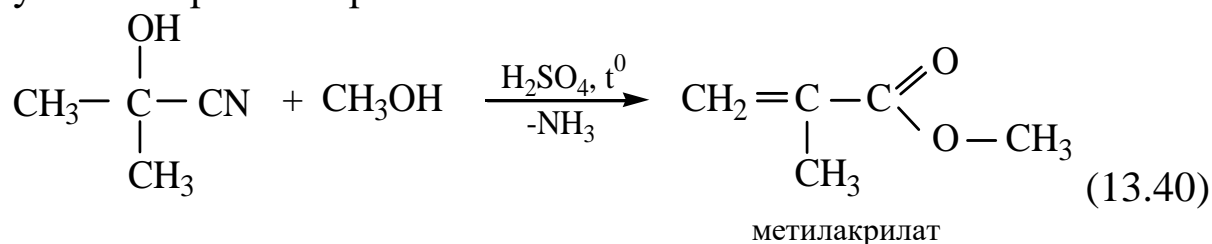
Окиснення ізобутилену:



Синтез з ацетону:

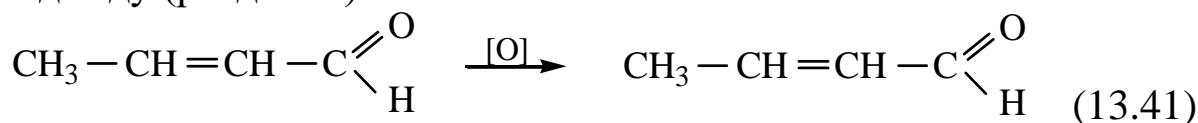


За допомогою реакції алкоголізу з ацетонціангідрини отримують естери метакрилової кислоти:



3. Кротонова кислота – *цис*-ізомер, менш стійкий, під дією галогенів фотоопромінення легко переходить у ізокротонову (*транс*-ізомер), більш стабільну форму.

Кротонову кислоту одержують при окисненні кротонового альдегіду (розділ 12):



4. Олеїнова кислота входить до складу рослинних олив у вигляді естерів гліцеролу. Наприклад, оливкова олія містить до 85 % триолеату гліцеролу. Олеїнову кислоту отримують гідролізом

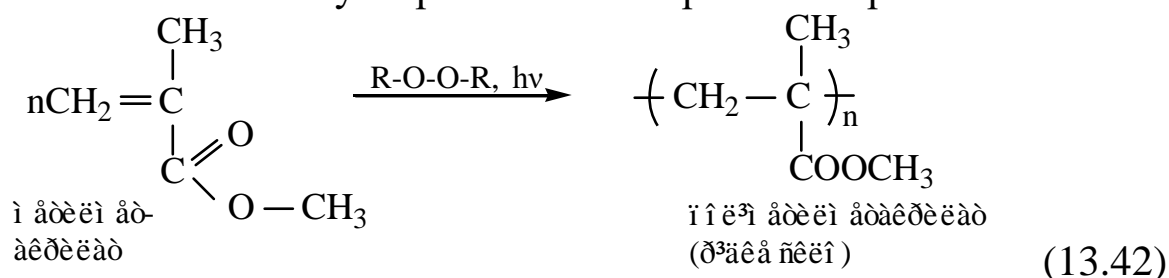
рослинних олій. Олеїнова кислота – *цис*-ізомер. Її *транс*-ізомер називається елаїдиною кислотою.

Рослинні олії, які містять гліцериди ненасичених кислот з двома й більше подвійними зв'язками, називаються висихаючими. Вони під час окиснення поглинають кисень, утворюючи гідроперокси, і, таким чином, полімеризуються за подвійними зв'язками, утворюючи полімерну плівку. До таких олив належать: тунгтова, лляна, макова, горіхова, конопляна, ріпакова. У склад їх гліцеридів входять: ліолева (*цис*-) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ (9,12-октадієнова); ліоленова (*цис*-) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ (9,12,15-октадекантрієнова) та інші ненасичені карбонові кислоти.

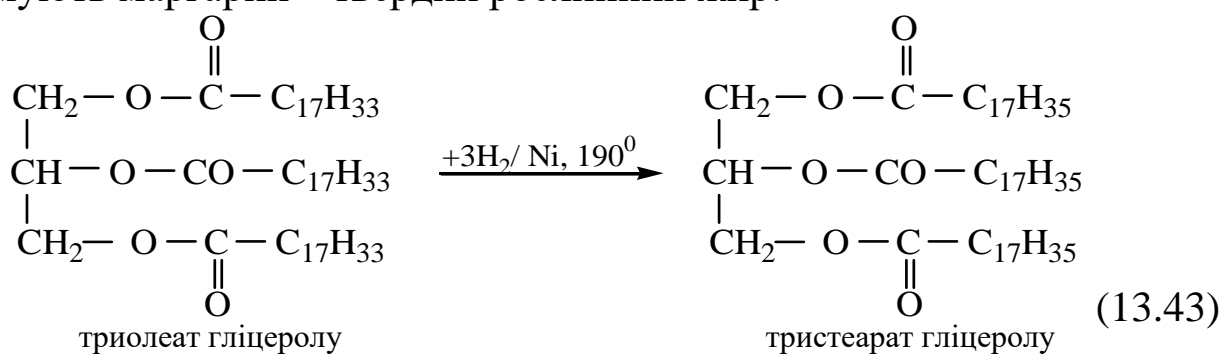
13.2.2 Хімічні властивості

За карбоксильною групою карбонові кислоти утворюють солі, ангідриди, галогенангідриди, аміди, естери та ін., а за подвійними зв'язками вступають у реакції приєднання, окиснення, полімеризації.

1. Реакції полімеризації. Естери акрилової і метакрилової кислот (акрилати й метакрилати) легко полімеризуються за радикальним механізмом з утворенням полімерів-поліакрилатів:



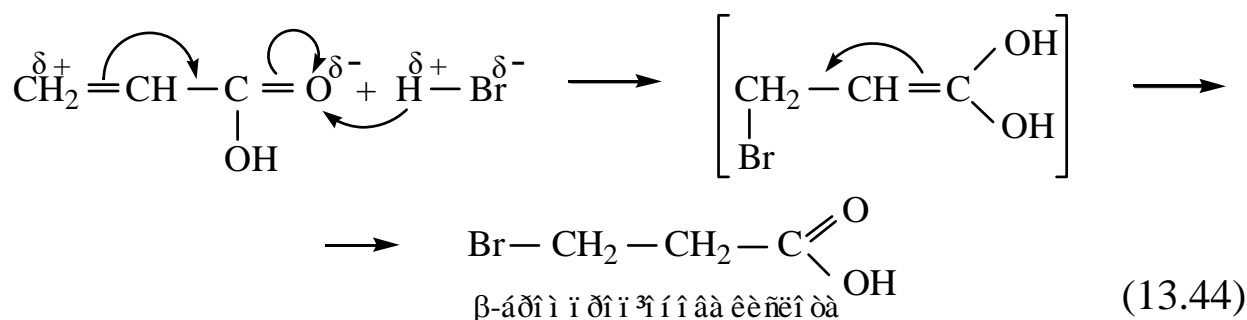
2. Гідрогенізація жирів. Естери гліцеролу з ненасиченими кислотами (гліцериди) гідруються в присутності дрібноподрібненого нікелю. Так, із рослинних олій (рідких продуктів) отримують маргарин – твердий рослинний жир:



триолеат гліцеролу

тристеарат гліцеролу

3. Приєднання гідрогенгалогенідів протікає всупереч правилу Марковнікова:



13.3 Дикарбонові насичені і ненасичені кислоти

Дикарбонові, або двохосновні, кислоти містять у молекулі дві карбоксильні групи. Їх номенклатура аналогічна до монокарбонових кислот (табл. 13.3.).

Таблиця 13.3

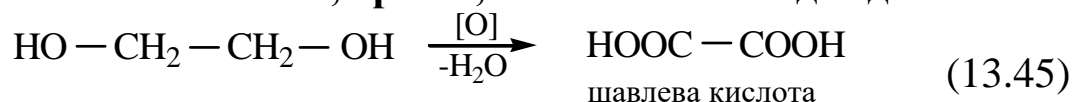
Назви дикарбонових кислот

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Тривіальна
HOOC-COOH	Етандіова кислота	Щавлева кислота
HOOC-CH ₂ -COOH	Пропандіова кислота	Малонова кислота
HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	Бутандіова кислота	Бурштинова кислота
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	Пентадіова кислота	Глутарова кислота
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	Гександіова кислота	Адипінова кислота
HOOC-(CH ₂) ₅ -COOH	Гептандіова кислота	Пімелінова кислота
HOOC-(CH ₂) ₆ -COOH	Октандіова кислота	Коркова кислота
$ \begin{array}{c} \text{HOOC} \backslash \text{C} = \text{C} / \text{COOH} \\ \text{H} / \quad \quad \backslash \text{H} \end{array} $	цис-Бутендіова кислота	Малеїнова кислота
$ \begin{array}{c} \text{H} \backslash \text{C} = \text{C} / \text{COOH} \\ \text{HOOC} / \quad \quad \backslash \text{H} \end{array} $	транс-Бутендіова кислота	Фумарова кислота
HOOC-C≡C-COOH	Бутиндіова кислота	Ацетилендикарбонова кислота

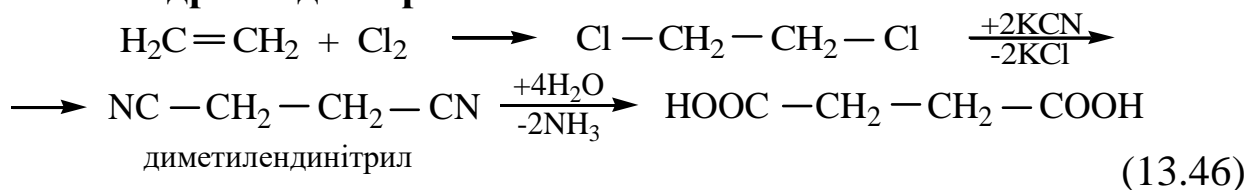
13.3.1 Методи одержання

Методи добування дикарбонових кислот аналогічні до одержання насичених і ненасичених монокарбонових кислот.

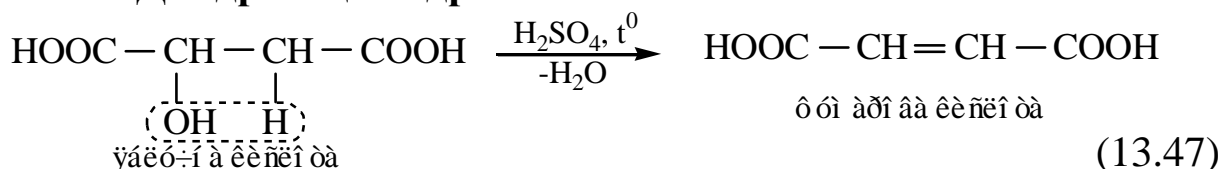
1. Окиснення алкенів, аренів, гліколей та альдегідів:



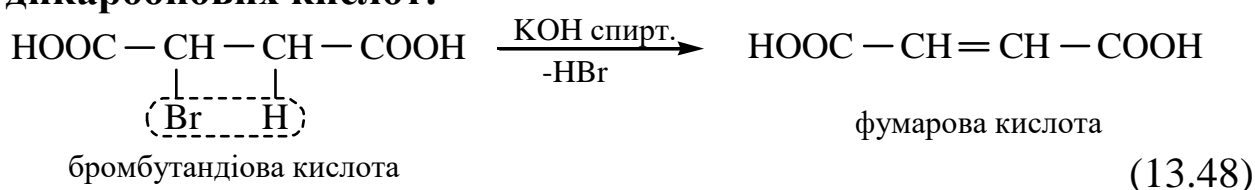
2. Гідроліз динітрилів:



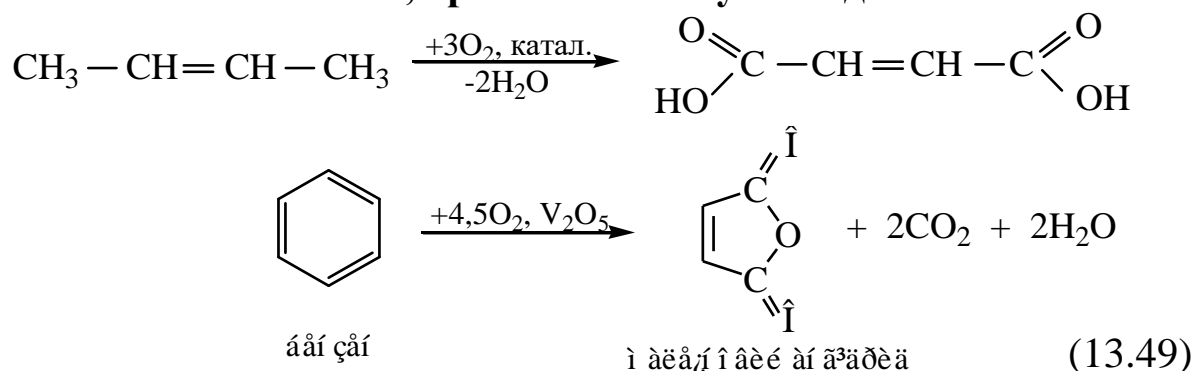
3. Дегідратація гідроксикислот:



4. Реакція дегідрогалогенування галогенпохідних дикарбонових кислот:

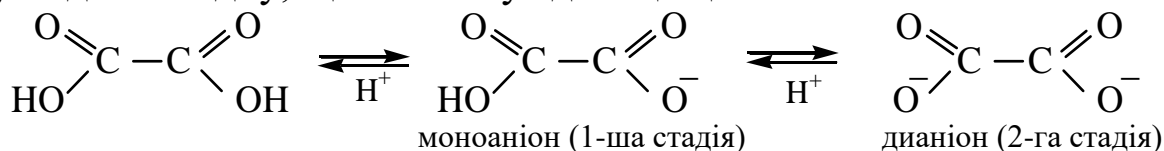


5. Окиснення алкенів, ароматичних вуглеводнів:



13.3.2 Фізичні й хімічні властивості дикарбонових кислот

Дикарбонові кислоти – кристалічні речовини, розчинні у воді. Нижчі представники дикарбонових кислот більш сильні, ніж монокарбонових. Це пояснюється взаємним впливом карбоксильних груп одна на одну, що полегшує дисоціацію:

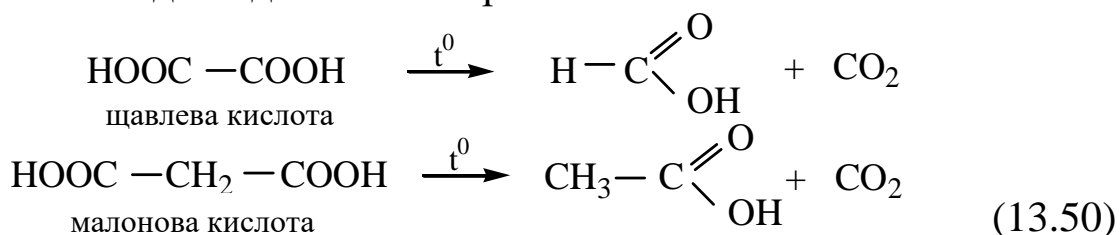


Перша стадія дисоціації протікає з більшою швидкістю, ніж друга, особливо для щавлевої і маленової кислот. Отже, найбільш сильною кислотою є щавлева. Кислотність глутарової й адипінової кислот практично не відрізняється від кислотності оцтової кислоти,

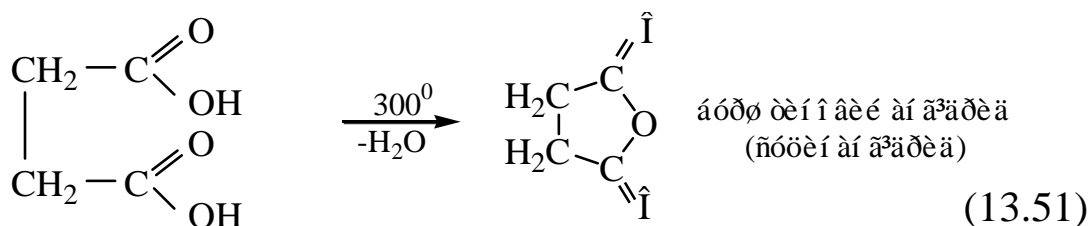
що пояснюється зменшенням взаємного індукційного впливу карбоксильних груп одна на одну.

Дикарбонові кислоти здатні утворювати повні й неповні солі (нейтральні і кислі), естери, аміді, галогенангідриди тощо. Разом з тим, наявність двох COOH-груп надає їм і певні особливості.

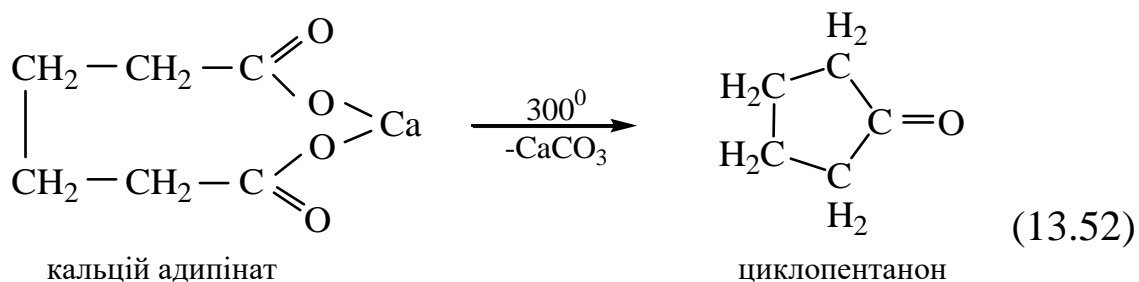
1. Декарбоксилювання щавлевої і маленової кислот. Під час нагрівання вказаних кислот і їх заміщених похідних до температури 140–190°C проходить декарбоксилювання (відщеплення CO₂) з утворенням відповідних монокарбонових кислот:



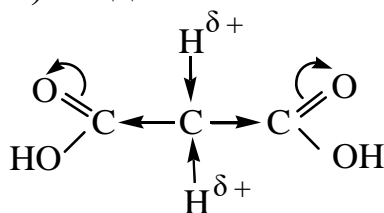
2. Утворення циклічних ангідридів. Бурштинова і глутарова кислоти під час нагрівання здатні утворювати циклічні ангідриди:



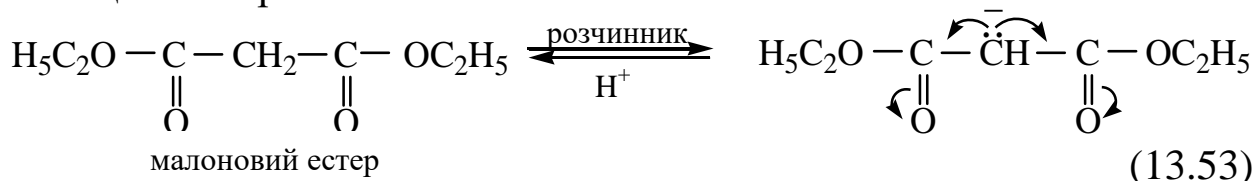
3. Піроліз кальцієвих або барієвих солей кислот, які містять 5 чи більше атомів карбону, приводить до утворення циклічних кетонів:



4. Синтези на основі естерів маленової кислоти. Атоми гідрогену метиленової групи маленової кислоти володіють високою кислотністю (активністю) завдяки значній поляризації зв'язку C-H:

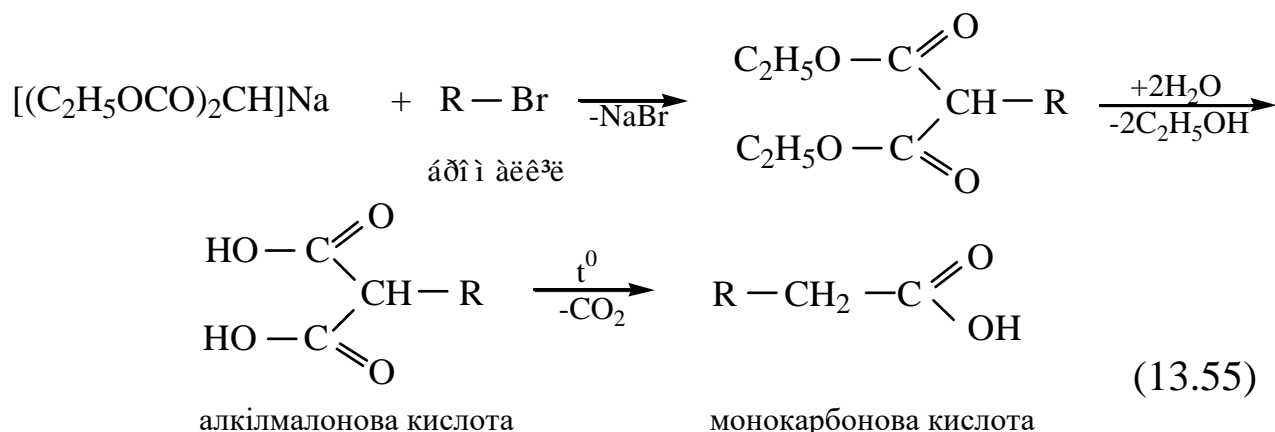
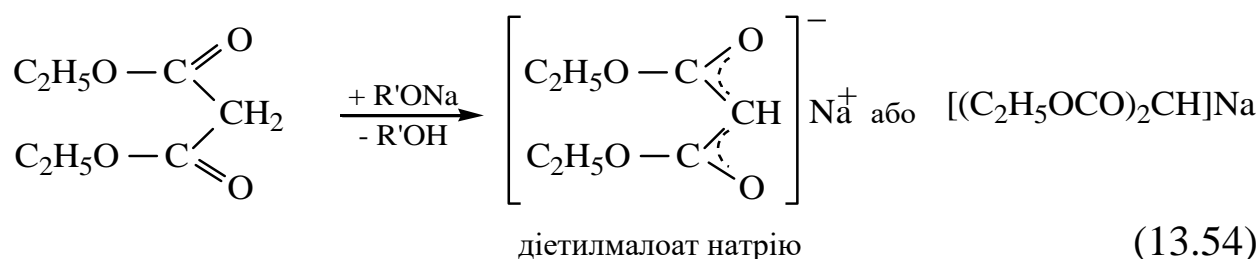


У синтезах використовують діетиловий естер маленової кислоти – так званий маленовий естер, у якого карбоксильні групи захищені естерними:

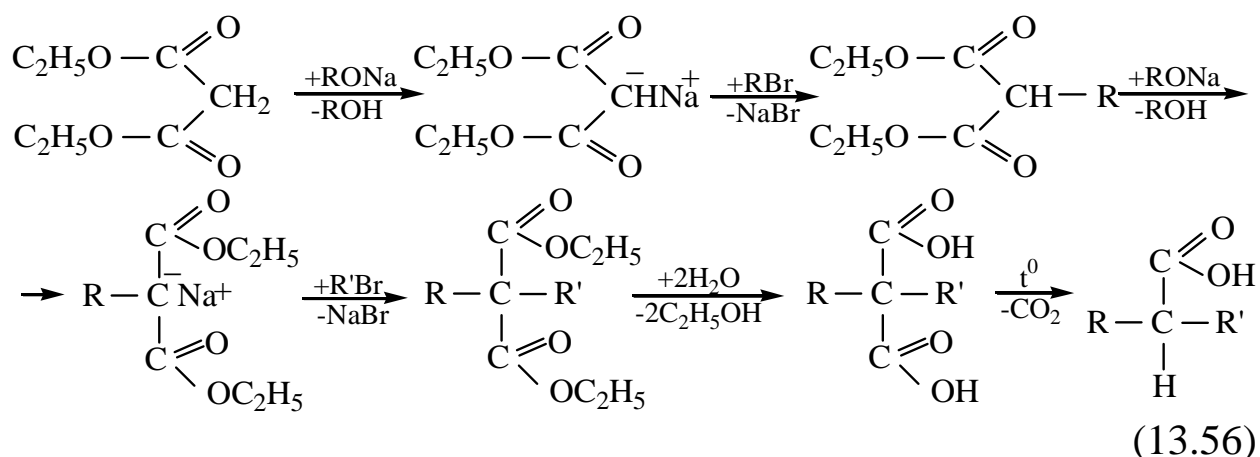


Маленовий естер здатний утворювати спряжений карбаніон, який є стійким завдяки делокалізації негативного заряду (-) атома карбону на п'яти атомах (три С і два О). У присутності алкоголятів лужних металів (етилат натрію) маленовий естер утворює натрій-маленовий естер, або діетилмаленоат натрію. Натріймаленовий естер порівняно легко алкілується, ацилюється, на чому базується його широке застосування в органічному синтезі для синтезу карбонових кислот.

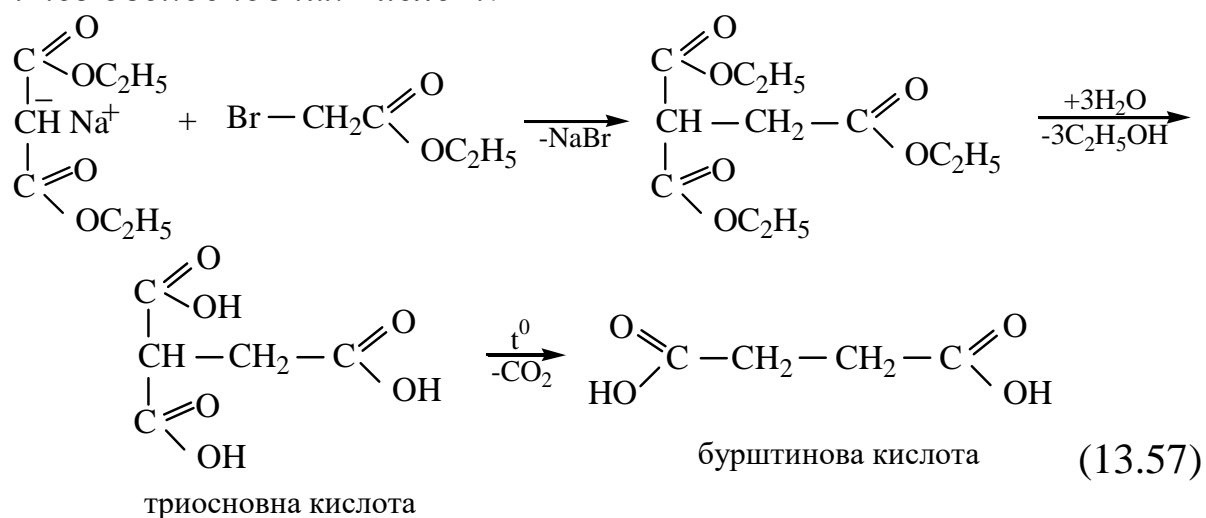
Синтези одноосновних кислот:



Якщо замінити в маленовому естері послідовно два атоми гідрогену на натрій, то отримаємо діалкілмаленову кислоту, а після декарбоксилювання – розгалужені карбонові кислоти:



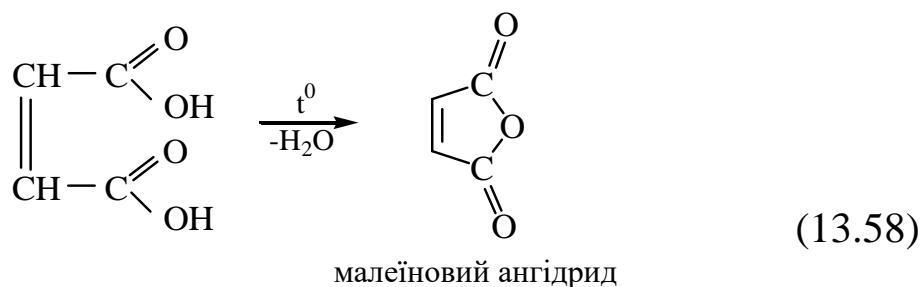
Синтез двоховиснових кислот:



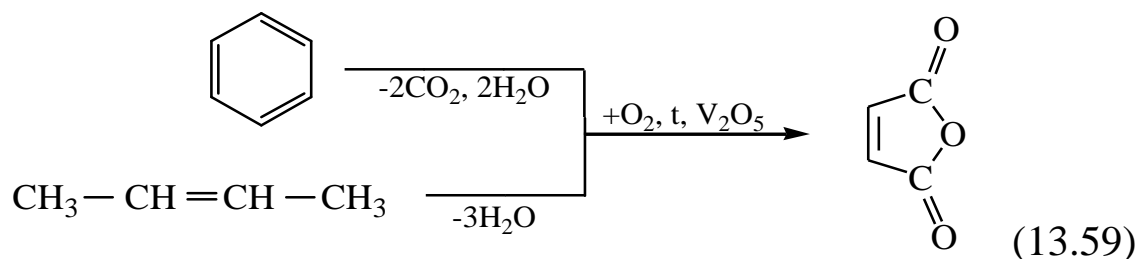
13.3.3 Фізичні та хімічні властивості ненасичених кислот

Ненасичені дикарбонові кислоти є більш сильними кислотами в порівнянні з насиченими, тому що взаємний вплив двох карбоксильних груп за системою π -зв'язків передається сильніше.

Малеїнова кислота служить джерелом отримання малеїнового ангідриду – промислового мономера у виробництві синтетичних смол і полімерів:



Промисловим методом синтезу малеїнового ангідриду є каталітичне окиснення бензину або бутенів киснем повітря:



Малеїнова кислота менш стійка й під час нагрівання або фото опромінення ізомеризується у фумарову кислоту:



Указані кислоти приєднують гідроген, галогени, воду, гідрогенгалогеніди за подвійним зв'язком, а за рахунок карбоксильних груп утворюють солі, складні естери, амідн тощо.

РОЗДІЛ 14. НІТРОГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ

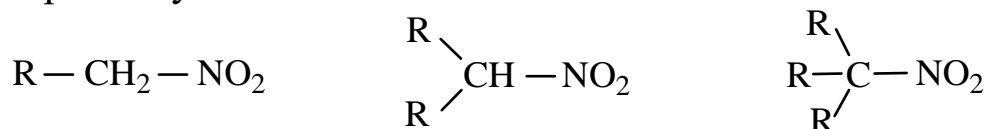
До нітрогеновмісних сполук належать сполуки, які містять у своєму складі C-N зв'язок. Їх поділяють на:

Нітросполуки	$R-NO_2$
Нітрозосполуки	$R-N=O$
Гідроксиаміни	$R-NH-OH$
Аміни	$R-NH_2$
Гідразини	$R-NH-NH_2$
Азосполуки	$R-N=N-R'$

Найбільше практичне значення мають нітросполуки й аміни.

14.1 Нітросполуки

Нітросполуки – похідні вуглеводнів, у яких один або декілька атомів гідрогену заміщені на нітрогрупу – NO_2 . Загальна формула насичених нітросполук $C_nH_{2n+1}NO_2$. Залежно від атома карбону, з яким зв'язана нітрогрупа, розрізняють *первинні*, *вторинні* й *третинні* нітросполуки:



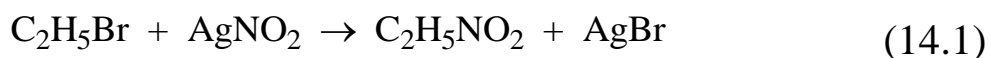
За правилами номенклатури IUPAC їх сформулюють за назвою алкану з додаванням префікса *нітро-*. Цифрою вказують положення нітрогрупи. Нумерацію починають з того кінця ланцюга, до якого ближче розташована NO_2 -група (табл. 14.1.1).

За аналогією з іншими функціональними похідними алканів ізомерія нітросполук залежить від положення нітрогрупи в ланцюзі й від будови ланцюга атомів карбону. Нітросполуки бувають також насичені й ненасичені.

14.1.1 Методи одержання

1. Нітрування алканів (розд. 4).

2. Нітрування алкілгалогенідів (В. Мейєр, 1872 р.):



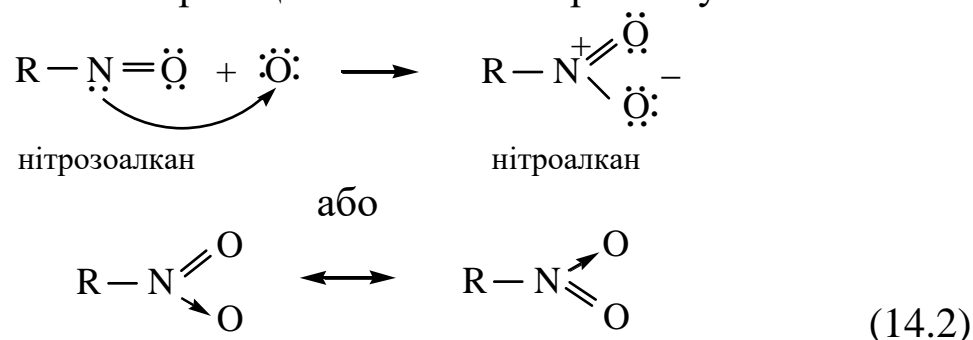
Побічним продуктом реакції є алкілнітрити $C_2H_5-O-N=O$.

Аліфатичні нітросполуки

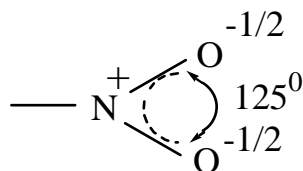
Формула	Номенклатура IUPAC
$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	Нітрометан
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NO}_2$	Нітроетан
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NO}_2$	1-Нітропропан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	2-Нітропропан
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NO}_2$	1-Нітробутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	2-Нітробутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-1-нітропропан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-2-нітропропан

14.1.2 Фізичні властивості

Нітросполуки аліфатичного ряду – висококиплячі, малорозчинні у воді, сильнополярні рідини або кристалічні речовини. Причина сильної полярності нітрогрупи полягає в її електронній будові. Нітрогрупа містить семиполярний зв'язок, утворення якого можна зобразити за допомогою реакції окиснення нітросполук:

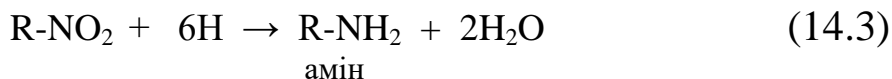


Унаслідок спряження 4π-електронної системи в нітрогрупі (NO_2) обидва зв'язки N-O вирівнюються й обидва атоми оксигену стають рівноцінними:

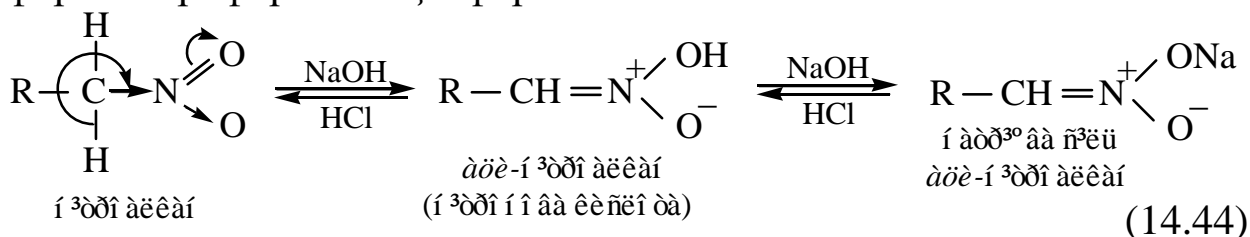


14.1.3 Хімічні властивості

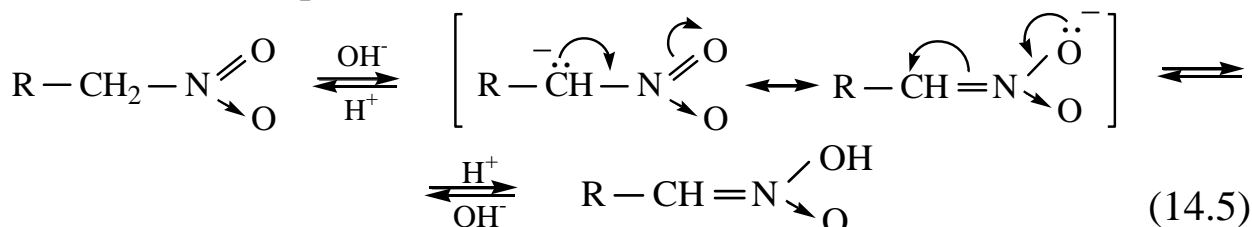
1. Відновлення нітросполук:



2. Таутомерія первинних і вторинних нітросполук. Нітрогрупа проявляє сильні електроноакцепторні властивості (*-I*, *-M*-ефекти). Тому атоми гідрогену в α -положенні до нітрогрупи володіють підвищеною рухливістю за рахунок σ, π -спряження. Така рухливість протонізованих атомів гідрогену дозволяє первинним і вторинним нітросполукам існувати у вигляді двох таутомерних форм: нітроформи й *аци*-форми:

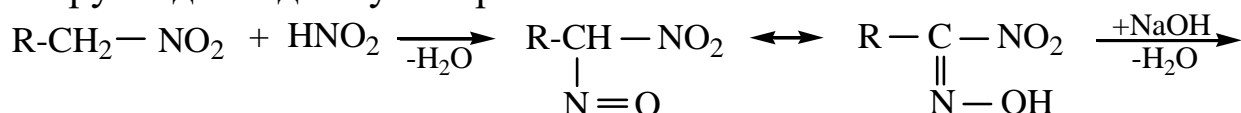


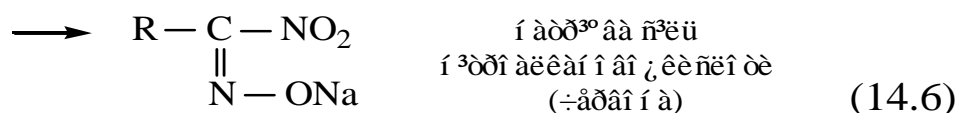
Механізм даної реакції:



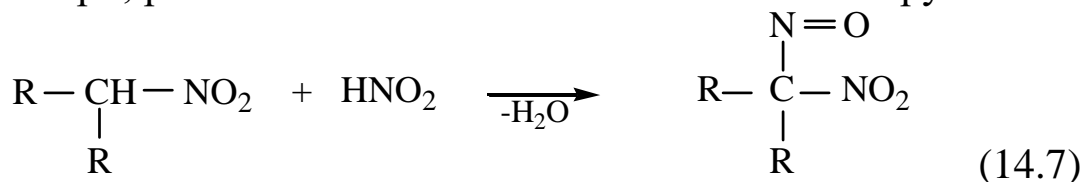
Аніон, що утворюється, стабілізується спряженням з групою N=O або C=N у граничних структурах. *аци*-Форма має кислі властивості, але не володіє електропровідністю. Такі сполуки називають “псевдокислотами”. У лужних середовищах вони утворюють солі. У кислому середовищі рівновага зсувається вліво. Третинні нітросполуки до таутомерії нездатні (немає α -положення до NO₂).

3. Реакції з нітритною кислотою. Первинні нітроалкани утворюють нітролові кислоти, які утворюють солі червоного кольору й здатні до таутомерії:



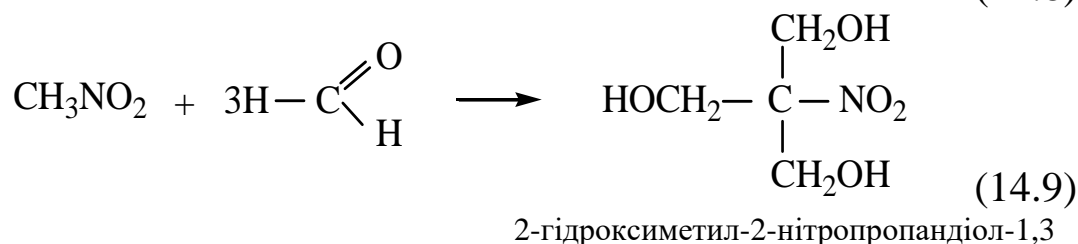
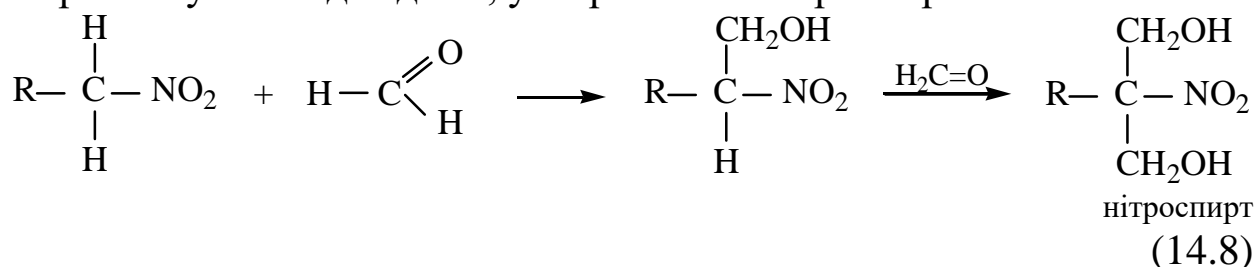


Вторинні нітросполуки утворюють псевдонітроли, що нездатні до таутомерії, розчини яких синього або зеленого кольору:



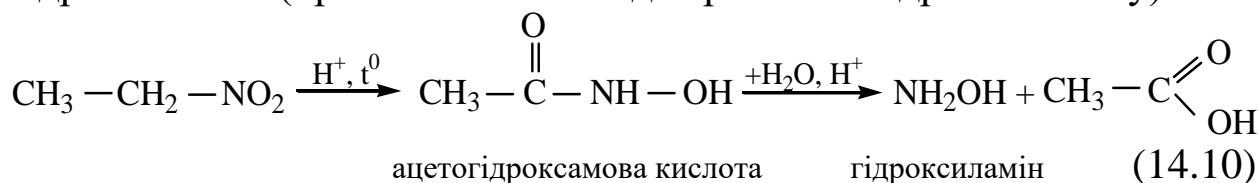
Третинні нітросполуки з нітритною кислотою не реагують, тому що не мають рухливого атома гідрогену в α -положенні.

4. Взаємодія з альдегідами або кетонами. Під час взаємодії нітросполук з альдегідами, утворюються нітроспирти:



Третинні нітроалкани з альдегідами не взаємодіють.

5. Дія сильних кислот (80–90 % H_2SO_4). Первинні нітроалкани утворюють у кислому середовищі карбонові кислоти й гідроксиламін (промисловий метод отримання гідроксиламіну):

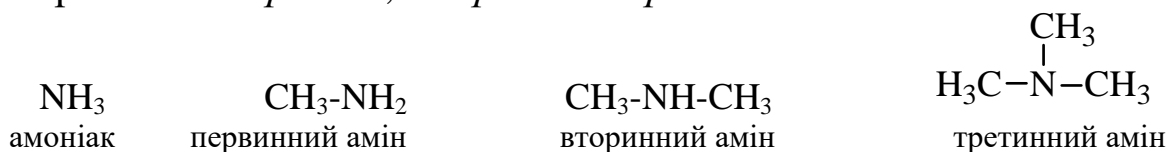


Нітросполуки використовують для виробництва вибухових і миючих речовин, реактивних і ракетних палив, розчинників.

14.2. Аліфатичні аміни

Аліфатичними амінами називаються похідні алканів, у яких один або декілька атомів гідрогену заміщені на аміногрупу $-\text{NH}_2$. Аміни можна розглядати як похідні амоніаку (аміаку) NH_3 , у якому

атоми гідрогену заміщені на вуглеводневі залишки (алкільні групи). Розрізняють *первинні, вторинні й третинні* аміни:



За номенклатурою IUPAC назви амінів утворюються шляхом додавання суфікса *-амін* до назви радикалу (для складних циклічних сполук до назви вихідної сполуки) із цифрою, яка вказує положення аміногрупи у вуглеводневому ланцюзі (табл. 14.2.1). За раціональною номенклатурою їх розглядають як похідні амоніака. Якщо алкільна група приєднана до атома нітрогену, її положення в складних амінах позначають через N (див. табл.).

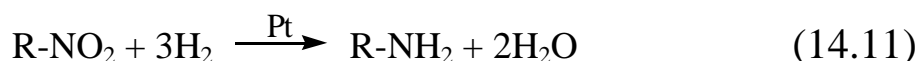
Таблиця 14.2.1

Аліфатичні аміни

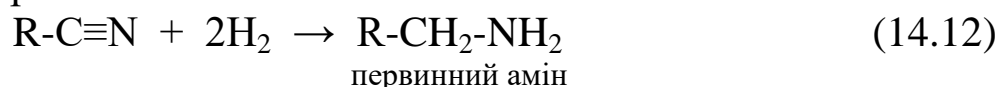
Формула	Номенклатура	
	IUPAC	раціональна
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	Метиламін	Метиламін
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	Етиламін	Етиламін
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	Бутиламін	Бутиламін
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Бутиламін-2	<i>втор</i> -Бутиламін
$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$	Диметиламін	Диметиламін
$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	N-метилпропіламін	Метилпропіламін
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3)_2$	N,N-диметилетиламін	Диметилетиламін

14.2.1 Методи одержання

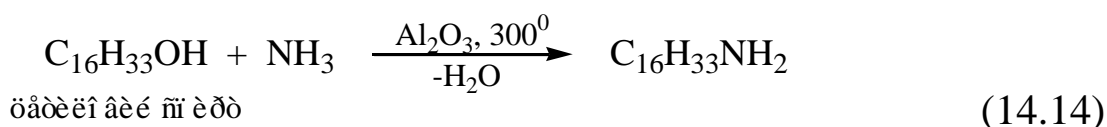
1. Відновлення нітросполук у присутності каталізаторів:



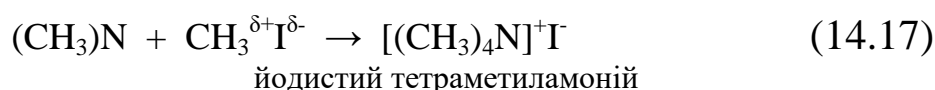
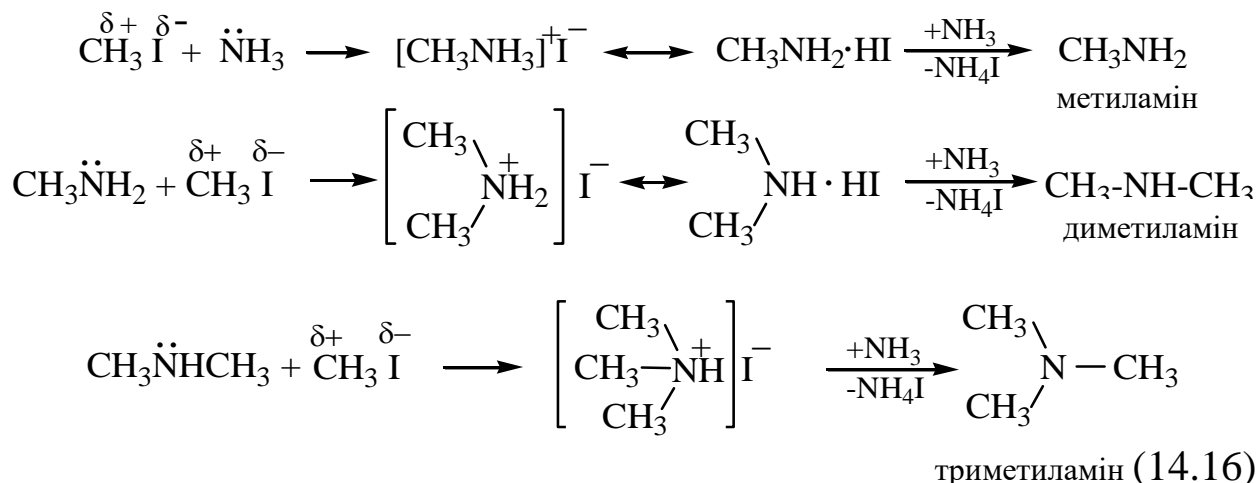
2. Відновлення інших нітрогеновмісних сполук. Нітрогеновмісні сполуки зі зв'язком C-N (нітрили $\text{R-C}\equiv\text{N}$, ізонітрили $\text{R-N}\equiv\text{C}$, нітросполуки R-N=O , азосполуки R-N=N-R') також під час відновлення утворюють аміни:



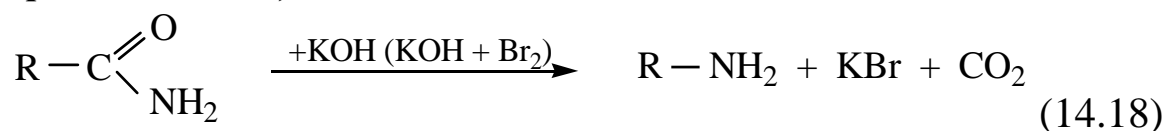
3. Алкілювання амоніаку спиртами:



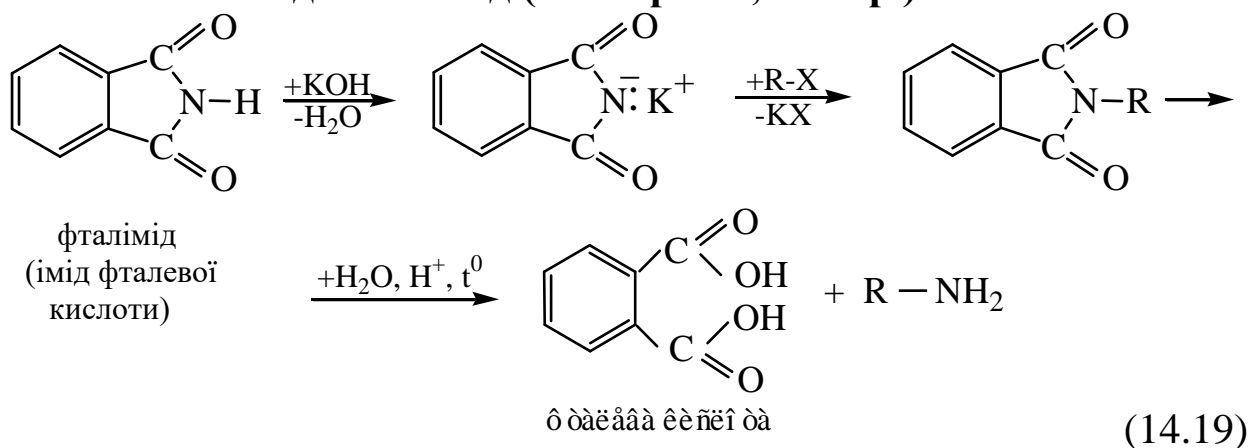
4. Алкілювання амоніаку галогеналкілами (А. Гофман, 1849):



5. Одержання з амідів кислот (перегрупування амідів за А. Гофманом, 1881):



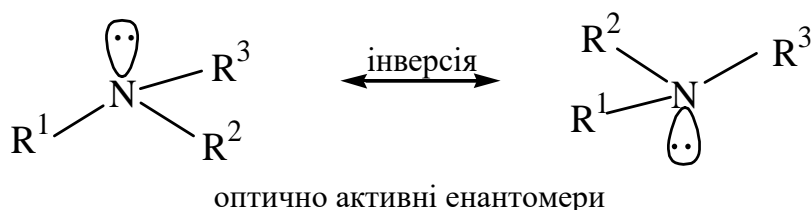
6. Фталімідний метод (З. Габріель, 1887 р.):



14.2.2 Фізичні властивості

Алкіламіни – це гази або рідини з неприємним запахом. Середні аміни мають запах гнилої риби. Вищі аміни без запаху. Температура топлення первинних амінів вища, ніж у вторинних і третинних, що пояснюється наявністю в них водневих зв'язків, слабших порівняно з водневими зв'язками в спиртів. Зв'язок N-H менш полярний, ніж O-H.

Аміни за аналогією з амоніаком утворюють пірамідальну молекулу з атомом нітрогену на вершині й з кутом між зв'язками R-N-R приблизно 106–108°:

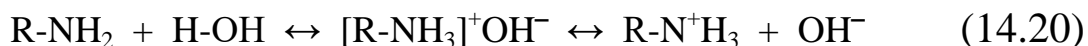


Роль четвертого замісника виконує орбіталь з неподіленою парою електронів атома нітрогену.

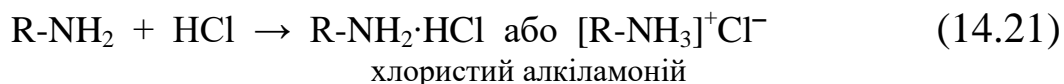
14.2.3 Хімічні властивості

Хімічні властивості амінів визначаються аміногрупою, нітроген якої містить рухому неподілену пару електронів. Тому аміни проявляють основні властивості.

1. Основні властивості. Аліфатичні аміни є сильними основами. Основність їх проявляється вже у водних розчинах, які мають лужну реакцію (наявність іонів OH⁻):



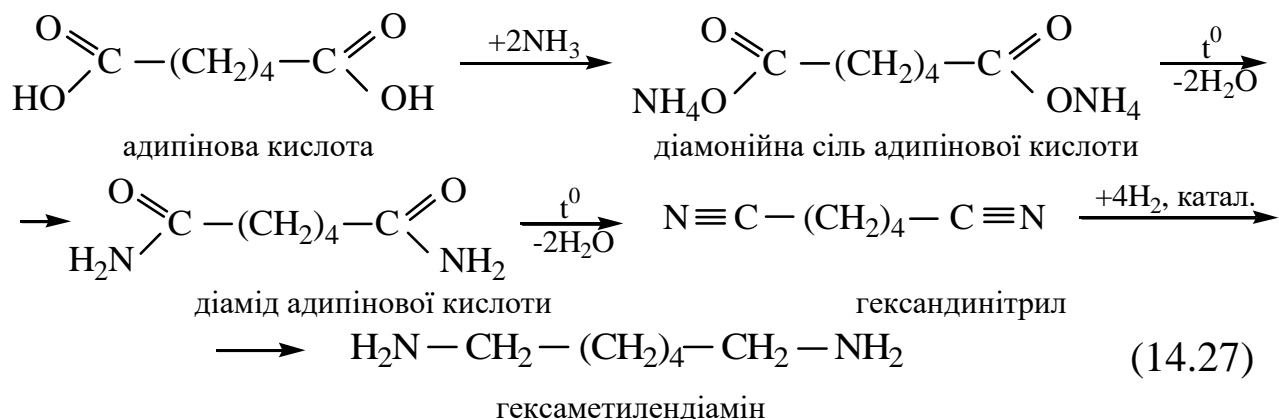
Під час взаємодії з мінеральними кислотами аміни утворюють солі:



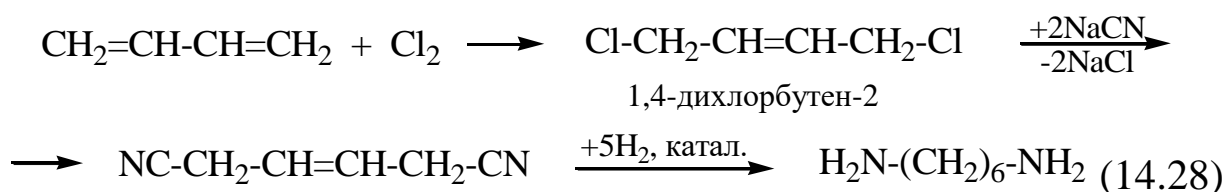
Протон кислоти H⁺ з атомом нітрогену утворює зв'язок донорно-акцепторного (координаційного) типу. Основність амінів вища за основність амоніаку за рахунок +I-ефекту алкільних груп, які збільшують електронну густину на атомі нітрогену. Унаслідок цього його вільна електронна пара отримує додаткову енергію і міцніше зв'язує протон кислоти. У неводних середовищах сила амінів зростає від первинних до третинних.

Діаміни одержують тими ж методами, що й моноаміни. Нижчі діаміни розчинні у воді і є більш сильними основами, ніж моноаміни.

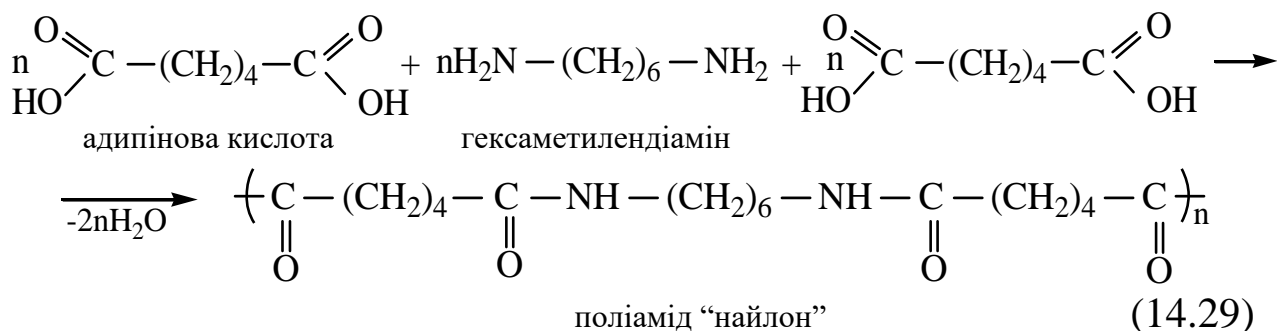
Найбільш широко застосовують гексаметилендіамін, який у промисловості добувають з адипінової кислоти:



Отримання гексаметилендіаміну з бутадієну-1,3 (дивінілу):



На основі гексаметилендіаміну добувають поліаміди й синтетичне волокно найлон за допомогою реакції поліконденсації:



РОЗДІЛ 15. ЕЛЕМЕНТОРГАНІЧНІ (МЕТАЛООРГАНІЧНІ) СПОЛУКИ

Сполуки, у молекулах яких атом карбону безпосередньо сполучений з атомом-неорганогеном (органогени – це H, O, N, S, Hal, P), називаються **елементорганічними сполуками** (ЕОС). Оскільки більшість неорганогенів – метали, використовують також іншу назву – *металоорганічні сполуки*.

За характером зв'язку карбон–елемент (C–E) усі елементорганічні сполуки поділяються на дві основні групи, що різко відрізняються між собою: 1) похідні *неперехідних* елементів; 2) похідні *перехідних* елементів.

Неперехідні, або *s*-, *p*-елементи, утворюють хімічний зв'язок за допомогою своїх зовнішніх *s*- або *p*-атомних орбіталей, оскільки всі їх глибинніші електронні оболонки заповнені повністю. При цьому виникають, як правило, міцні σ -зв'язки.

До групи елементорганічних сполук *перехідних* елементів належать сполуки *d*- і *f*-елементів, для яких *d*- або *f*-підрівні заповнені тільки частково і які здатні доповнювати їх унаслідок утворення зв'язку з іншими елементами.

Велика група *перехідних* елементів (Fe, Co, Ni, Cr, Ti, V, Mn тощо) має міцні хімічні зв'язки з ненасиченими сполуками внаслідок донорно-акцепторної взаємодії вільних *d*-орбіталей з π -електронами. Такі сполуки називаються *π -комплексними*, а для цикловмісних – “*сендвічевими*”.

Існує ще одна довільна класифікація елементорганічних сполук, їх поділяють на підгрупи, залежно від природи елемента: *металоорганічні* (МОС), *борорганічні* (БОС), *силіційорганічні* (СОС), *фосфорорганічні* (ФОС).

Назви елементорганічних сполук складаються з назв вуглеводневих залишків та елемента (так звані просто ЕОС):

CH_3Li – метиллітій;

$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ – діетилцинк;

$\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ – трипропілалюміній.

Назви змішаних ЕОС складаються з назв відповідних залишків, елемента та галогену, наприклад:

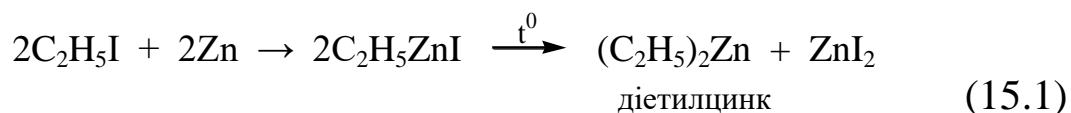
CH_3MgBr – метилмагнійбромід;

$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ – етилмагнійхлорид.

Назви ЕОС неметалів часто походять від назв їх гідридів:
 $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ – триметилфосфін (від фосфіну PH_3);
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ – діетилфосфін.

15.1 Загальні методи одержання

1. Алкілювання металів галогеналканами (Е. Франкланд, 1849):

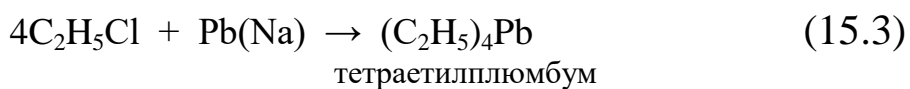


Взаємодія галогеналкану з металами залежить від багатьох чинників: природи алкілюючого агента й металу, розчинника, температури. Вплив природи органічної складової проявляється в тому, що галогеналкіли й галогеналіли реагують з металом відносно легко, галогенарени – з меншою швидкістю, а вінілгалогеніди – ще важче.

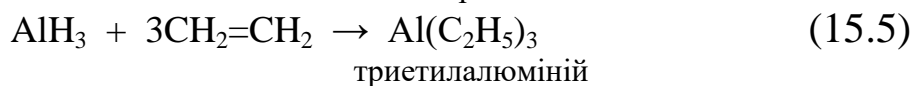
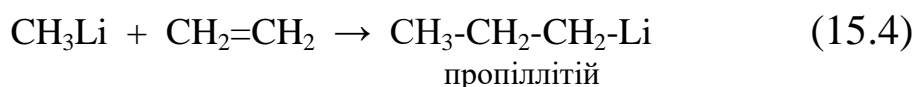
Особливо заслуговує на увагу синтез магнійорганічних сполук (В. Гриньяр, 1900), наприклад метилмагніййодиду:



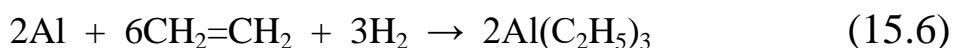
Етерні розчини таких сполук отримали назву *реактивів Гриньяра*. Якщо метали безпосередньо не реагують з галогенопохідними, то застосовують їх стопи з іншими металами:



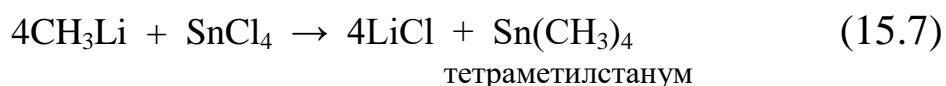
2. Приєднання елементів, їх гідридів, галогенів або солей до ненасичених сполук:

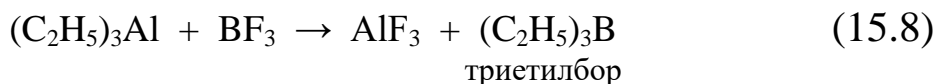


У промисловості замість гідридів застосовують безпосередньо метали в присутності водню (К. Циглер, 1955 р.). Реакцію проводять при 80-100 °С і тиску 8 МПа:

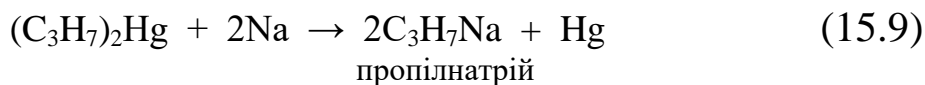


3. Взаємодія металоорганічних сполук активніших металів з галогенідами менш активних:

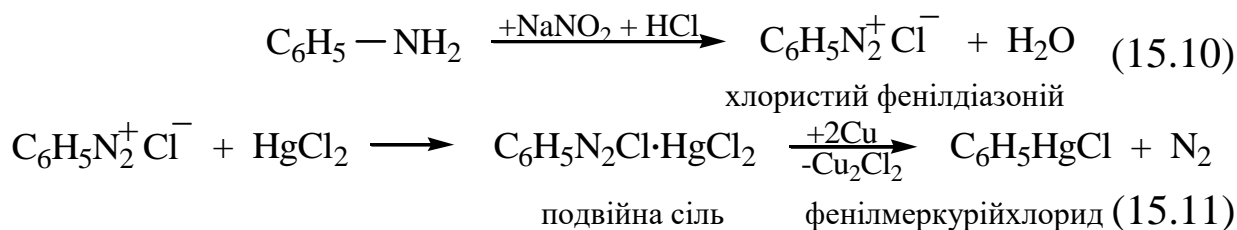




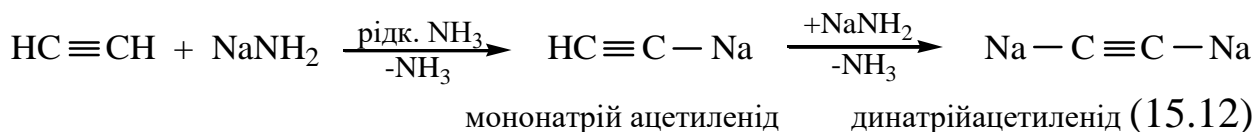
4. Взаємодія металорганічних сполук з активнішими металами:



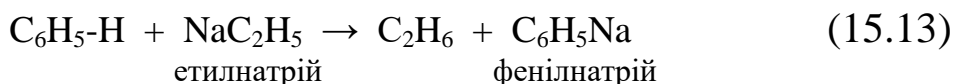
5. Діазометод (О. Несмеянов, 1928). При дії на солі діазонію галогенідами багатьох металів одержують подвійні солі, які в присутності порошку міді розщеплюються з виділенням азоту утворенням відповідних елементорганічних сполук:



6. Реакції металування. За наявності в молекулі реакційного “кислого” атома гідрогену можлива реакція заміщення його атомом металу. До таких сполук (С-Н-кислот) належать ацетилен і його монопохідні:



Навіть бензен як гідрокарбон кисліший, ніж етан, вступає в реакцію металування:



15.2 Елементорганічні сполуки лужних металів, магнію, бору, алюмінію

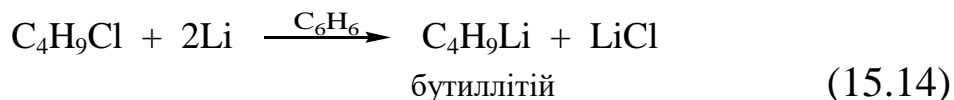
15.2.1 Сполуки лужних металів

Хімічний зв'язок С-Е для таких сполук сильно поляризований, його ступінь іонізації досягає 50 %. Їх реакційна здатність значна, особливо для лужних металів. Тому останні під час взаємодії з водою, вуглекислим газом, спиртами реагують з вибухом, на повітрі самозаймаються, що викликає необхідність проводити технологічні операції з ними в атмосфері сухого нітрогену або інертних газів.

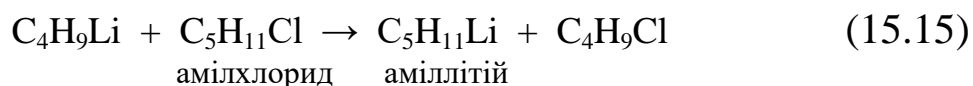
З елементорганічних сполук лужних металів практичне застосування знайшли похідні літію (бутиллітій або метиллітій) і натрію

(амілнатрій) як складові каталізаторів стереорегулярної полімеризації алкенів і дієнів.

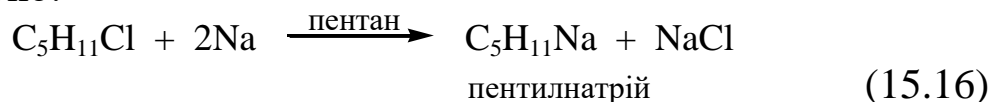
Безпосередня взаємодія літію з галогеналкілами проходить у цілому задовільно. Звичайно використовують найменш реакційні хлоралкани:



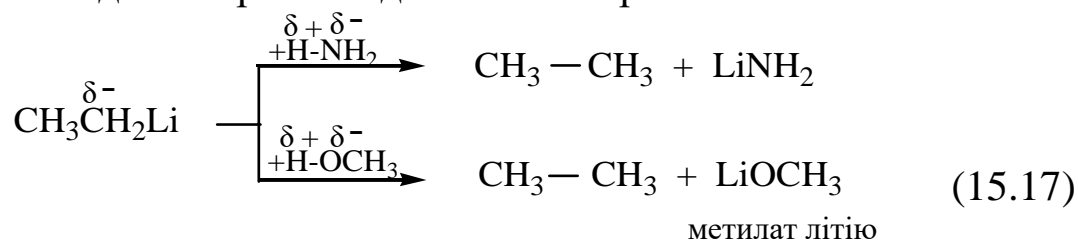
З метою запобігання реакції Вюрца алкілпохідні літію часто синтезують за допомогою реакції обміну, використовуючи інші алілхлориди:



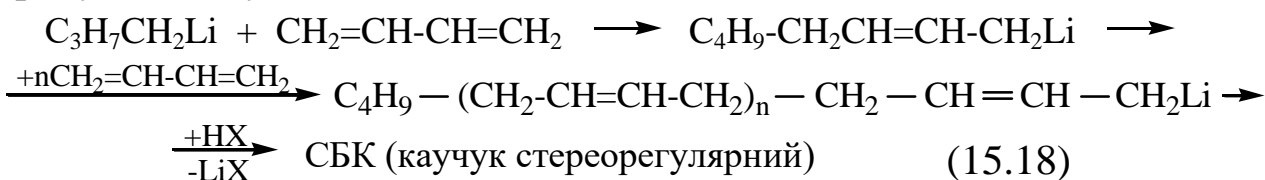
Натрійпохідні одержують за відносно низьких температур у середовищі алканів, застосовуючи спеціальні суспензії високодисперсного натрію:



Завдяки сильнополяризованому зв'язку $\delta^-\text{C} \leftarrow \text{M}^{\delta+}$, алкільні похідні лужних металів є сильними основами. Так, сполуки алкіллітію активно взаємодіють зі сполуками з рухливим гідрогеном, приєднуються до полярних подвійних і потрійних зв'язків:



Важливою є реакція полімеризації дієнових мономерів у присутності бутиллітію:

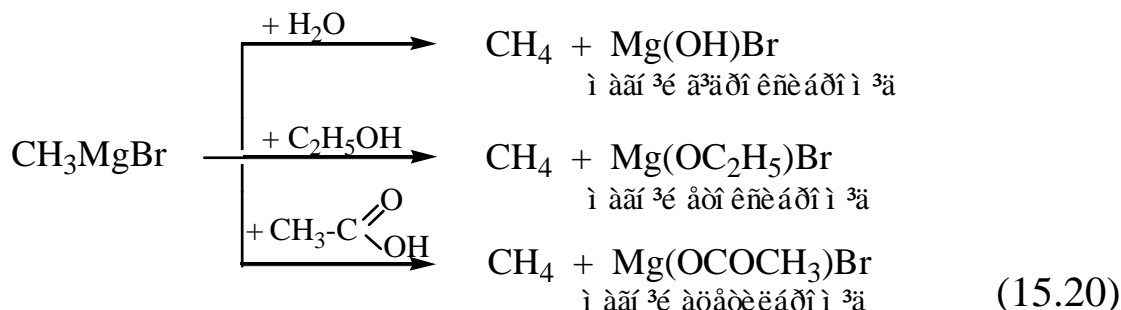
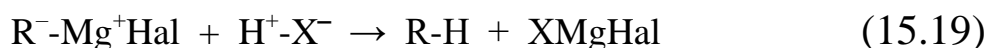


15.2.2 Сполуки магнію

Елементорганічні сполуки магнію (реактиви Гриньяра) знайшли широке застосування в синтезі нових органічних речовин.

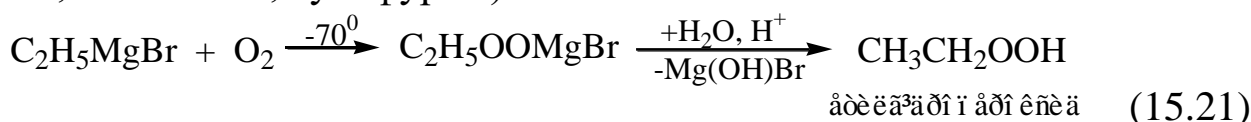
Реакції Гриньяра можна згрупувати в декілька основних видів.

1. Взаємодія зі сполуками з кислим гідрогеном (водою, спиртами, карбоновими кислотами тощо), яка відбувається за загальною схемою:

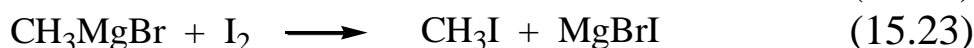
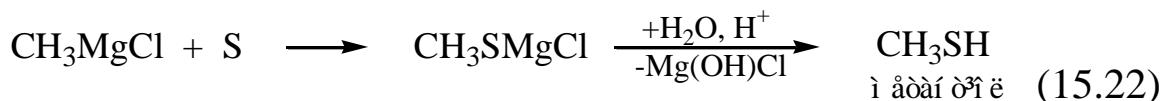


У наведених реакціях за кількістю виділеного метану визначають вміст сполук з рухливим гідрогеном (*аналіз “активного” гідрогену методом Л. Чугаєва–Ф. Церевітінова*).

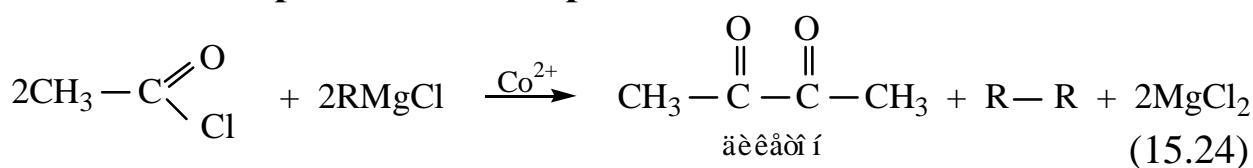
2. Взаємодія з електронегативними елементами (галогенами, киснем, сіркою):



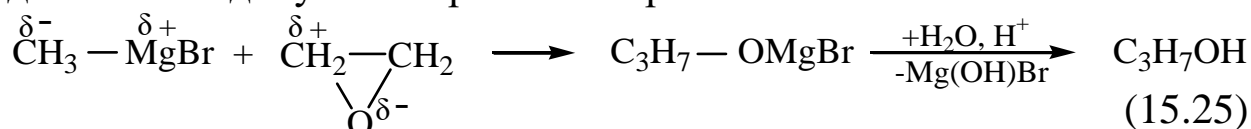
Із сульфуром, йодом чи бромом більшість реакцій відбувається з утворенням відповідних тіолів (меркаптанів), алкіл(арил)йодидів або бромідів:



3. Реакції приєднання за кратними зв'язками C=O, C=N, C≡N:



4. Взаємодія із циклічними етерами. Реакції такого типу дозволяють добувати первинні спирти:



Більш напружені циклічні триметиленокси́ди (оксетани) взаємодіють зі сполуками Грин'єра повільніше, а стійкіші циклічні етери, починаючи з тетраметиленоксидів (оксоланів), узагалі не

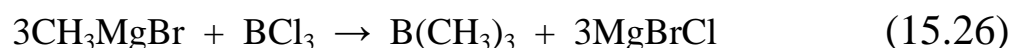
взаємодіють. Це дозволяє застосовувати етери такої природи, як розчинники металоорганічних сполук; наприклад, тетрагідрофуран – розчинник реактивів Грин'єра і Нормана.

15.2.3 Сполуки бору

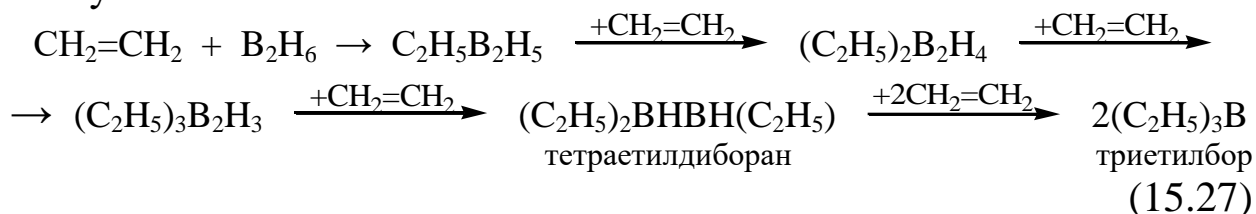
Борорганічні сполуки (БОС) розглядають як похідні боргідридів на зразок борану BH_3 , диборану B_2H_6 тощо. З борану, наприклад, можна утворити чотири види похідних: RBX_2 , R_2BX , R_3B , $\text{R}_4\text{B}^-\text{M}^+$, $\text{X}=\text{Hal}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}'$, $-\text{NR}'_2$:

- CH_3BCl_2 – метилбородихлорид;
- $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BI}$ – діетилборойодид;
- $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ – триметилбор;
- $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{B}(\text{OH})$ – дипропілборатна кислота;
- $(\text{CH}_3)_4\text{B}^-\text{Na}^+$ – тетраметилборат натрію.

Борорганічні сполуки синтезують в основному згідно з методами одержання БОС алкілюванням або арилюванням галогенідів бору, естерів боратної кислоти $\text{B}(\text{OR})_3$, елементарганічними сполуками:

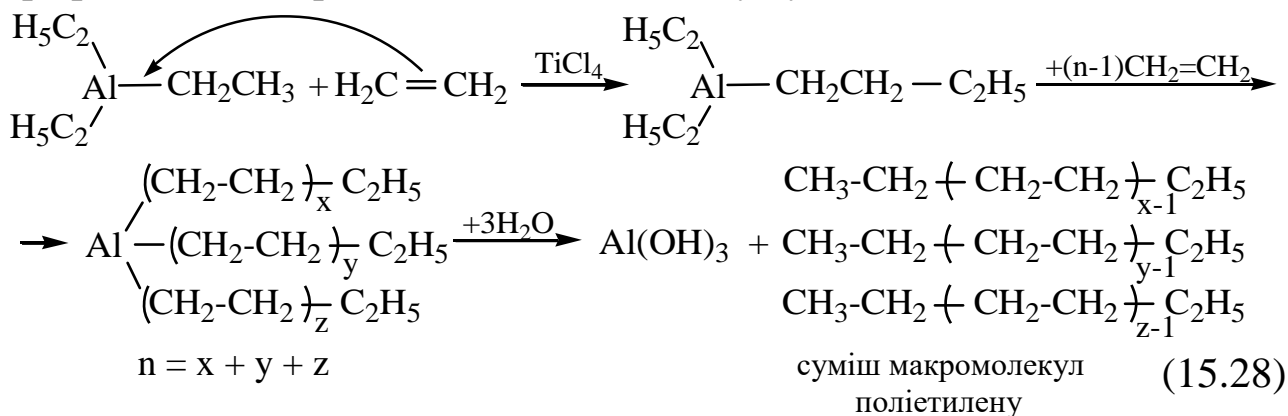


Крім того, використовують реакцію гідроборування ненасичених сполук:



15.2.4 Сполуки алюмінію

Широке застосування знайшли елементарганічні сполуки алюмінію завдяки можливості їх промислового синтезу. Так, триетилалюміній використовують як ефективний каталізатор стереографічної полімеризації алкенів і дієнів у суміші з TiCl_4 :



Загалом елементорганічні сполуки алюмінію нагадують магнійорганічні: розщеплюються водою та іншими протоновмісними сполуками, самозаймаються на повітрі тощо.

15.3 Силіційорганічні сполуки

Велику групу елементорганічних сполук складають похідні силіцію, аналога карбону. На відміну від останнього, силіцій сильніше проявляє електронодонорні (металічні) властивості, тому що його валентні електрони знаходяться далі від ядра й зв'язані з ним слабкіше. Унаслідок цього атом силіцію схильний до утворення одинарних хімічних зв'язків з електронегативнішими елементами, а сполук з ненасиченими зв'язками не існує.

Силіційорганічні сполуки бувають низькомолекулярні та високомолекулярні. Низькомолекулярні сполуки можна розглядати як похідні гідридів силіцію або силанів (від SiH_4 – силан).

Види силіційвмісних речовин:

Силани:

SiH_4 – силан;

Si_2H_6 – дисилан.

Силани, як правило, нестійкі сполуки, вищий силан, якого вдалося синтезувати – октасилан Si_8H_{18} .

Алкілсилани:

$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ – тетраметилсилан;

$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ – диметилдіетилсилан.

Галогенсилани й галогеналкілсилани:

H_2SiCl_2 – дихлорсилан;

HSiCl_3 – трихлорсилан;

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ – диметилдихлорсилан.

Алкоксилани (естери ортосилікатної кислоти $\text{Si}(\text{OH})_4$) та їх похідні:

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ – тетраметоксисилан;

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ – диметоксидипропоксисилан.

Силаноли та їх похідні:

$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ – диметилсиландіол;

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si-OH}$ – триетилсиланол.

Силазани та їх похідні:

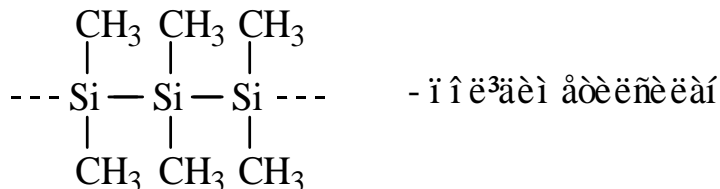
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH}_2$ – триметилсилазан.

Силоксани:

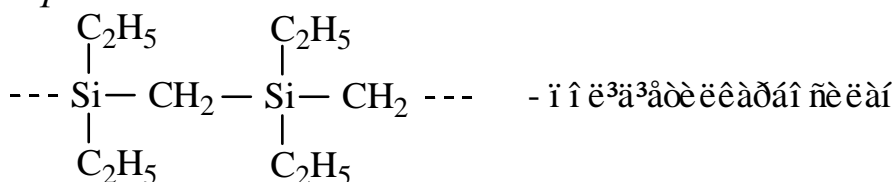


Високомолекулярні силіційорганічні сполуки поділяються на такі види:

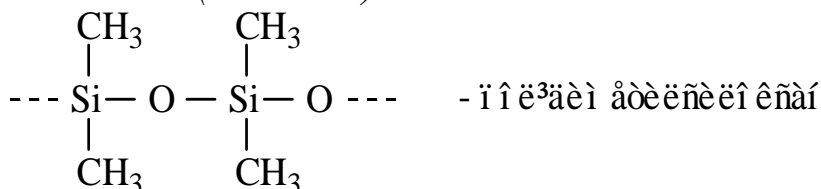
Поліорганосилани:



Поліорганокарбосилани:

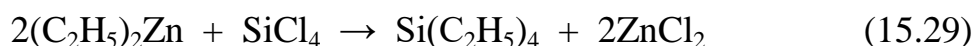


Поліорганосилоксани (силікони):

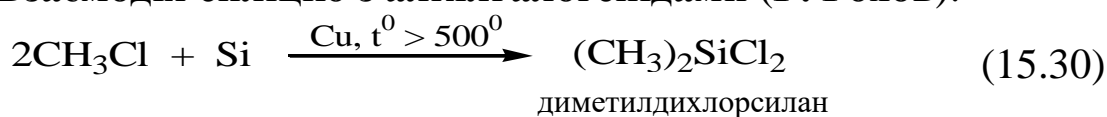


15.3.1 Методи одержання

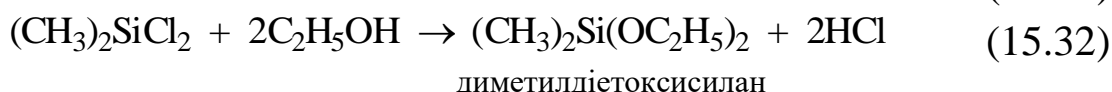
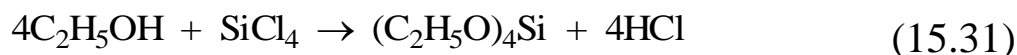
1. Взаємодія галогенідів силіцію та алкоксиланів з металорганічними сполуками (Ш. Фрідель, Дж. Крафтс, 1863 р.):



2. Взаємодія силіцію з алкілгалогенідами (Г. Рохов):



3. Дія спиртів, карбонових кислот, амінів на галогеналкілсилани. Цей метод дозволяє синтезувати будь-які силіційорганічні сполуки:

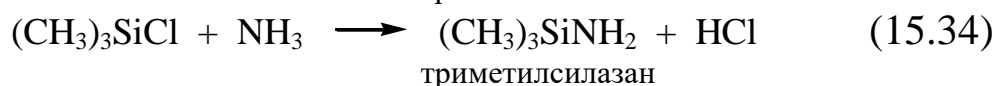
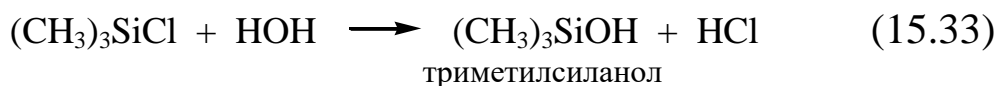


15.3.2 Хімічні властивості

Силани та їх неповні алкілпохідні — нестійкі сполуки, легко розкладаються під дією води та інших протоновмісних реагентів, лугів, самозаймаються на повітрі й тому не набули практичного

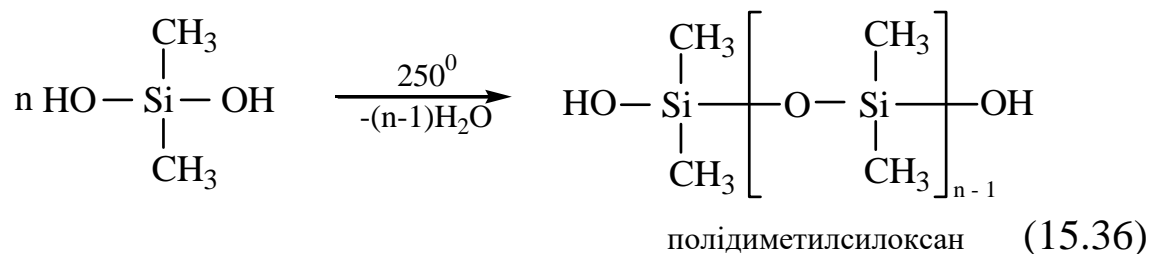
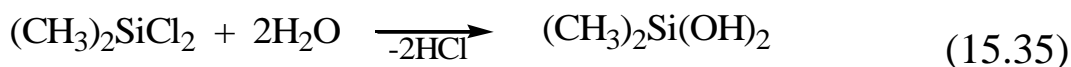
застосування. Це викликано тим, що зв'язок $\delta^- \text{H} \leftarrow \text{Si}^{\delta+}$ полярніший, ніж $\delta^- \text{C} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$, напрям зміщення електронної густини якого протилежний. Крім того, на міцність зв'язку суттєво впливає і розмір атомів. Так, ковалентний радіус атома Si дорівнює 0,117 нм, а карбону – 0,077 нм. Атом силіцію в силанах не повністю екранований атомами гідрогену від дії атакуючих реагентів.

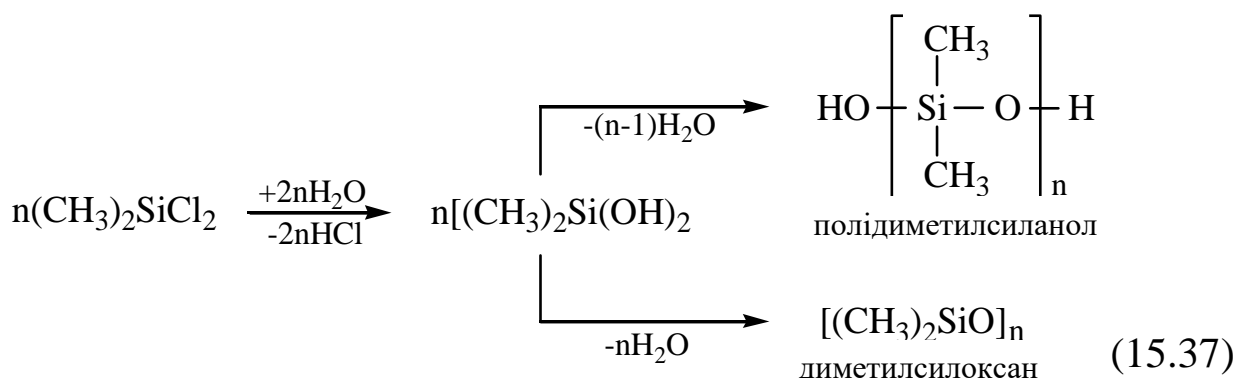
Тетраалкілсилани, як більш екрановані, схожі своїми властивостями на алкани. У галогеносиланів (алкілгалогенсиланів) також існує високореакційний зв'язок Si-Cl, який легко розщеплюється під дією води, спиртів, амінів тощо. Галогенсилани за своїми хімічними властивостями нагадують хлорангідриди карбонових кислот, і тому їх широко використовують для синтезу силіційорганічних сполук:



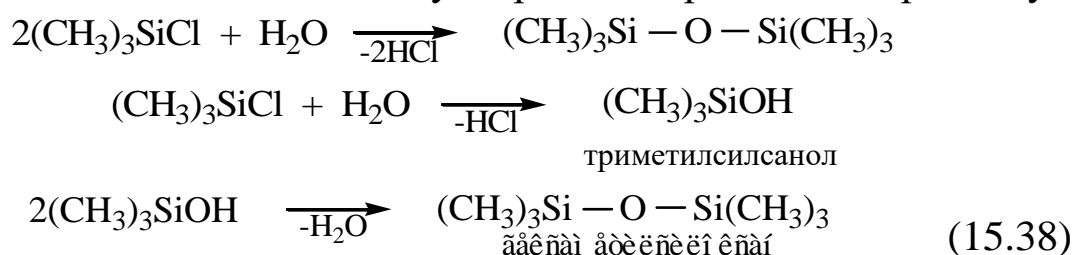
Здатність силанолів легко відщеплювати воду з утворенням силіційорганічних етерів – силоксанів була використана для одержання їх високомолекулярних аналогів.

Так, діалкіл(діарил)хлорсилани під час гідролізу дають відповідні силандіоли, які надалі вступають у реакцію поліконденсації з утворенням поліорганосилоксанів (полісилоксанів). Причому під час гідролізу диметилдихлорсилану утворюються як лінійні (15.35; 15.36), так і циклічні (15.37) олігомери й полімери-полідиметилсилоксани:

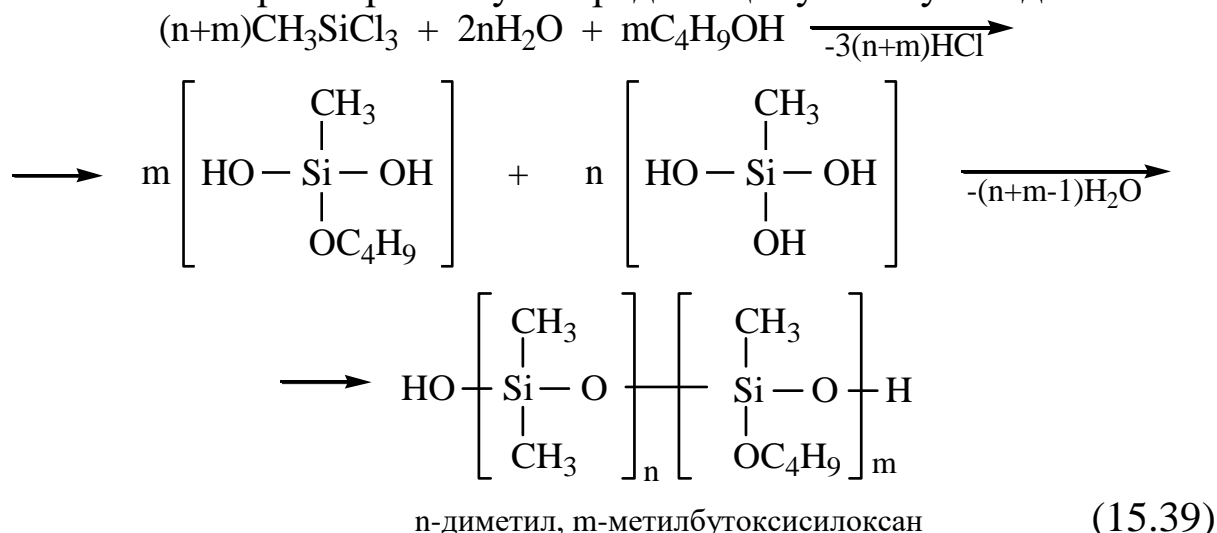




Синтез гексаметилсилоксану гідролізом триметилхлорсилану:



Деколи синтез тримірних поліметилсилоксанів проводять гідролізом метилтрихлорсилану в середовищі бутанолу з водою:



Лінійні силоксани з молекулярною масою 25 000–75 000 використовують як герметики, компаунди, мастила з високою термічною стійкістю.

Високомолекулярні силоксани – силіційорганічні каучуки з молекулярною масою 200 000–700 000 застосовують для виготовлення термостійких, електроізоляційних, еластичних гум з біологічною і хімічною інертністю.

15.4 Фосфорорганічні сполуки

Атом фосфору в органічних сполуках проявляє три- і п'ятивалентність, на відміну від атома нітрогену, для якого остання не

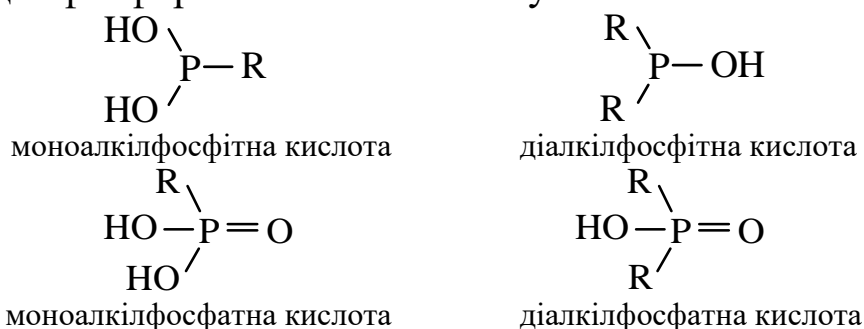
існує. Це стає зрозумілим, якщо порівняти їх електронну будову: Фосфор – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^0$, Нітроген – $1s^2 2s^2 2p^3$.

У незбудженому стані валентність фосфору дорівнює трьом (p^3). Але в разі збудження $3s^2$ -електронів один із них може перейти на $3d$ -підрівень, унаслідок чого атом фосфору стає п'ятивалентним ($3sp^3d$).

Органічні сполуки п'ятивалентного фосфору стійкіші, ніж тривалентного. Енергія зв'язків P–H і P–C менша, ніж відповідних зв'язків N–H і N–C. Як менш електронегативний елемент, порівняно з нітрогеном, фосфор утворює міцніші зв'язки з електронегативними галогенами, киснем.

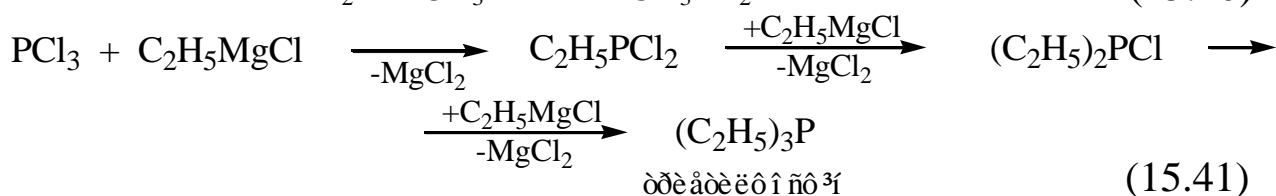
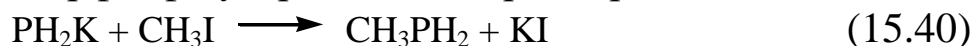
Основні фосфорорганічні сполуки, що містять зв'язок P–C, умовно поділяють на похідні фосфіну PH_3 (алкіл(арил)фосфіни: CH_3PH_2 – метилфосфін (первинний фосфін), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}_3$ – діетилфосфін (вторинний фосфін) і продукти їх окиснення – фосфіноксиди й фосфоровмісні кислоти.

Похідні фосфоровмісних кислот бувають таких типів:

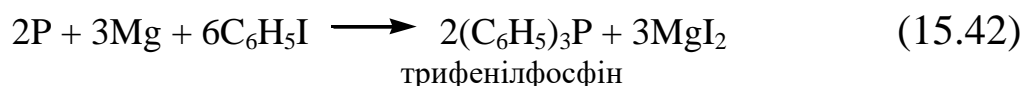


15.4.1 Методи одержання

Алкілфосфіни добувають алкілуванням фосфідів металів або взаємодією трихлорфосфіну з реактивом Грин'єра:

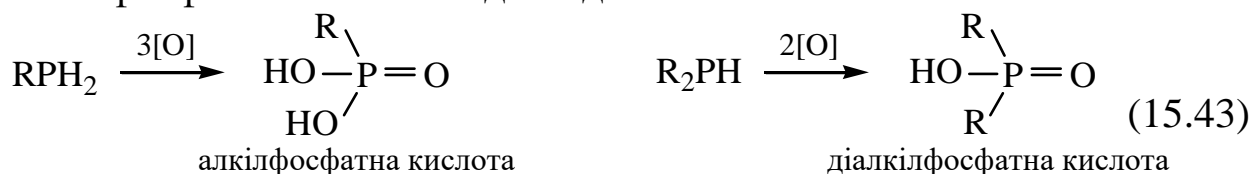


Існує також спосіб добування фосфорорганічних речовин безпосередньо з фосфору. Зокрема, під час взаємодії білого фосфору з магнієм і фенілйодидом утворюється трифенілфосфін:

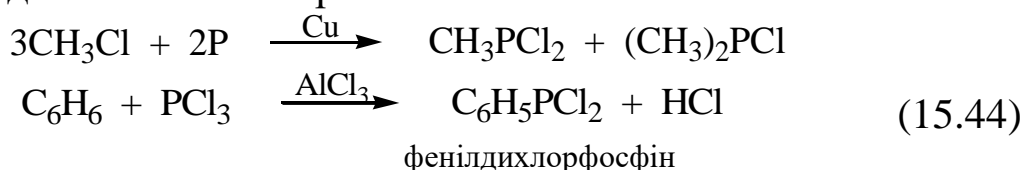


15.4.2 Хімічні властивості

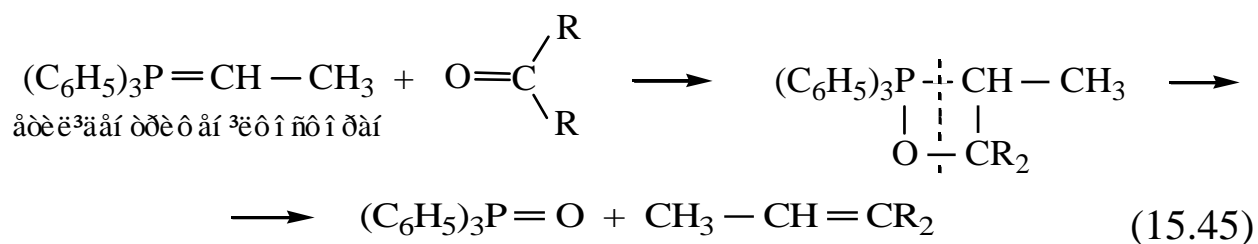
Алкілфосфіни – це гази, що легко займаються на повітрі, або рідини. Триалкілфосфіни – кристалічні речовини. Первинні та вторинні фосфіни під час окиснення перетворюються в похідні фосфітних і фосфатних кислот відповідно:



Важливими проміжними сполуками синтезу ФОС є *хлорофосфіни*, особливо ароматичні. Здебільшого – це рідини з різким запахом, що димлять на повітрі.

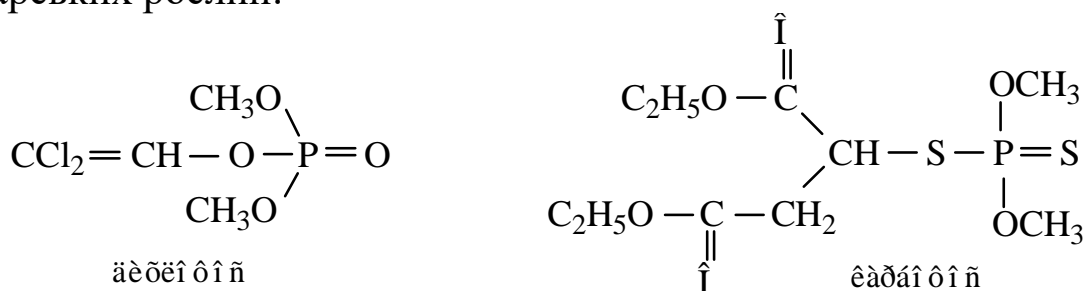


Алкіліденфосфорани називають *алкілідами* (фосфонійілідами). Фосфонійіліди – досить сильні нуклеофіли й легко взаємодіють з карбонільними сполуками (альдегідами, кетонами) з одержанням алкенів:



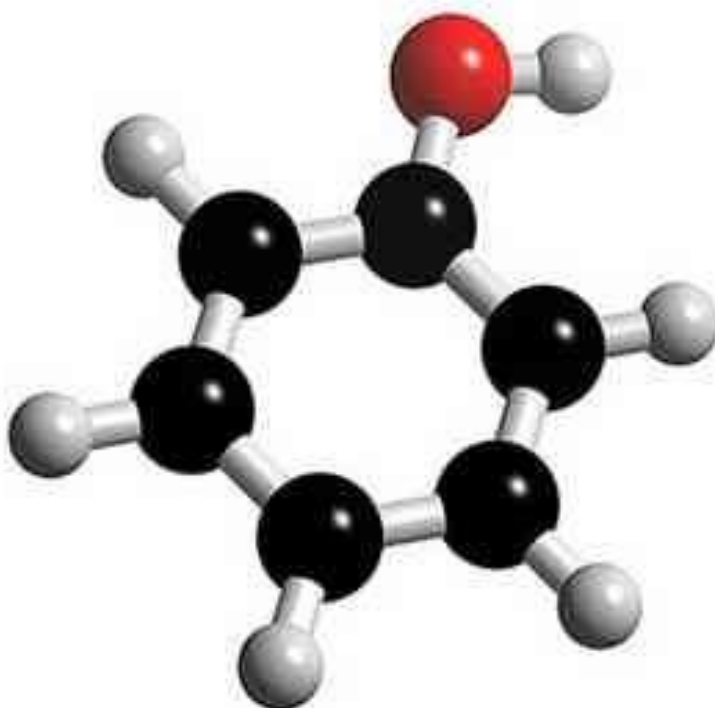
Реакція (15.45) отримала назву *реакції Віттіга*. Вона дозволяє синтезувати алкени зі строго визначеним положенням подвійного зв'язку.

Похідні фосфітних та фосфатних кислот знаходять застосування як інсектициди для боротьби зі шкідниками сільськогосподарських рослин:



ЧАСТИНА ІІІ

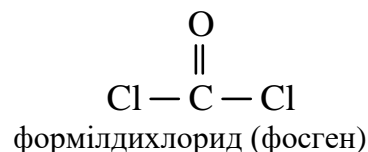
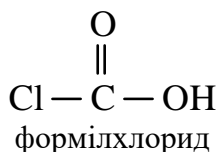
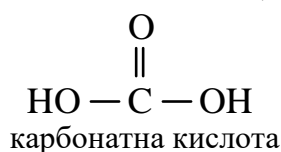
*Сполуки зі змішаними
функціями, циклічні й
ароматичні сполуки*



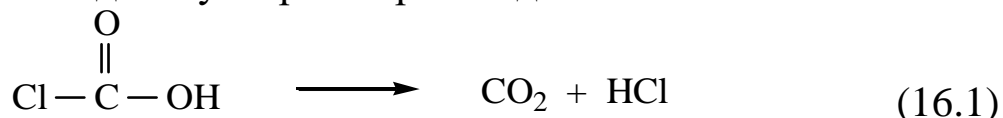
РОЗДІЛ 16. КАРБОНАТНА КИСЛОТА ТА ЇЇ ПОХІДНІ

Карбонатну кислоту з одного боку, відносять до гідроксикислот, де ОН-група безпосередньо зв'язана з карбонільним карбоном карбоксильної групи (тобто обидва гідроксили є карбоксильними), а з іншого, – до двохосновних кислот. В органічній хімії вивчають похідні карбонатної кислоти: галогенангідриди, естери, аміді тощо.

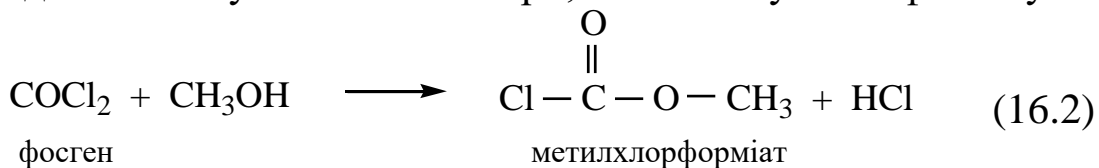
Галогенангідриди карбонатної кислоти:



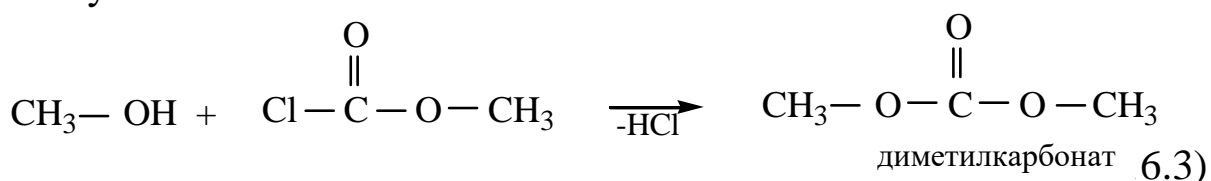
Моногалогенангідриди карбонатної кислоти та їхні солі нестійкі сполуки й під час утворення розкладаються:



Але для них існують стійкі естери, які синтезують з фосгену:



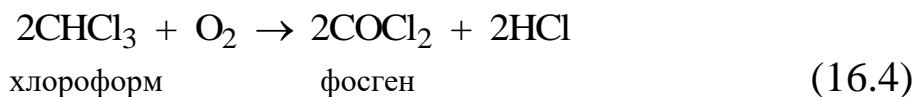
Атом хлору галогенангідридів карбонатної кислоти є реакційноздатним (рухливим) і тому їх естери застосовують в органічному синтезі:



Дигалогенангідриди карбонатної кислоти (фосген – COCl_2 , формілдіфлуорид (флуористий карбоніл) – COF_2) широко використовують в органічному синтезі.

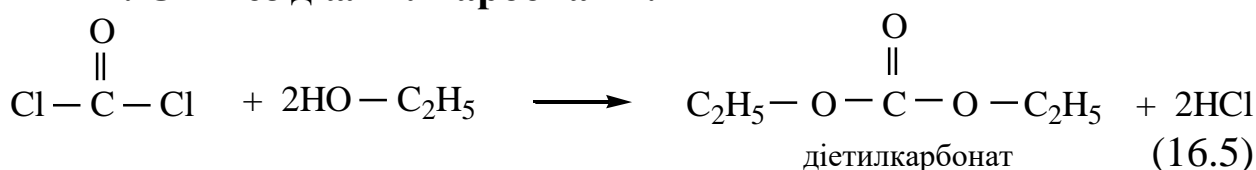
Фосген отримують під час взаємодії CO і Cl_2 на світлі або під час нагрівання над активованим вугіллям.

Крім того, фосген (сильна отрута) може утворюватися при нагріванні хлороформу та інших хлорпохідних на повітрі:

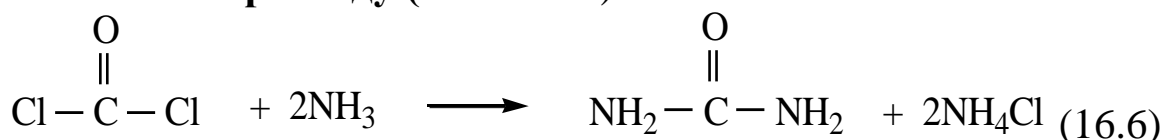


Завдяки високій реакційній здатності, фосген широко застосовують для синтезу багатьох органічних сполук: барвників, ліків, каучуків, поліуретанових полімерів.

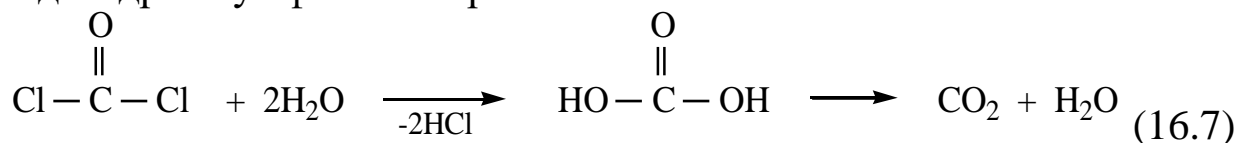
1. Синтез діалкілкарбонатів:



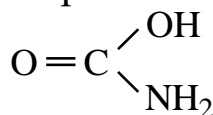
2. Синтез карбаміду (сечовини):



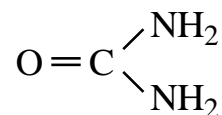
Вода гідролізує фосген за рівнянням:



Аміди карбонатної кислоти

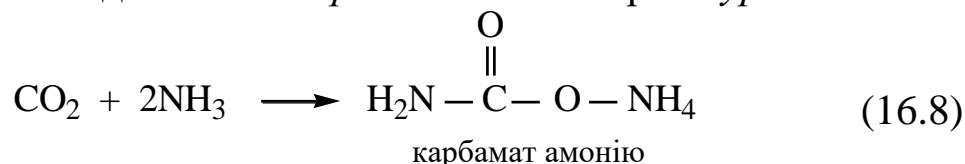


карбамінова кислота (неповний амід)

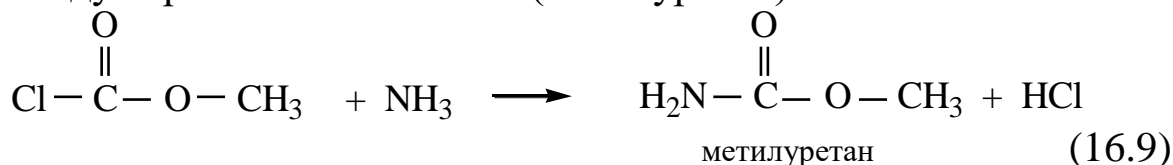


карбамід (сечовина, повний амід)

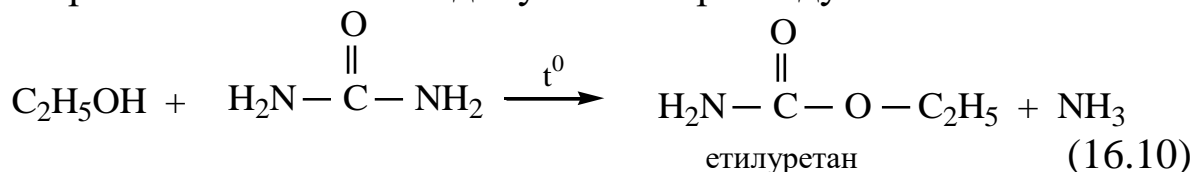
Карбамінова кислота у вільному стані не трапляється, а зустрічається лише у вигляді солей – *карбаматів* й естерів – *уретанів*:



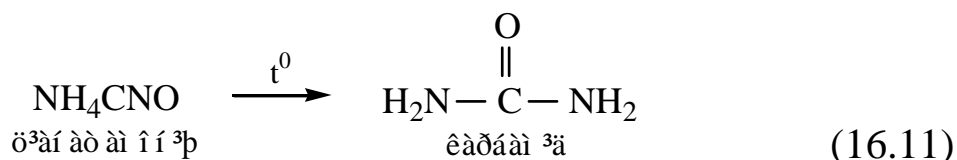
Під час взаємодії амоніаку з естерами хлоркарбонатної кислоти утворюються *уретани*, що знаходять застосування у фармакології як снодійні й болетамуючі засоби, наприклад метиловий етер аміду карбамінової кислоти (метилуретан):



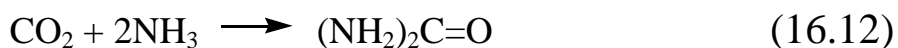
Уретани можна також добувати з карбаміду:



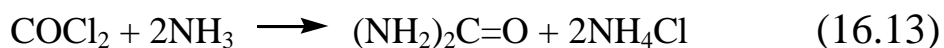
Карбамід синтетичним способом уперше був добутий Веле-ром (1828 р.) шляхом ізомеризації ціанату амонію при нагріванні:



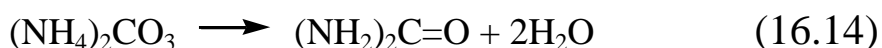
У промисловості його добувають з вуглекислого газу й амоніаку за температури 200°C і тиску 200 атм:



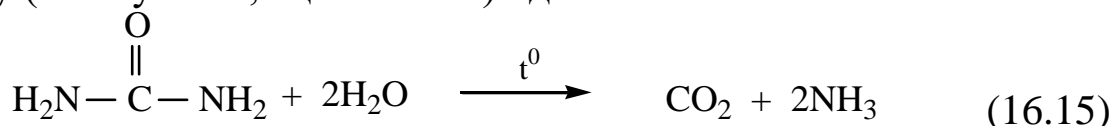
Можна також добувати карбамід із фосгену:



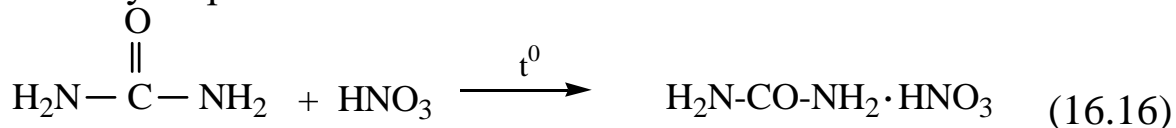
або з карбонату амонію під час нагрівання:



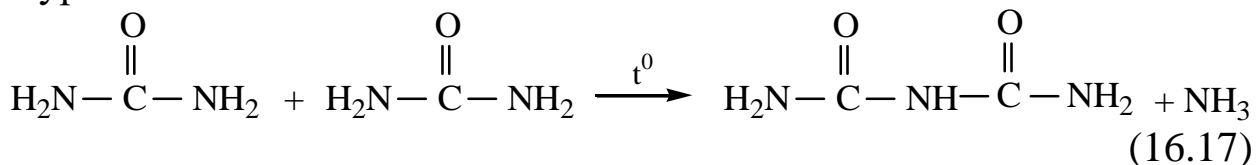
Карбамід виявляє властивості амідів (гідролізує, утворює солі) та аміну (алкілується, ацилюється) одночасно:



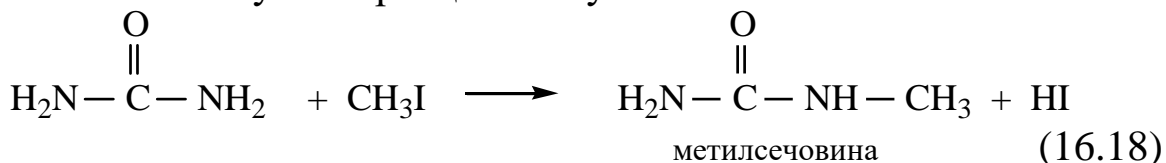
Карбамід виявляє слабкі основні властивості, незважаючи на наявність двох аміногруп. Це пояснюється спряженням неподілених p -електронів атомів нітрогену з π -електронами карбонільної групи. Він утворює солі тільки із сильними кислотами:



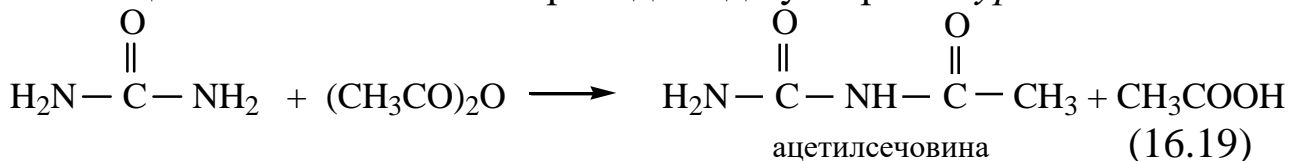
Під час нагрівання до 150–170°C з карбаміду утворюється біурет:



Сечовина вступає в реакції алкілювання:



Ацилювання сечовини приводить до утворення *уреїдів*:

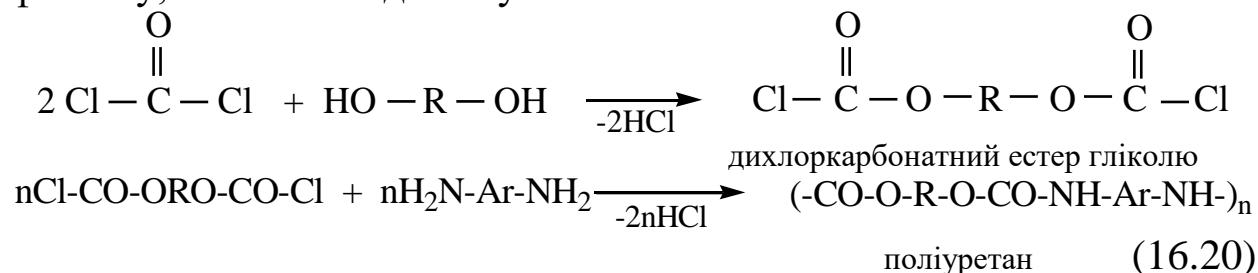


Карбамід широко застосовують для отримання пластмас (карбамідні смоли або сечовино-формальдегідні смоли).

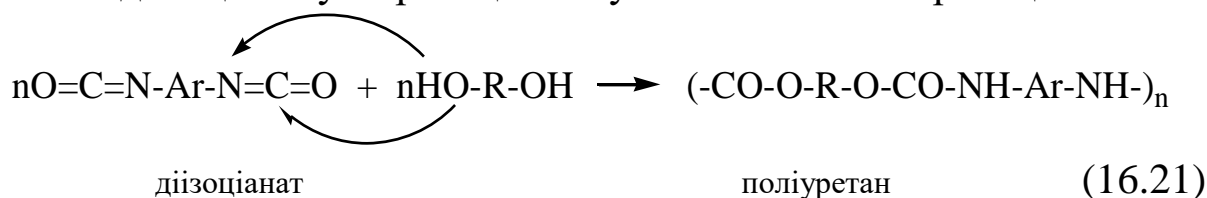
Синтез поліуретанів

Поліуретани – високомолекулярні сполуки, утворені уретановими групами в макромолекулах полімеру.

Їх можна одержувати за старою технологією, виходячи з фосгену, гліколю та діаміну:

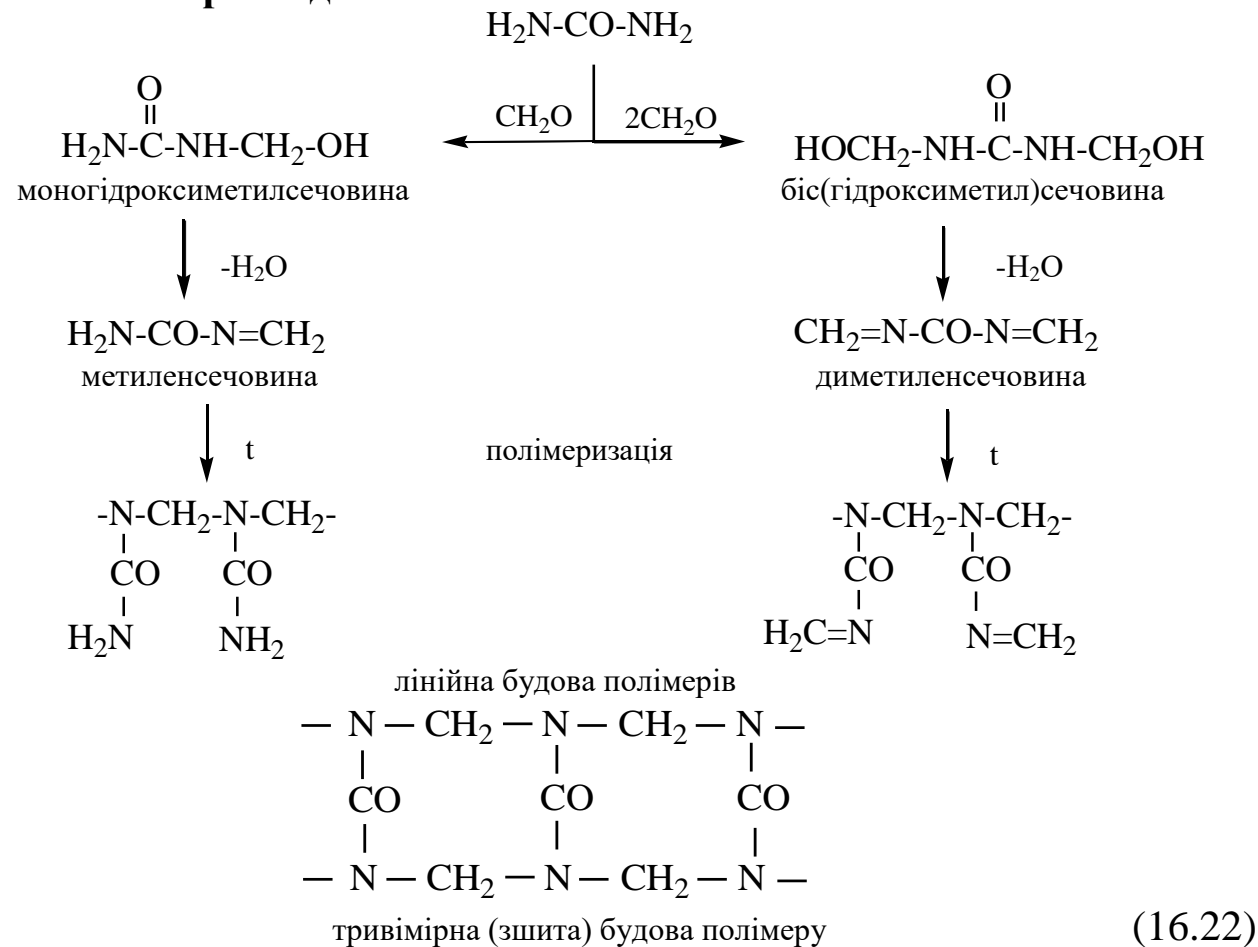


Перспективнішою є технологія добування поліуретану з гліколю та діізоціанату за реакцією ступінчастої полімеризації:

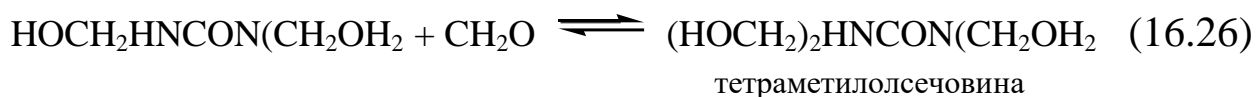
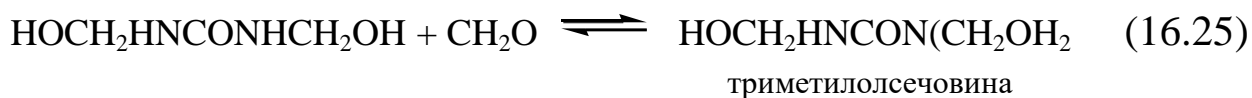
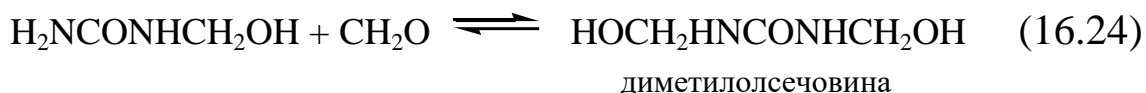


Як діізоціанат часто використовують, наприклад, гексаметилендіізоціанат-1,6, а як гліколь – бутандіол-1,4.

Синтез карбамідних смол



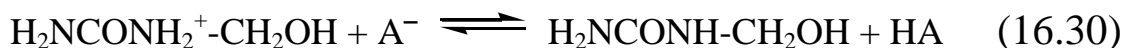
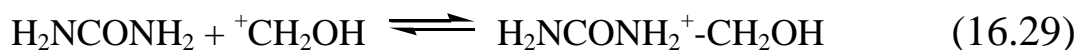
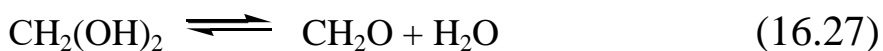
Незалежно від умов протікання реакції карбаміду з формальдегідом на першій її стадії утворюються *оксиметиленові (метилольні)* групи. Карбамід має чотири реакційноздатних атоми гідрогену й теоретично може приєднати чотири молекули CH_2O , утворюючи *тетраметилолсечовину*. Реакцію утворення метилолсечовини можна подати рівняннями:



Ці реакції у водному розчині оборотні й протікають до встановлення рівноваги.

За $\text{pH} \geq 7$ і при кімнатній температурі *моно-* й *диметилолсечовину* можна виділити у вигляді чистих кристалічних сполук.

Механізм *кислотного каталізу* на прикладі реакції утворення монометилолсечовини можна подати таким чином:



де $\text{HA} = \text{CH}_3\text{COOH}$, H_2CO_3 і т. п.

Енергія дисоціації моно- і диметилолсечовини складає 19 ккал/моль. Кінцева стадія реакції (II. 8), як найбільш повільна, визначає швидкість усієї реакції. Механізм *основного каталізу* реакції приєднання формальдегіду такий:



Дисоціація метилолсечовини протікає аналогічно, але тільки у зворотному напрямі: через відщеплювання протона й утворення аніона метилолсечовини.

Реакції конденсації метилольних груп

Реакції метилольних груп є основними реакціями процесів конденсації. Можна виділити декілька *основних типів реакції конденсації*:

– виникнення метиленових зв'язків



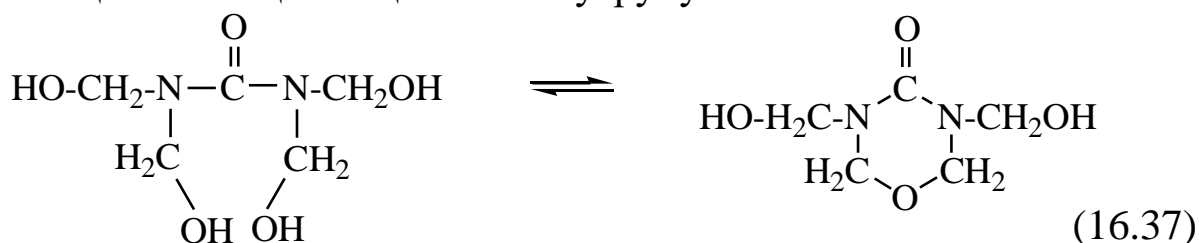
– виникнення диметиленефірних зв'язків:



– виникнення елкілефірних зв'язків:

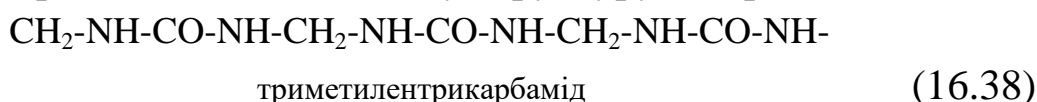


– внутрішньомолекулярна конденсація з утворенням уронових кілець або кінцевих циклічних угруповань:



Для отримання карбамідних смол важливі перш за все реакції (16.34) і (16.35). Існує декілька варіантів протікання першої стадії конденсації метилолсечовин (pH 3,96; 35°C).

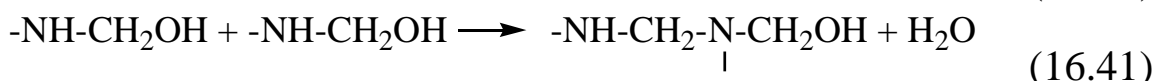
Незатверділі карбамідоформальдегідні смоли, незалежно від способу їх отримання мають лінійну структуру, наприклад:



Під час затвердіння монометилолсечовини за 100–140°C протікає, головним чином, реакція:



Під час затвердіння суміші моно- і диметилолсечовини за цієї ж температури йдуть також реакції:



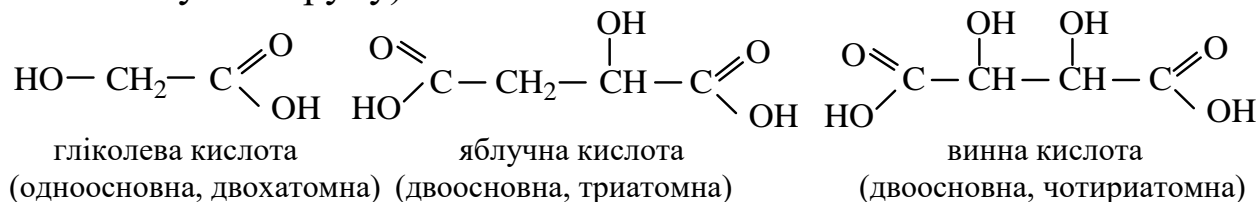
Під час затвердіння в тих самих умовах диметилолсечовини, крім двох останніх, протікає також реакція:



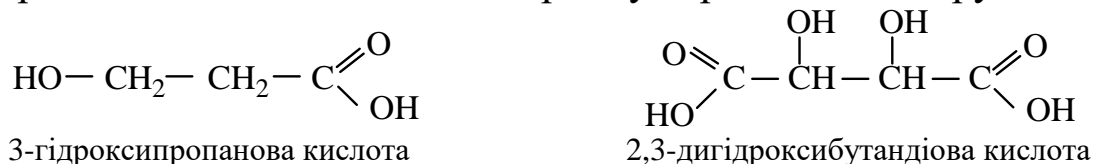
РОЗДІЛ 17. ГІДРОКСИКИСЛОТИ Й ОКСОКИСЛОТИ

17.1 Гідроксикислоти

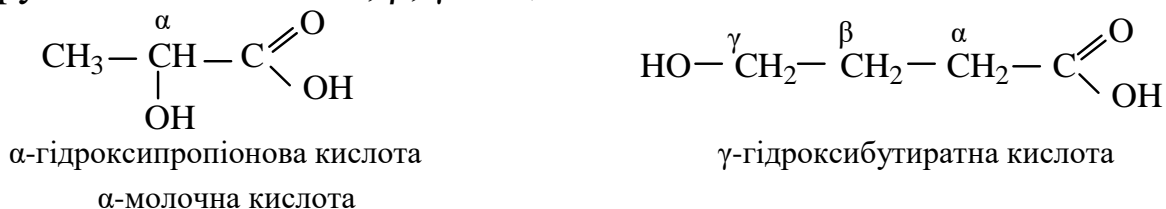
Гідроксикислоти містять у молекулі одночасно гідроксильну й карбоксильну групи. Їх класифікують за *основністю* (кількістю COOH-груп) та *атомністю* (кількістю OH-груп, включаючи карбоксильну OH-групу):



За правилами номенклатури IUPAC їх називають за відповідною карбоною кислотою з додаванням префікса *гідрокси-*. Нумерація починається з атома карбону карбоксильної групи:



За раціональною номенклатурою положення гідроксильної групи позначається α , β , γ тощо:



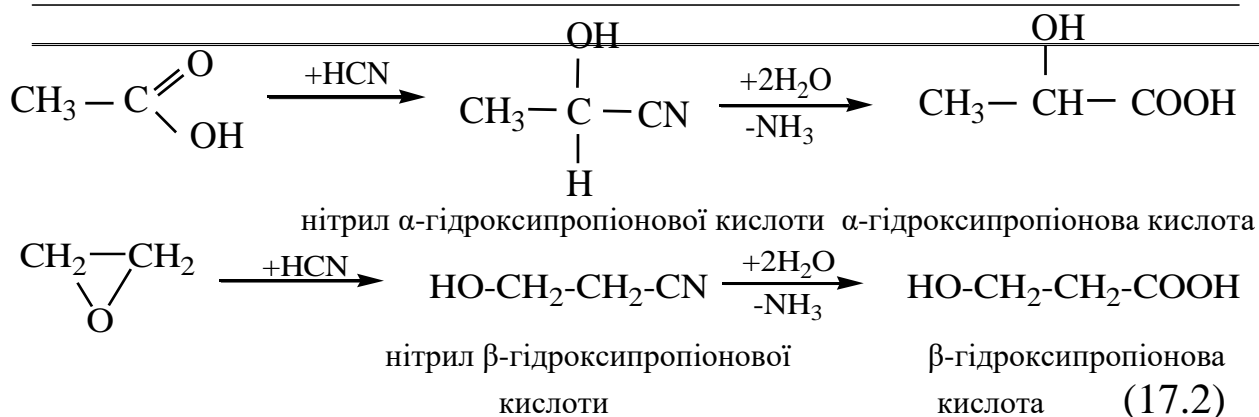
Крім того, для гідроксикислот характерне збереження історичних (емпіричних) назв – гліколева, молочна, винна, яблучна тощо.

Методи одержання гідроксикислот

1. Гідроліз галогензаміщених кислот під час нагрівання з водою або лугом:

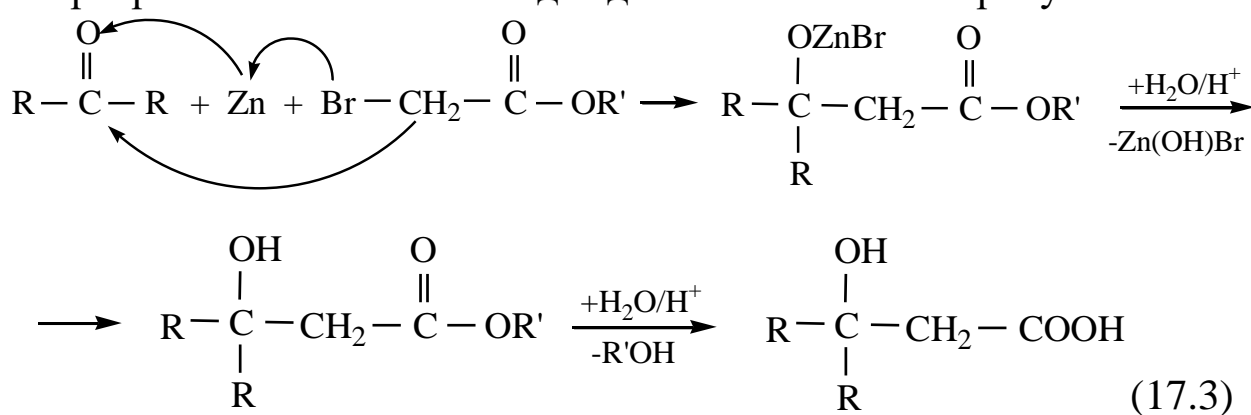


2. Одержання з альдегідів, кетонів й органічних оксидів через гідроксинітрили (ціаногідрини). Під час взаємодії альдегідів і кетонів або органічних оксидів із ціанідною кислотою утворюються *ціаногідрини*, які далі гідролізують у лужному або кислотному середовищі:



3. Синтез β -гідроксикислот за реакцією Реформатського.

Цей метод полягає у взаємодії естерів α -бромкарбонових або α -хлоркарбонових кислот з альдегідами й кетонами в присутності Zn:



Фізичні й хімічні властивості

Гідроксикислоти – це рідкі або кристалічні речовини, які добре розчиняються у воді. Вони мають вищі температури кипіння і топлення, ніж відповідні незаміщені карбонові кислоти, унаслідок додаткового утворення водневих зв'язків гідроксильними групами. Для всіх α -похідних, крім гліколевої кислоти, властива *енантіомерія* (прояв оптичної активності) завдяки наявності асиметричного атома карбону. Гідроксикислоти, особливо α -похідні, сильніші, ніж карбонові незаміщені аналоги, що пояснюється впливом на кислотність *-I*-ефекту OH-групи.

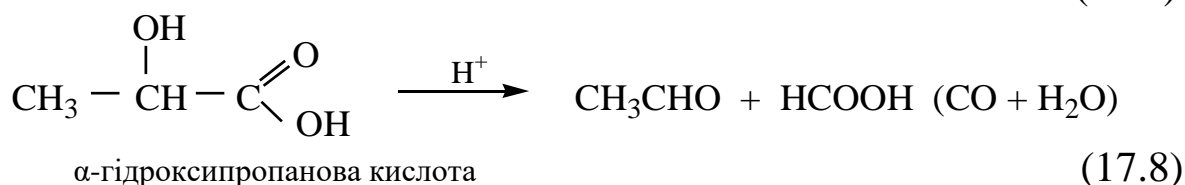
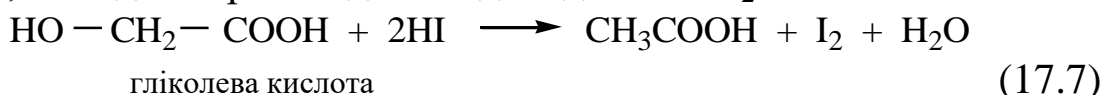
Для гідроксикислот характерні властивості як кислот, так і спиртів. Як кислоти вони утворюють солі, амідни, естери, а як спирти – алкоголяти, етери й естери, галогенпохідні тощо. У ряді випадків гідроксильна та карбоксильна групи реагують практично одночасно. Так, під час дії металічного натрію спочатку утворюється сіль за карбоксильною групою, а потім алкоголят за гідроксильною. Дія сполук на зразок PCl_5 приводить до одночасного синтезу α -галогенацилогалогенідів:



З іншого боку, під час дії гідрогенгалогенідів заміщується галогеном лише спиртова ОН-група, а карбоксильна ОН-група залишається без змін. Під час дії водного розчину лугу натрієву сіль утворює тільки СООН-група.

1. Особливості взаємного впливу функціональних груп гідроксикислот

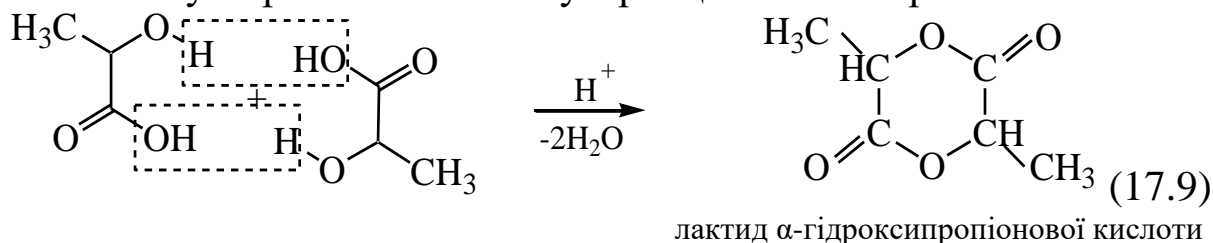
Для незахищених гідроксикислот спостерігається взаємний вплив гідроксильної і карбоксильної груп, що особливо проявляється за їх суміжного розташування. Так, α -гідроксикислоти легко відновлюються до карбонових кислот під дією HI, а під час кип'ятіння з розведеною H_2SO_4 виділяється обов'язково мурашина кислота, яка здатна розкладатися далі до CO і H_2O :



За відщепленням води можна прослідкувати за відмінністю між α -, β -, γ -гідроксикислотами.

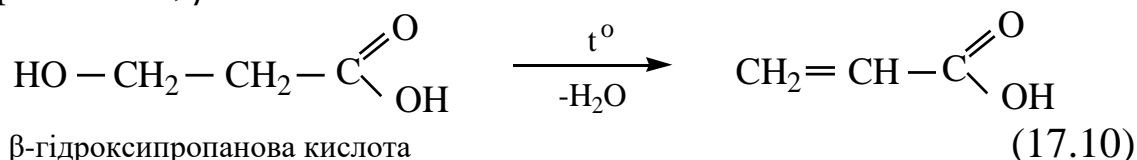
17.1.1 Реакції дегідратації α , β , γ , δ -гідроксикислот

α -Гідроксикислоти в присутності каталітичної кількості мінеральних кислот утворюють міжмолекулярні циклічні естери – *лактиди*:

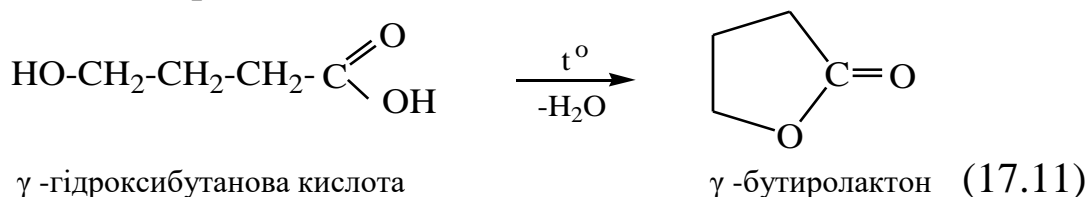


У кислому середовищі під час кип'ятіння реакція проходить у зворотному напрямку (*гідроліз лактидів*).

β -Гідроксикислоти при нагріванні легко відщеплюють воду з утворенням α -, β -ненасичених кислот:

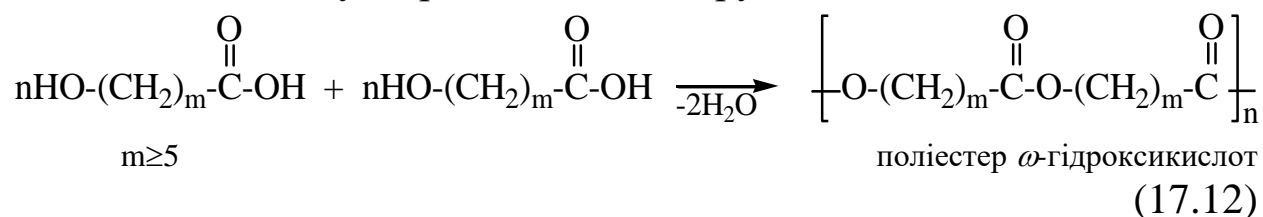


γ -, δ -Гідроксикислоти за аналогічних умов утворюють внутрішні циклічні естери – *лактони*:



Лактони під дією розчинів лугів гідролізуються до вихідних кислот.

ω -Гідроксикислоти під час нагрівання вступають у реакцію поліконденсації з утворенням поліестеру:



Окиснення гідроксикислот

Гідроксикислоти окиснюються значно легше порівняно з їх насиченими карбоновими аналогами. При цьому сполуки з первинною гідроксильною групою окислюються до альдегіду, а з вторинною – до кетону з утворенням відповідно альдегідо- і кетокислот:



17.2 Оксокислоти (альдегідокислоти й кетокислоти)

Сполуки, до складу молекул яких поряд з карбоксильною групою входить альдегідо- або кетогрупа (карбонільна), називаються **оксокислотами** (альдегідокислотами чи кетокислотами). Карбонільна група $>\text{C}=\text{O}$ називається *оксогрупою*.

Номенклатура

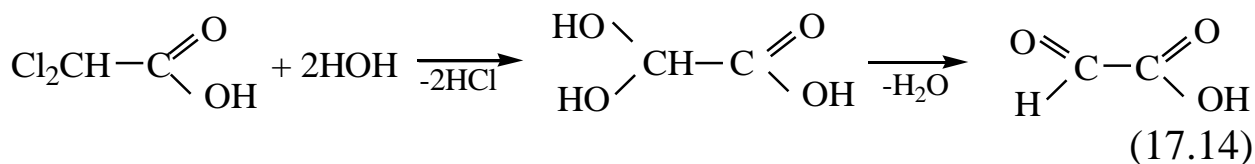
За номенклатурою IUPAC назви оксокислот складаються з назви карбонових кислот із додаванням префікса *оксо-* (табл. 1.5). За раціональною номенклатурою їх назви складаються з назв відповідних кислот із додаванням назви ацилу (альдегідокислоти) або префікса *кето-* (кетокислоти). За аналогією з іншими похідними карбонових кислот оксокислоти бувають α -, β -, γ - тощо. Збережені також деякі тривіальні назви.

Назви оксокислот

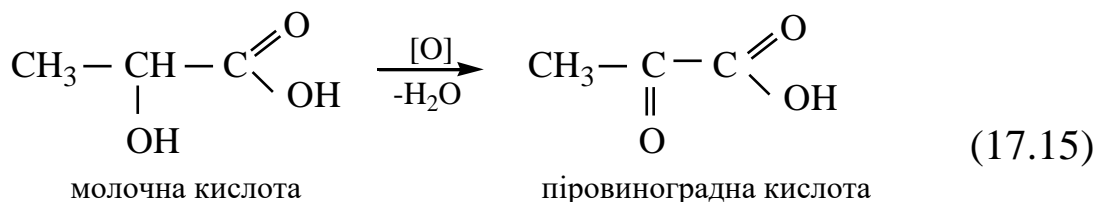
Формула	Номенклатура		
	IUPAC	раціональна	тривіальна
Альдегідокислоти			
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	2-оксоетанова	форміл-мурашина	гліоксилова
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	3-оксопропанова	формілоцтова	малон-альдегідна
$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	2-форміл-бутандіова	форміл-бурштинова	-
Кетокислоти			
$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	2-оксопропанова	α -кетопропіонова	піровиноградна
$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	3-оксобутанова	ацетилоцтова	ацетооцтова
$\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	2-оксопропандіова	кетомалонова	мезоксалова

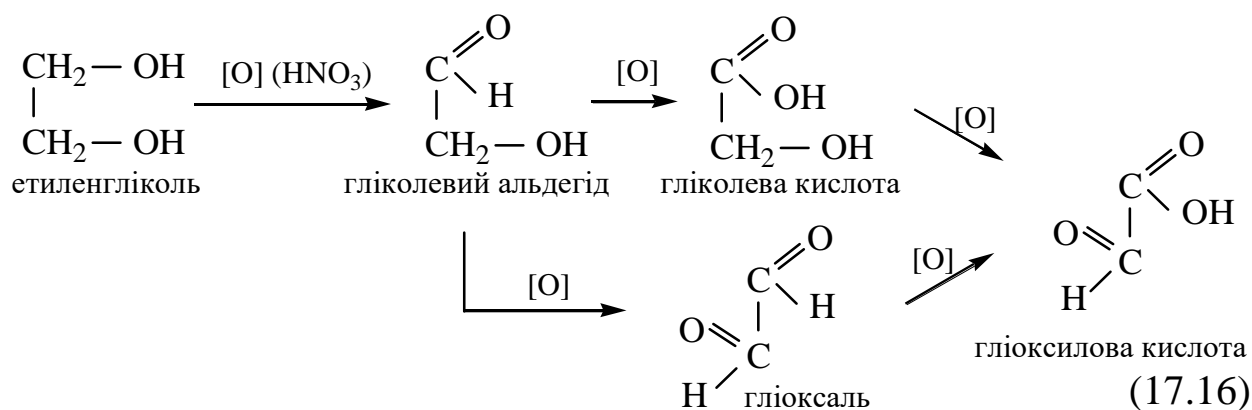
Спосіб отримання оксокислот

1. Гідроліз гемінальних дигалогенкарбонових кислот:

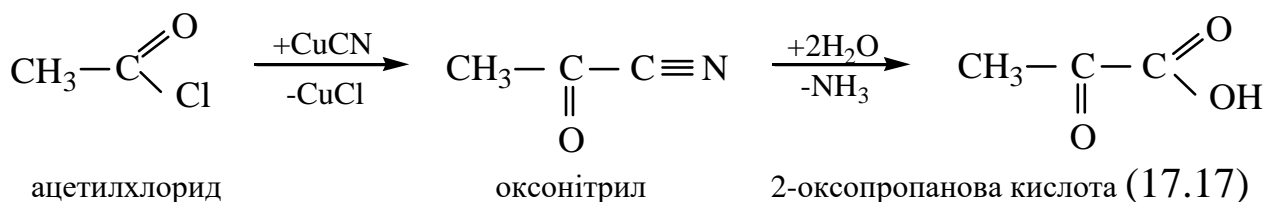


2. Окиснення гідроксикислот, спиртів, гліколів:



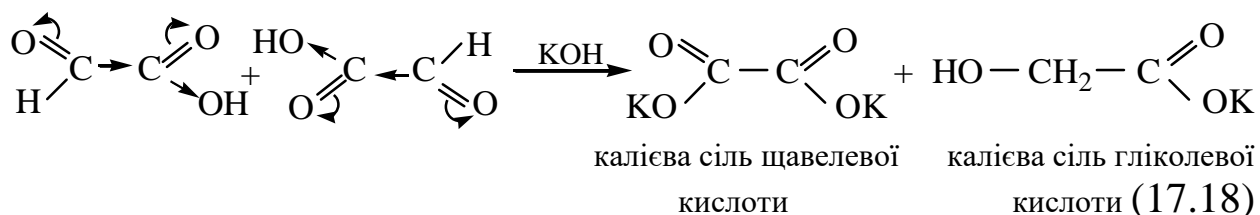


3. Взаємодія ацилгалогенідів з ціанідами з наступним гідролізом оксонітрилів:

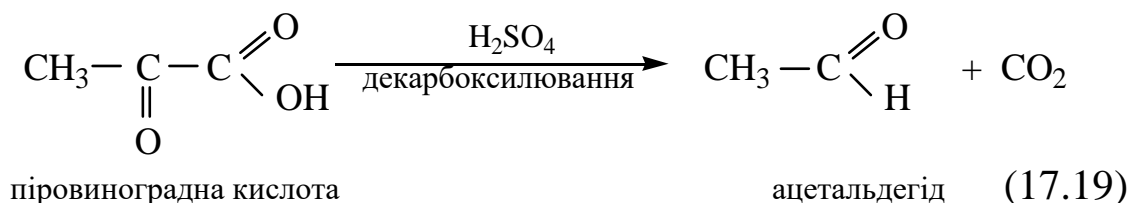


Хімічні властивості оксокислот

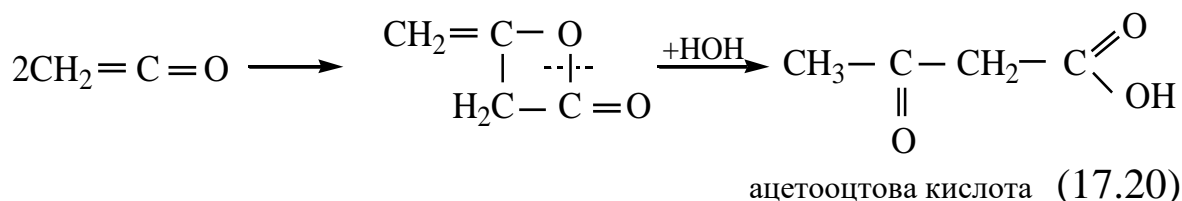
Кислотні властивості оксокислот виражені сильніше, ніж відповідних гідроксикислот. Для α -оксокислот характерні всі реакції, типові для карбоксильної і карбонільної груп. Взаємний індуктивний вплив вказаних груп збільшує їх реакційну здатність. Так, наприклад, гліоксилова кислота, унаслідок високої поляризації альдегідної групи під дією карбоксильної, вступає в реакцію *Канніццаро* (окиснення-відновлення).



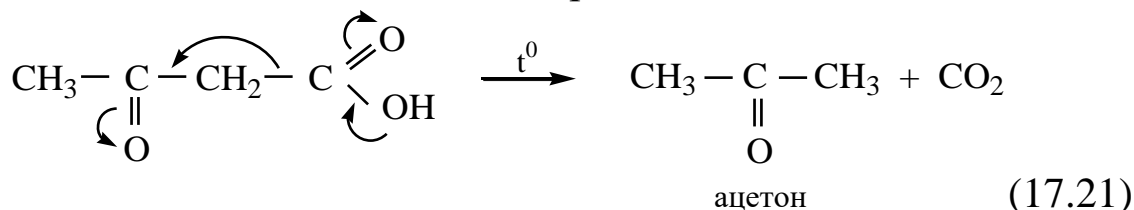
Такий взаємний вплив функціональних груп у випадку, наприклад, піровиноградної кислоти приводить до її розщеплення в присутності сульфатної кислоти або під час її нагрівання:



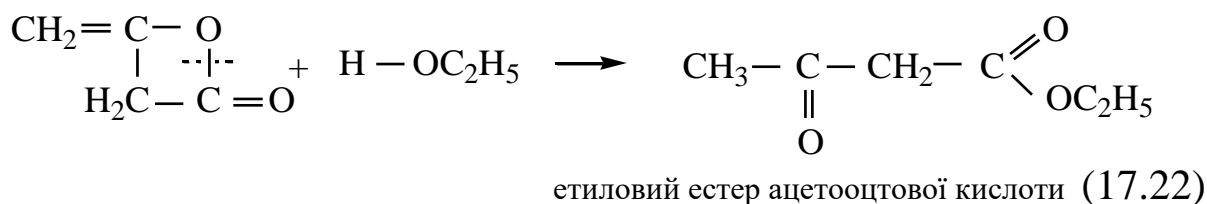
На особливу увагу заслуговує ацетооцтова кислота, унаслідок широкого використання її естерів (натрійацетооцтового естеру) в органічному синтезі. Її отримують із кетена за реакцією:



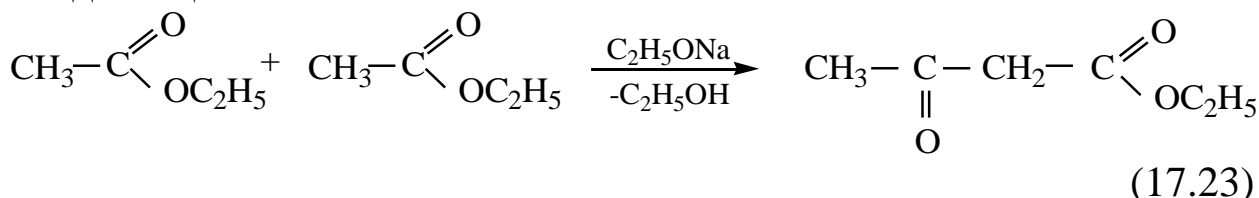
Ацетооцтова кислота легко декарбоксилюється:



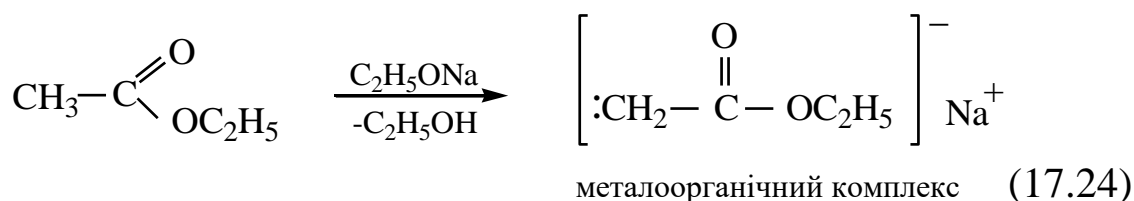
Важливим похідним цієї кислоти є етиловий естер ацетооцтової кислоти, який отримують з дикетену й етанолу:



Класичною реакцією отримання ацетооцтового естеру є *конденсація Кляйзена* з етилацетату за аналогією з альдольною конденсацією:

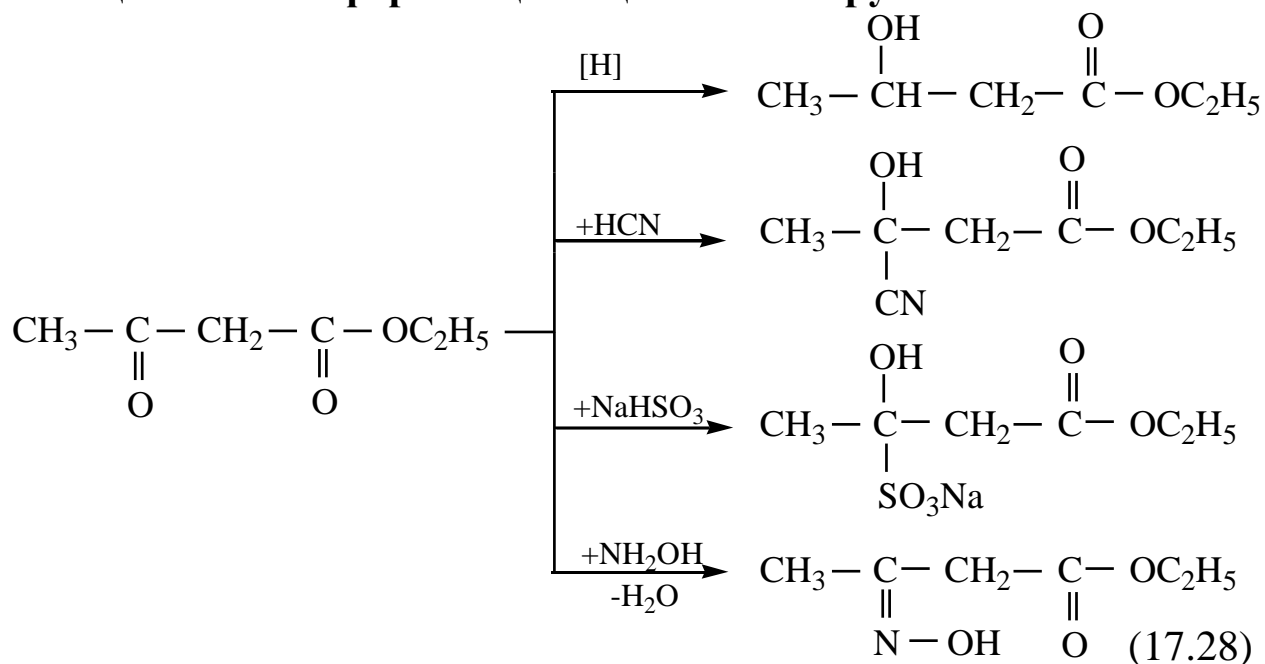


Механізм конденсації Кляйзена. Під впливом оксогрупи в молекулі етилацетату атом гідрогену отримує підвищену рухливість і в присутності каталізатора етилату натрію відщеплюється за схемою:

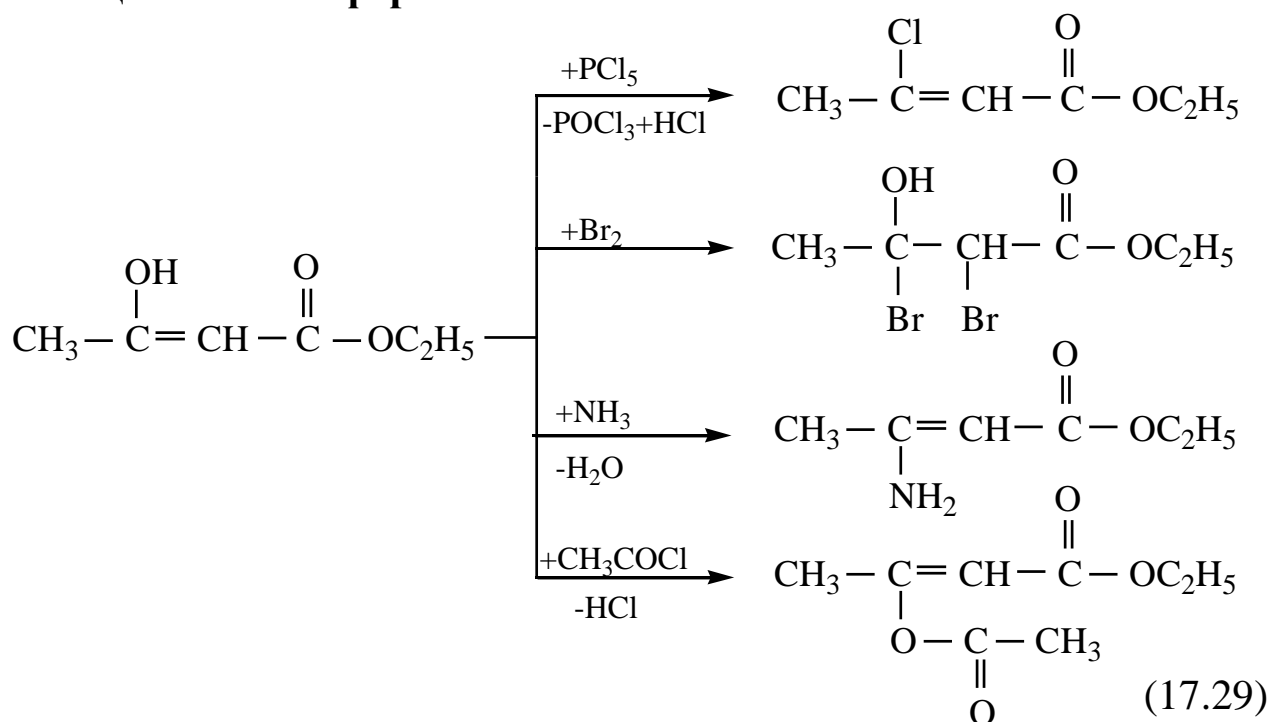


17.2.1 Синтези на основі ацетооцтового естеру

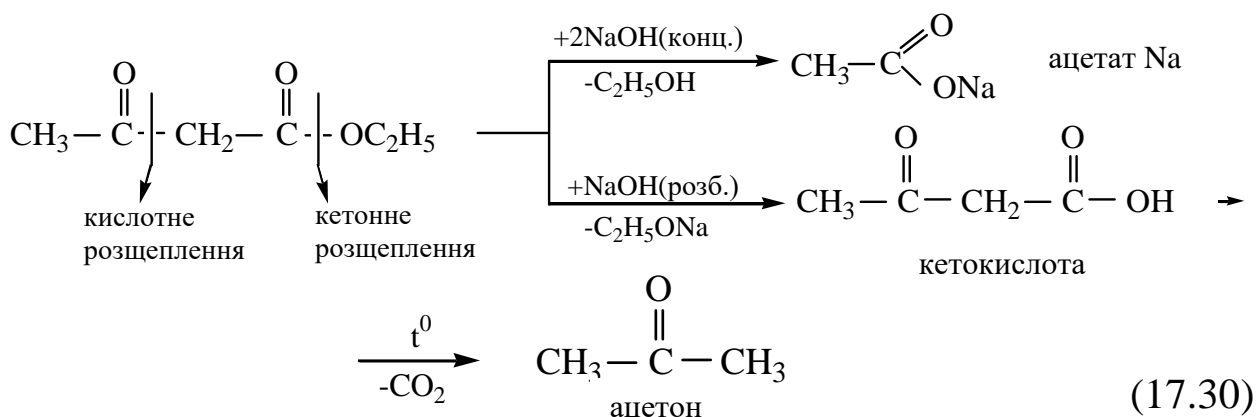
Реакції кетонної форми ацетооцтового естеру:



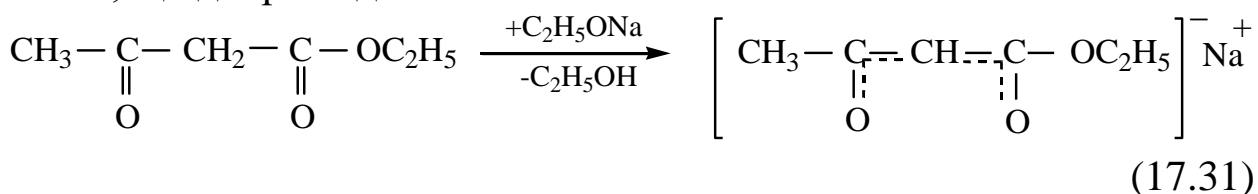
Реакції енольної форми:



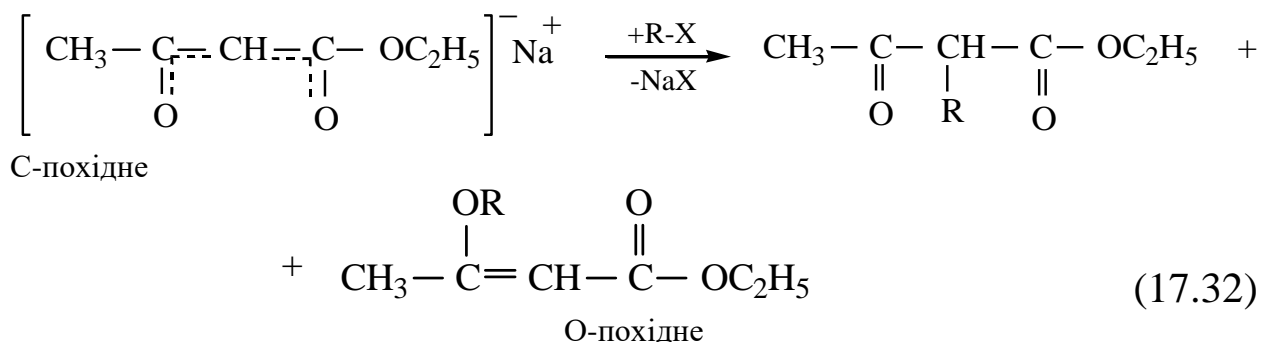
За допомогою ацетооцтового естеру можна синтезувати карбонові моно- і дикислоти, кетони й дикетони. Утворення кислоти або кетону залежить від концентрації лугу, який використовують для розщеплення. У випадку концентрованого NaOH спостерігається кислотне розщеплення, а в разі розбавленого – кетонне розщеплення:



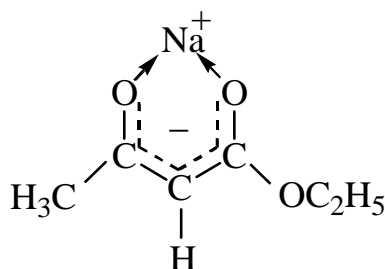
Натрійацетооцтовий естер володіє двоякою реакційною здатністю, що добре видно зі схеми:



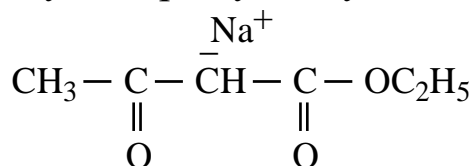
Даний аніон ацетооцтового естеру містить спряжену систему з урівноваженими зв'язками й делокалізованим негативним зарядом. Тому в реакціях він реагує як по оксигену, з утворенням О-похідних, так і по карбону з утворенням С-похідних. Так, наприклад, алкілювання й ацилювання протікає, головним чином, біля атома карбону. Утворення О- або С-похідних можна показати на прикладі реакції алкілювання:



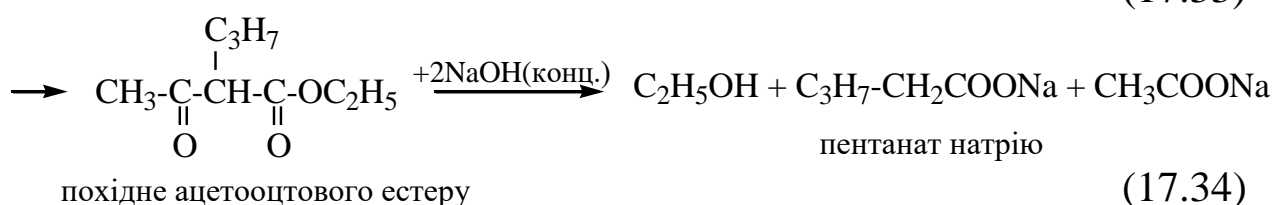
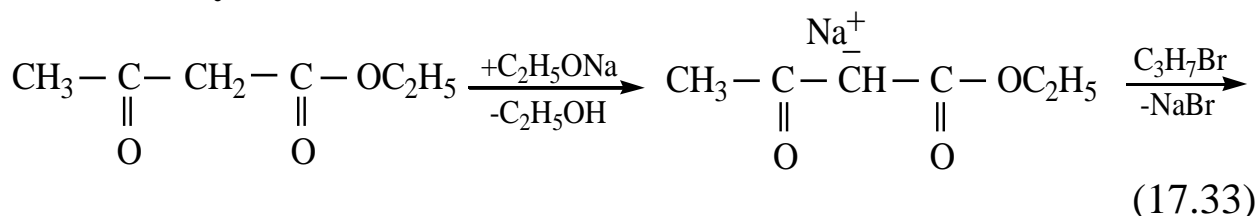
Іноді натрійацетооцтовий естер зображують у циклічному вигляді:



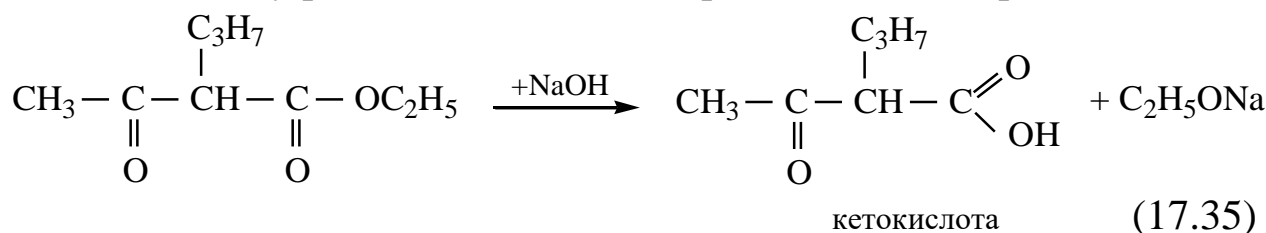
Надалі для викладу матеріалу ми зупинимось на формі:



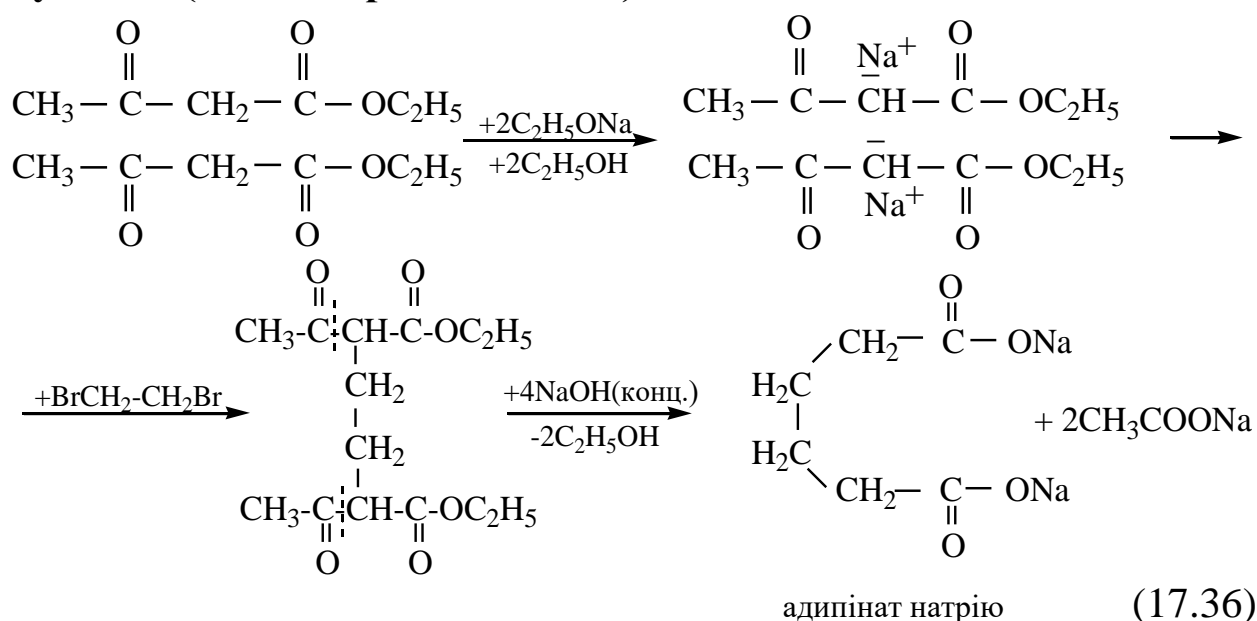
1. Отримання монокарбонових кислот і монокетонів реакцією алкілування:



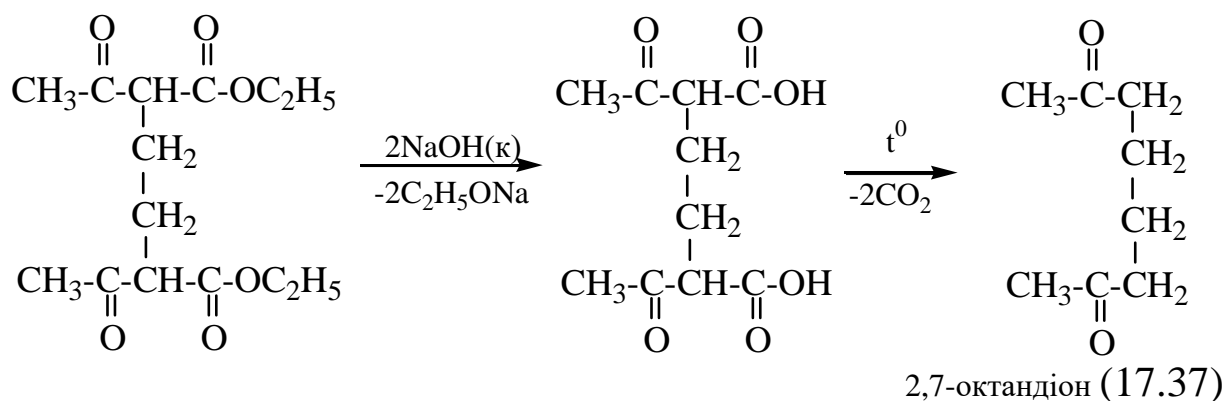
У випадку розбавленого NaOH протікає кетонне розщеплення:



2. Отримання дикарбонових кислот і дикетонів реакцією алкілування (кислотне розщеплення):

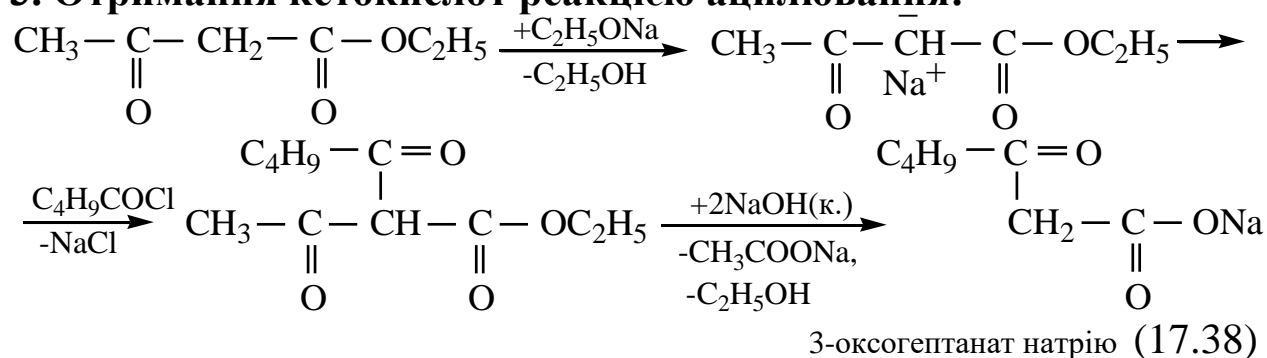


Кетонне розщеплення:

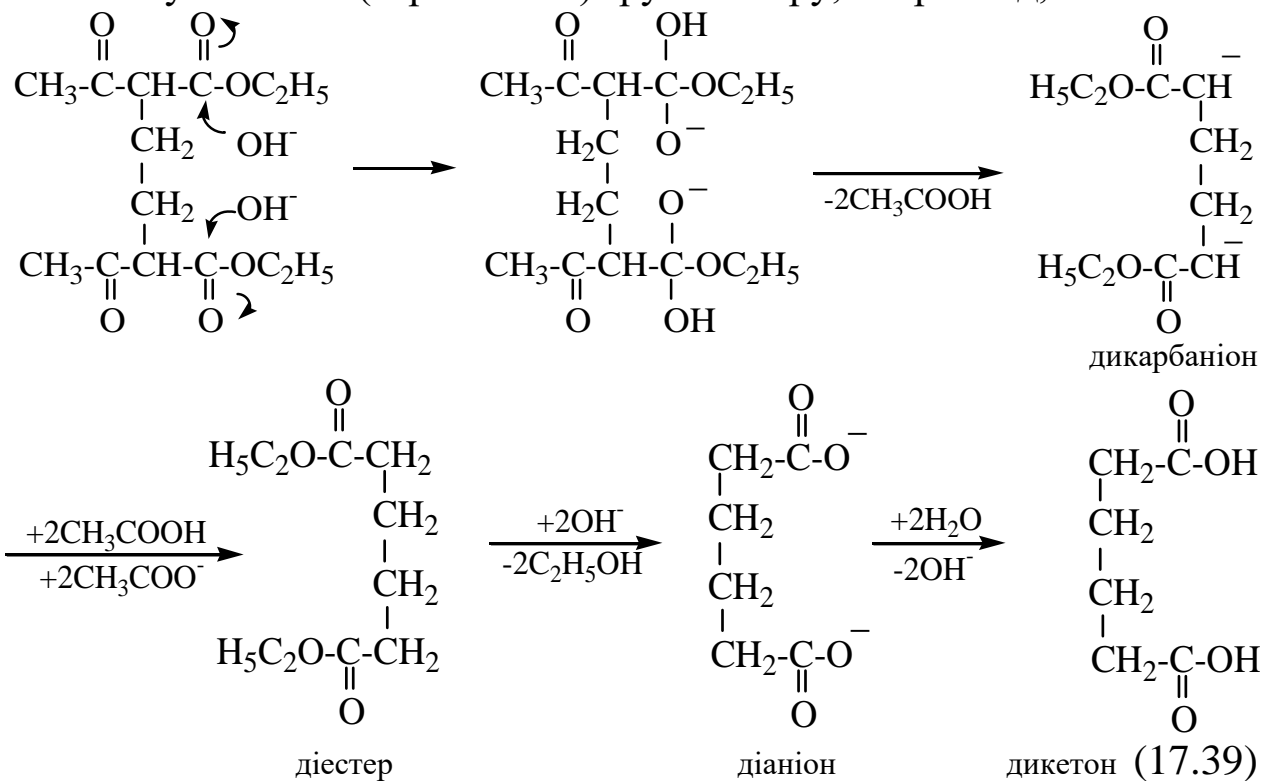


Аналогічно протікають реакції ацилювання натріяцетооцтового естеру.

3. Отримання кетокислот реакцією ацилювання:



На тип розщеплення має вплив концентрація лугу. Так, розведений луг омилує естер до кислоти, яка під час нагрівання декарбоксилюється як було сказано раніше. Концентрований луг за рахунок OH^- атакує кетонні (карбонільні) групи естеру, наприклад, за схемою:



РОЗДІЛ 18. АМІНОКИСЛОТИ

Сполуки, які містять у молекулі одночасно аміногрупу $-\text{NH}_2$ та карбоксильну групу $-\text{COOH}$, називають **амінокислотами** (амінокарбоновими кислотами).

Класифікація та номенклатура

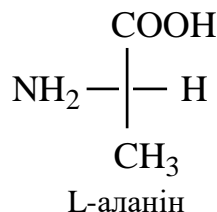
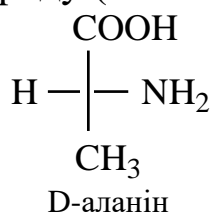
За систематичною номенклатурою назви амінокислот складаються з назви карбонової кислоти з додаванням префікса *аміно-*, положення аміногрупи вказують цифрою (табл. 18.1). Часто застосовують тривіальні назви.

Таблиця 18.1

Назви амінокислот

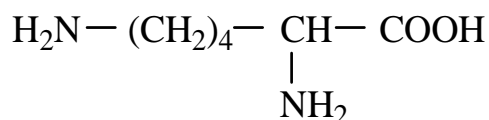
Формула	Номенклатура		
	IUPAC	Раціональна	Тривіальна
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Аміноетанова кислота	Амінооцтова кислота	Гліцин, глікокол
$\text{CH}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	2-Амінопропанова кислота	α -Амінопропіонова кислота	α -Аланін
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	3-Амінопропанова кислота	β -Амінопропіонова кислота	β -Аланін
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	4-Амінобутанова кислота	γ -Аміномасляна кислота	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2-Аміно-2-метилпропанова кислота	α -Аміноізомасляна кислота	—
$\text{H}_2\text{N-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	2,5-Діаміногексанова кислота	α,γ -Діамінокапронова кислота	Лізін

α -Амінокислоти, крім амінооцтової, містять асиметричний атом карбону і мають оптичні ізомери. Усі природні амінокислоти належать до L-ряду (S-класифікація):

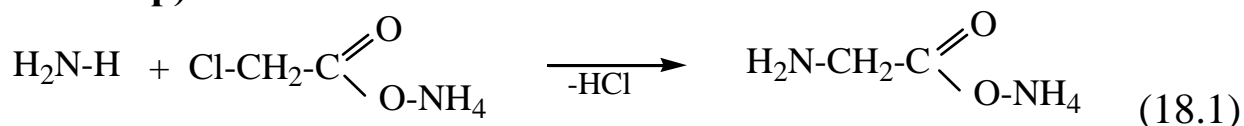


Методи одержання

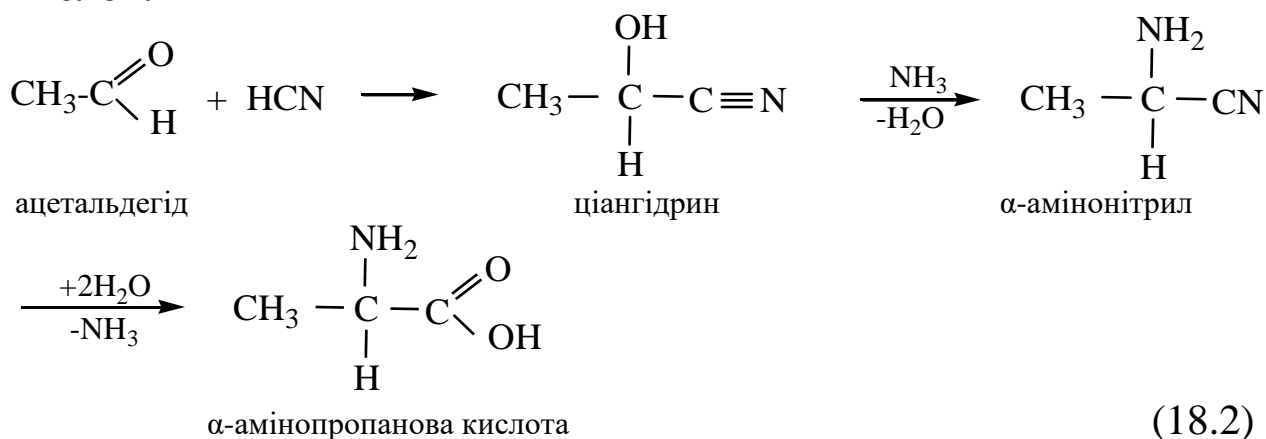
1. Гідроліз білкових речовин. Гідроліз білків у присутності кислот приводить до утворення складних сумішей, які містять до 25 індивідуальних амінокислот. Застосовуючи генну інженерію до деяких мікроорганізмів, можна досягти того, що вони почнуть продукувати (виробляти) якусь індивідуальну амінокислоту. У такий спосіб у промисловості отримують харчовий лізин (2,6-діаміногексанову кислоту):



2. З галогенозаміщених кислот (синтез α -амінокислот, Е. Фішер):



3. Із ціангідринів (α -гідроксинітрилів) – синтез α -амінокислот:



4. Реакція Штреккера–Зелінського (1906 р.), синтез α -амінокислот з альдегідів:

