

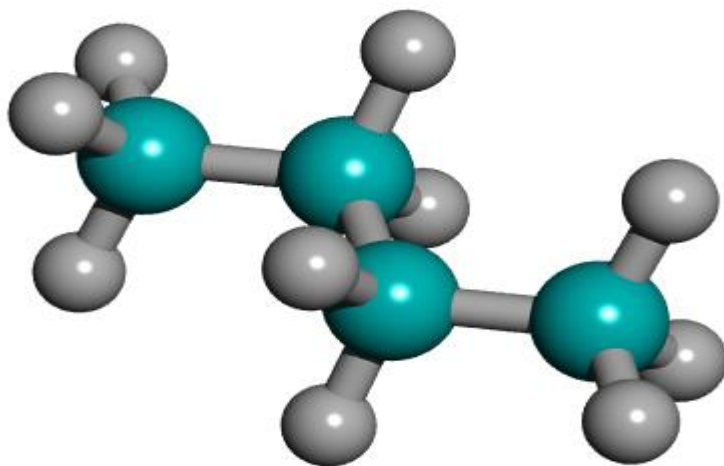
Міністерство освіти і науки України

*Курта С. А.*

*Лучкевич Є. Р.*

*Матківський М. П.*

# ХІМІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК



*Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права  
на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом  
інтелектуальної власності МОН України*

**Івано-Франківськ  
Прикарпатський національний університет  
імені Василя Стефаника  
2013**

*Друкується відповідно до рішення вченої ради Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, протокол №5 від 31 травня 2011 року.*

**Рецензенти:**

**Орлов В. Д.** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри органічної хімії Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна;

**Токарєв В. С.** – доктор хімічних наук, професор кафедри органічної хімії Національного університету “Львівська політехніка”;

**Староста В. І.** доктор педагогічних наук, кандидат хімічних наук, професор кафедри фізичної і колоїдної хімії Ужгородського національного університету.

**Курта С. А.**

К93 **Хімія органічних сполук : підручник для вищих навчальних закладів / С. А. Курта, Є. Р. Лучкевич, М. П. Матківський. – Івано-Франківськ : Прикарпат. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2013. – 599 с.**

Книга є підручником, що містить зібрані та систематизовані матеріали основ сучасної органічної хімії в чотирьох частинах.

У **першій частині** підручника викладено теоретичні основи хімії органічних сполук, електронні та стереохімічні уявлення, основи реакційної здатності органічних речовин і вплив електронних факторів на перебіг хімічних реакцій між різними класами органічних сполук. Розглянуто механізми найважливіших хімічних реакцій і вплив різних чинників залежно від природи реагентів і розчинників, каталізаторів, ініціаторів та інших компонентів. Описано фізичні властивості органічних речовин, насамперед взаємозв'язок між просторовою й електронною будовою та їх реакційною здатністю.

У **другій частині** особливу увагу приділено номенклатурі, хімічним властивостям, способам синтезу й використанню аліфатичних органічних сполук та їх похідних, а також висвітлено найуживаніші методи лабораторного й промислового синтезу основних класів аліфатичних сполук, а саме, парафінів, олефінів, алкадієнів, алкінів, й особливо галогенопохідних, спиртів, естерів, органічних оксидів і пероксидів, альдегідів і кетонів, карбонових кислот, аліфатичних нітросполук, аліфатичних амінів, сірковмісних та елементоорганічних сполук, карбонатної кислоти та її похідних.

У **частині третій** підручника описані способи отримання та хімічні перетворення органічних сполук зі змішаними функціями, циклічних та ароматичних сполук таких класів: ациклічні вуглеводні, амінокислоти, поліпептиди й білки, гідроксикислоти, оксикислоти, вуглеводи, ароматичні вуглеводні і їх похідні – ароматичні галогенопохідні, нітросполуки, аміни, феноли, хінони, ароматичні спирти, кетони, альдегіди й кислоти, багатоядерні ароматичні сполуки з неконденсованими та з конденсованими бензеновими ядрами, гетероциклічні сполуки, азо- і діазосполуки та барвники. Наведені найважливіші галузі використання кожного класу органічних сполук і розглянуті екологічні питання щодо описаних органічних сполук.

У **четвертій частині** підручника наведені теоретичні питання та практичні завдання для самоконтролю з органічної хімії. Для зручності використання вони поділені на теоретичні й практичні відповідно до розділів нашої книги. Підручник складається з 33 розділів, у тому числі 3-х розділів першої частини, 11-ти розділів частини другої, 16-ти розділів частини третьої та одного розділу частини четвертої. Видання містить описання 950 органічних реакцій, а також 30 таблиць, 35 рисунків та 25 літературних джерел, абетковий показник для знаходження 1 500 органічних сполук та 1 100 питань для самоконтролю з усього курсу хімії органічних сполук. Підручник розрахований для студентів вищих навчальних закладів, а також може бути цікавим для спеціалістів і науковців, які працюють у галузях хімії і технології органічних сполук.

**Kurta S.A., Luchkevich E.R., Matkivsky M.P. Chemistry Organic Substances.** Textbook for higher education establishments. Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2012, 600 p.

The book is a book that contains the materials collected and systematized the foundations of modern organic chemistry in four parts.

The first part of textbook theoretical foundations of chemistry of organic compounds, electronic and stereochemical representation, based on reaction of organic substances and the impact of factors on the course of chemical reactions between different classes of organic compounds. The mechanisms of the most important chemical reactions and the influence of different factors depending on the nature of reagents and solvents, catalysts, initiators and other components. The physical properties of organic substances, especially the relationship between spatial and electronic structure and reactivity.

In the second part, special attention is paid to nomenclature, chemical properties, synthesis methods and the use of aliphatic organic compounds and their derivatives, and studied the methods most commonly used laboratory and industrial synthesis of major classes of aliphatic compounds such as paraffins, olefins, alkadieniv, alkynes, and especially halogenopohidnyh, alcohols, esters, oxides and organic peroxides, aldehydes and ketones, carboxylic acids, aliphatic Nitrocompounds, aliphatic amines, sulfur compounds and elementoorganic, carbonate acid and its derivatives.

In part three of the manual describes how to obtain and chemical transformations of organic compounds with mixed functions, cyclic and aromatic compounds such classes: acyclic hydrocarbons, amino acids, polypeptides and proteins, hydroxy, hydroxy acid, carbohydrates, aromatic hydrocarbons and their derivatives - halogenopohidni aromatic, nitro compounds, amines, phenols, quinones, aromatic alcohols, ketones, aldehydes and acids, aromatic compounds with multi nekonsonovanyumy benzenovymy and condensed nuclei, heterocyclic compounds, and azo-dyes and diazopoluky. These critical areas of each class of organic compounds and discussed environmental issues of organic compounds described.

The fourth part of the textbook are given theoretical issues and practical problems for self-control in organic chemistry. For convenience, they are divided into theoretical and practical under the sections of this book. The textbook consists of 33 chapters, including the 3 parts first part 11 and part two sections, 16 chapters of part three and part four of chapter one. The publication contains a description of 950 organic reactions, as well as 30 tables, 35 figures and 25 references, alphabetical indexes for finding organic compounds in 1500 and 1100 questions for self-control in all chemistry course organic compounds. The textbook is designed for students, and may be of interest to specialists and scholars in the fields of chemistry and technology of organic compounds.

## **Зміст**

<b>ПЕРЕДМОВА.....</b>	<b>11</b>
-----------------------	-----------

### **ЧАСТИНА I *Теоретичні основи органічної хімії***

#### **РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ХІМІЇ ОРГАНІЧНИХ**

<b>СПОЛУК.....</b>	<b>16</b>
1.1 Основні сировинні джерела органічної хімії.....	17
1.2 Склад нафти і газу.....	20
1.3 Методи переробки нафти в органічні продукти .....	25

#### **РОЗДІЛ 2. СТЕРЕОХІМІЧНІ УЯВЛЕННЯ В ОРГАНІЧНІЙ ХІМІЇ.....**

<b>ХІМІЇ.....</b>	<b>30</b>
2.1 Електронні уявлення в органічній хімії.....	30
2.1.1 Концепція гібридизації атомних орбіталей.....	30
2.2 Електронні ефекти заміщення.....	35
2.2.1 Індукційний ефект.....	36
2.2.2 Мезомерний ефект.....	38
2.2.3 Ефект надспряження.....	42
2.3 Конформаційна ізомерія органічних сполук.....	44
2.4 Геометрична ізомерія органічних сполук.....	48
2.5 Оптична ізомерія органічних сполук.....	49

#### **РОЗДІЛ 3. МЕХАНІЗМИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ.....**

<b>3.1 Основні поняття про механізм реакції.....</b>	<b>56</b>
3.2 Структура й реакційна здатність.....	62
3.3 Приклади механізмів реакцій.....	67
3.3.1 Механізм реакцій вільнорадикального заміщення.....	68
3.3.2 Механізм реакцій нуклеофільного аліфатичного заміщення..	69
3.3.3 Механізм реакцій електрофільного заміщення в ароматичних системах.....	76
3.3.4 Механізм реакцій нуклеофільного заміщення в ароматичних системах.....	80
3.3.5 Механізм реакції приєднання.....	81
3.3.6 Механізм реакції відщеплення.....	85
3.3.7 Перициклічні реакції.....	89
3.4 Номенклатура органічних сполук.....	91

### **ЧАСТИНА II. *Аліфатичні сполуки та їх похідні***

<b>РОЗДІЛ 4. АЛКАНИ .....</b>	<b>98</b>
4.1 Номенклатура алканів.....	100
4.2 Методи одержання.....	103
4.3 Фізичні властивості.....	105

4.4 Хімічні властивості.....	105
4.4.1 Сульфохлорування і сульфоокиснення.....	108
4.4.2 Реакції розщеплення.....	108
4.5. Схема практичного використання метану.....	113
<b>РОЗДІЛ 5. АЛКЕНИ.....</b>	<b>114</b>
5.1 Методи одержання.....	115
5.2 Фізичні властивості.....	117
5.3 Хімічні властивості.....	117
5.3.1 Реакції приєднання.....	118
5.3.2 Окиснення алкенів.....	121
5.3.3 Реакції полімеризації.....	122
5.4 Практичне застосування етилену.....	123
<b>РОЗДІЛ 6. АЛКАДІЄНИ.....</b>	<b>124</b>
6.1. Методи одержання.....	125
6.2 Фізичні властивості.....	126
6.3 Хімічні властивості.....	127
6.3.1 Реакції приєднання.....	127
6.3.2 Дієновий синтез.....	129
6.3.3 Полімеризація алкадієнів.....	130
<b>РОЗДІЛ 7. АЛКІНИ .....</b>	<b>133</b>
7.1 Методи одержання.....	134
7.2. Фізичні властивості.....	135
7.3 Хімічні властивості.....	136
7.3.1 Реакції приєднання.....	136
7.3.2 Реакції полімеризації.....	139
7.3.3 Реакції заміщення.....	140
7.4 Промислове використання ацетилену.....	141
<b>РОЗДІЛ 8. ГАЛОГЕНАЛКАНИ.....</b>	<b>142</b>
8.1 Моногалогенопохідні насичених вуглеводнів.....	142
8.1.1 Методи одержання.....	143
8.1.2 Фізичні властивості галогеналканів.....	145
8.1.3 Хімічні властивості.....	145
8.1.4 Галузі застосування насичених галогенопохідних.....	153
8.2 Полігалогенопохідні алканів.....	153
8.2.1 Методи одержання.....	155
8.2.2. Фізичні й хімічні властивості.....	157
8.2.3 Окремі представники.....	159
8.3 Галогенопохідні ненасичених вуглеводнів.....	161
8.3.1 Методи одержання.....	161
8.3.2 Способи одержання вінілхлориду.....	162

8.3.3 Фізичні й хімічні властивості.....	164
8.3.4 Хімічні властивості вінілхлориду.....	165
8.3.5 Галузі застосування.....	168
<b>РОЗДІЛ 9. АЛІФАТИЧНІ СПИРТИ.....</b>	<b>170</b>
9.1 Одноатомні насичені спирти.....	170
9.1.1 Методи одержання.....	170
9.1.2 Фізичні властивості.....	173
9.1.3 Хімічні властивості.....	174
9.2 Ненасичені одноатомні спирти.....	178
9.3 Двоатомні насичені спирти.....	180
9.3.1 Методи одержання.....	181
9.3.2 Фізичні властивості гліколів.....	182
9.3.3 Хімічні властивості.....	183
9.3.4 Способи одержання, фізичні й хімічні властивості хлоргідрину етиленгліколю.....	184
9.4 Триатомні спирти (алкантріоли), гліцерол (гліцерин).....	186
9.4.1 Методи одержання гліцеролу.....	186
9.4.2 Фізичні та хімічні властивості.....	187
9.5 Галузі використання спиртів.....	189
<b>РОЗДІЛ 10. ЕТЕРИ, ОРГАНІЧНІ ОКСИДИ Й ПЕРОКСИДИ.....</b>	<b>190</b>
10.1 Етери.....	190
10.1.1 Методи одержання.....	190
10.1.2 Фізичні властивості.....	191
10.1.3 Хімічні властивості.....	191
10.2 Циклічні етери.....	192
10.2.1 Методи одержання.....	193
10.2.2 Фізичні й хімічні властивості.....	194
10.2.3 Схема промислового використання оксиду етилену.....	195
10.3 Органічні пероксиди та гідрпероксиди .....	196
<b>РОЗДІЛ 11. СУЛЬФУРОВМІСНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ.....</b>	<b>198</b>
11.1 Тіоспирти-тіоли.....	198
11.1.1 Методи одержання.....	198
11.1.2 Фізичні та хімічні властивості.....	199
11.2 Тіоетери – органічні сульфідиди.....	201
11.2.1 Методи одержання.....	201
11.2.2 Фізичні та хімічні властивості.....	203
11.3 Епісульфідиди.....	204
11.4. Сульфоокислотиди.....	204
11.4.1 Методи одержання.....	205
11.4.2 Фізичні й хімічні властивості.....	205

<b>РОЗДІЛ 12. АЛЬДЕГІДИ Й КЕТОНИ.....</b>	<b>207</b>
12.1 Методи одержання.....	209
12.2 Фізичні властивості.....	210
12.3 Хімічні властивості.....	211
12.3.1 Реакції приєднання.....	211
12.3.2 Реакції заміщення.....	215
12.3.3 Реакції окиснення.....	215
12.3.4 Реакції полімеризації.....	216
12.3.5 Реакції конденсації.....	217
12.4 Ненасичені альдегіди й кетони.....	219
12.5 Кетени.....	220
12.6 Дикарбонільні сполуки.....	221
12.7 Галогенопохідні альдегідів і кетонів.....	223
12.7.1 Синтез, фізичні, хімічні властивості та сфери застосування трихлороцтового альдегіду.....	223
12.7.2. Способи одержання, властивості та використання 1,1,3-трихлорпропанону.....	224
<b>РОЗДІЛ 13. КАРБОНОВІ КИСЛОТИ.....</b>	<b>226</b>
13.1 Монокарбоніві насичені кислоти.....	226
13.1.1 Номенклатура та ізомерія.....	226
13.1.2 Методи одержання.....	228
13.1.3 Фізичні властивості.....	230
13.1.4 Хімічні властивості.....	230
13.1.5 Окремі представники.....	234
13.1.6 Способи одержання, властивості та використання монохлороцтової кислоти (хлоретанової кислоти).....	234
13.2 Монокарбоніві ненасичені кислоти.....	236
13.2.1 Методи одержання.....	237
13.2.2 Хімічні властивості.....	239
13.3 Дикарбоніві насичені і ненасичені кислоти.....	240
13.3.1 Методи одержання.....	240
13.3.2 Фізичні й хімічні властивості дикарбонівих кислот.....	241
13.3.3 Фізичні та хімічні властивості ненасичених кислот.....	244
<b>РОЗДІЛ 14. НІТРОГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ.....</b>	<b>246</b>
14.1 Нітросполуки.....	246
14.1.1 Методи одержання.....	246
14.1.2 Фізичні властивості.....	247
14.1.3. Хімічні властивості.....	248
14.2. Аліфатичні аміни.....	249
14.2.1 Методи одержання.....	250

14.2.2 Фізичні властивості.....	251
14.2.3 Хімічні властивості.....	252
14.3 Аліфатичні діаміни.....	253
<b>РОЗДІЛ 15. ЕЛЕМЕНТОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ.....</b>	<b>255</b>
15.1 Загальні методи одержання.....	256
15.2 Елементорганічні сполуки лужних металів, магнію, бору, алюмінію.....	257
15.2.1 Сполуки лужних металів.....	257
15.2.2 Сполуки магнію.....	258
15.2.3 Сполуки бору.....	260
15.2.4 Сполуки алюмінію.....	260
15.3 Силіційорганічні сполуки.....	261
15.3.1 Методи одержання.....	262
15.3.2 Хімічні властивості.....	262
15.4 Фосфорорганічні сполуки.....	264
15.4.1 Методи одержання.....	265
15.4.2 Хімічні властивості.....	266

**ЧАСТИНА ІІІ. Сполуки зі змішаними функціями,  
циклічні й ароматичні сполуки**

<b>РОЗДІЛ 16. КАРБОНАТНА КИСЛОТА ТА ЇЇ ПОХІДНІ.....</b>	<b>267</b>
<b>РОЗДІЛ 17. ГІДРОКСИКИСЛОТИ Й ОКСОКИСЛОТИ.....</b>	<b>274</b>
17.1 Гідроксикислоти.....	274
17.1.1 Реакції дегідратації $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ -, $\omega$ -гідроксикислот.....	277
17.2 Оксокислоти .....	278
17.2.1. Синтези на основі ацетооцтового естеру.....	283
<b>РОЗДІЛ 18. АМІНОКИСЛОТИ.....</b>	<b>287</b>
18.1 Поліпептиди й білки.....	292
<b>РОЗДІЛ 19. АЛІЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ.....</b>	<b>297</b>
19.1 Циклоалкани.....	301
19.2 Ненасичені ациклічні вуглеводні-циклоалкени.....	305
19.3 Терпени.....	307
<b>РОЗДІЛ 20. ВУГЛЕВОДИ.....</b>	<b>311</b>
20.1 Моносахариди.....	311
20.2 Дисахариди.....	317
20.3 Полісахариди.....	319
<b>РОЗДІЛ 21. АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ.....</b>	<b>322</b>
21.1 Арени.....	322
21.1.1 Методи одержання аренів.....	325
21.1.2 Хімічні властивості аренів.....	326

21.1.3 Теорія заміщення в ароматичному ядрі.....	330
<b>РОЗДІЛ 22. АРОМАТИЧНІ СУЛЬФОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ПОХІДНІ.....</b>	<b>335</b>
22.1 Номенклатура, методи одержання і хімічні властивості ароматичних сульфокислот.....	335
22.2 Способи одержання, властивості та використання монохлораміну Т.....	336
22.3 Способи одержання, властивості та використання дихлораміну ХБ.....	341
<b>РОЗДІЛ 23. ГАЛОГЕНОПОХІДНІ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ.....</b>	<b>344</b>
23.1 Способи одержання.....	344
23.2 Фізичні та хімічні властивості галогенопохідні аренів.....	346
23.3. Способи одержання, властивості та використання бензилідендихлориду.....	349
23.3.1 Фізичні властивості та способи одержання бензилідендихлориду.....	349
23.3.2 Хімічні властивості бензилідендихлориду.....	350
23.4. Способи одержання, властивості та використання бензоїлхлориду.....	351
23.4.1 Фізичні властивості та способи одержання бензоїлхлориду.....	351
23.4.2 Хімічні властивості бензоїлхлориду.....	352
<b>РОЗДІЛ 24. АРОМАТИЧНІ НІТРОСПОЛУКИ.....</b>	<b>354</b>
24.1 Методи синтезу нітроаренів.....	354
24.2 Фізичні й хімічні властивості нітроаренів .....	356
<b>РОЗДІЛ 25. АРОМАТИЧНІ АМІНИ.....</b>	<b>359</b>
25.1 Методи синтезу ариламінів.....	360
25.2 Фізичні й хімічні властивості ариламінів.....	362
<b>РОЗДІЛ 26. ФЕНОЛИ.....</b>	<b>369</b>
26.1 Одноатомні феноли.....	370
26.2 Двохатомні феноли.....	374
26.3 Трьохатомні феноли.....	375
26.4 Ароматичні спирти (арилалканолі).....	376
<b>РОЗДІЛ 27. АРОМАТИЧНІ АЛЬДЕГІДИ Й КЕТОНИ ХІНОНИ...</b>	<b>379</b>
27.1 Ароматичні альдегіди та кетони.....	379
27.2 Хінони.....	386
27.3 Способи одержання, властивості та використання хлоранілу...	390
<b>РОЗДІЛ 28. АРОМАТИЧНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ.....</b>	<b>394</b>
28.1 Аренмонокрбонoвi кислоти.....	395



28.2 Арендикарбонові й аренполікарбонові кислоти.....	399
<b>РОЗДІЛ 29. АРОМАТИЧНІ ДІАЗО-, АЗОСПОЛУКИ</b>	
<b>Й АЗОБАРВНИКИ.....</b>	<b>401</b>
29.1 Способи синтезу. Реакція діазотування.....	403
29.2 Хімічні властивості. Реакції заміщення діазогрупи.....	407
29.2.1 Реакції без виділення нітрогену.....	410
29.2.2 Отримання діарилів з діазосполук .....	417
29.2.3 Реакція внутрішньомолекулярного арилювання .....	419
29.2.4 Заміщення діазогрупи на інші елементи.....	422
29.2.5 Фотохімія діазосполук.....	424
29.2.6 Розклад діазосполук.....	427
29.3 Азобарвники.....	428
29.3.1 Кислотні азобарвники.....	431
29.3.2 Металовмісні азобарвники.....	433
29.3.3 Хромові азобарвники.....	436
29.3.4 Прямі азобарвники.....	439
29.3.5 Дисперсні азобарвники.....	443
29.3.6 Активні азобарвники.....	445
<b>РОЗДІЛ 30. СПОЛУКИ З НЕКОНДЕНСОВАНИМИ</b>	
<b>БЕНЗЕНОВИМИ ЯДРАМИ.....</b>	<b>448</b>
30.1 Номенклатура, способи одержання та хімічні властивості сполук з неконденсованими бензеновими ядрами.....	448
30.2 Діамілотриарилметанові барвники.....	454
30.3 Кислотні діамілотриарилметанові барвники.....	457
30.4 Триамілотриарилметанові барвники.....	458
30.5 Основні барвники.....	458
30.6 Способи одержання, властивості та використання поліхлордифенілу.....	460
<b>РОЗДІЛ 31. СПОЛУКИ З КОНДЕНСОВАНИМИ</b>	
<b>БЕНЗЕНОВИМИ ЯДРАМИ.....</b>	<b>462</b>
31.1 Нафтаден.....	462
31.1.1 Методи отримання.....	462
31.1.2 Фізичні властивості.....	463
31.1.3 Хімічні властивості.....	463
31.2 Антрацен.....	468
31.3 Антрахінон.....	469
31.4 Фенантрен.....	475
31.5 Способи одержання, властивості та використання три- і тетрахлорнафтаденів.....	476
31.6 Способи одержання, властивості та використання гептахлору...	478

<b>РОЗДІЛ 32. ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ.....</b>	<b>484</b>
32.1 Три- і чотиричленні гетероцикли.....	485
32.2 П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом.....	486
32.2.1 Пірол і його похідні.....	487
32.2.2 Фуран і його похідні.....	491
32.2.3 Тіофен і його похідні.....	493
32.3 П'ятичленні гетероцикли з конденсованими ядрами.....	496
32.4 Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом.....	498
32.5 Гетероцикли з кількома гетероатомами.....	501

**ЧАСТИНА IV. Теоретичні та практичні завдання з хімії  
органічних сполук**

<b>РОЗДІЛ 33. ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРАКТИЧНІ ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ З КУРСУ “ХІМІЯ ОРГАНІЧНИЙ СПОЛУК” .....</b>	<b>504</b>
33.1 Теоретичні й практичні завдання для самоконтролю з теоретичних основ органічної хімії.....	504
33.2 Теоретичні й практичні завдання для самоконтролю з II час- тини “Аліфатичні сполуки та їх похідні” .....	510
33.2.1 Алкани.....	510
33.2.2 Алкени.....	514
33.2.3 Алкадієни.....	518
33.2.4 Алкіни.....	520
33.2.5 Галогенпохідні.....	523
33.2.6 Спирти .....	527
33.2.7 Етери.....	533
33.2.8 Сульфуровмісні органічні сполуки.....	536
33.2.9 Альдегіди й кетони.....	536
33.2.10 Карбонові кислоти.....	544
33.2.11 Естери карбонових кислот.....	550
33.2.12 Аміди карбонових кислот.....	552
33.2.13 Нітроалкани.....	552
33.2.14 Аміни.....	553
33.2.15 Елементоорганічні сполуки.....	557
33.3 Теоретичні й практичні завдання для самоконтролю із III час- тини “Сполуки зі змішаними функціями, циклічні й ароматичні сполуки” .....	557
33.3.1 Аміно- та гідроксокислоти.....	557
33.3.2 Вуглеводи й полісахариди.....	560
33.3.3 Арени.....	562

---

33.3.4 Ароматичні сульфонові кислоти.....	565
33.3.5 Галогенпохідні ароматичних вуглеводнів.....	567
33.3.6 Ароматичні нітросполуки.....	569
33.3.7 Ароматичні аміни.....	571
33.3.8 Феноли.....	573
33.3.9 Ароматичні альдегіди і кетони. Хінони.....	576
33.3.10 Ароматичні карбонові кислоти.....	579
33.3.11 Ароматичні діазо- та азосполуки.....	582
33.3.12 Багатоядерні сполуки.....	585
<b>СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....</b>	<b>587</b>
<b>АБЕТКОВИЙ ПОКАЗЧИК.....</b>	<b>589</b>

## ПЕРЕДМОВА

З давних-давен людству були відомі різні жири, олії, смоли, цукристі речовини, оцет, барвники природного походження. Для їх добування використовували природні органічні речовини й найпростіші методи. З винограду було добуто вино, під час бродіння останнього – оцет, із цукрової тростини – цукор. Стародавні народи вміли готувати скипидар, застосовуючи для цього примітивні способи відгонки; приготувляли спиртні напої з меду, барвники з морських моллюсків і рослин тощо. Однак це були переважно суміші природних органічних сполук, а чисті органічні сполуки добули значно пізніше.

Згодом алхіміки вдосконалили методи очищення і виділення природних органічних речовин, завдяки чому було виділено окремі органічні речовини в чистому вигляді. Так, застосовуючи вдосконалені методи перегонки вина та виноматеріалів, арабським алхімікам у IX–X ст. вдалося виділити майже чистий винний (етиловий) спирт.

У 70-х роках XVIII ст. у чистому вигляді було виділено вже цілий ряд органічних речовин: із сечі людини (Руелл) – кристалічний карбамід, а із сечі корови й коня (Лібіх) – гіпурову кислоту. Перші хіміки, в університетах, розпочали спроби добути органічні речовини з неорганічних. Такі спроби закінчувалися невдачею, що й дало підставу шведському вченому І.Я. Берцеліусу (1779–1848) висунути віталістичну (від лат. *vita* – життя) теорію “життєвої сили”. Він вважав, що органічні речовини можуть утворюватися не тільки під впливом звичайних фізичних і хімічних законів, але для їх утворення потрібна особлива “органічна життєва сила організмів”. Звідси й походить поняття “органічна речовина”, тобто речовина, яка виробляється живими організмами, а хімію, що вивчала ці речовини, почали називати органічною хімією, яка як наука виникла на початку XIX ст. Однак досить скоро було доведено, що погляди віталістів помилкові. 1824 року німецький хімік Ф. Велер, нагріваючи диціан з водою, синтезував органічну речовину – щавлеву кислоту, а 1828 року з неорганічної речовини – ціаніду амонію – отримав органічну речовину – сечовину. 1842 року російський хімік М. Зінін отримав анілін; 1845 року німецький учений Г. Кольбе

– оцтову кислоту; 1854 року французький хімік М. Бертло синтезував жири; а 1861 року О. Бутлеров добув першу синтетичну цукристу речовину. Ці нові досягнення синтезу в хімії остаточно відкинули віталістичну теорію Берцеліуса. Вони показали, що немає принципової хімічної відмінності між органічними й неорганічними сполуками.

Органічні речовини складають головну частину маси живої природи. До них належать жири, олії, целюлоза, лігнін, крохмаль, цукри, білки, нуклеїнові кислоти та інші. Відносно недавно, 100–120 років тому, було встановлено, що ці речовини, а також інші важливі природні сполуки (каучук, природні смоли, целюлоза тощо), утворені великими органічними молекулами – макромолекулами.

Основою хімії органічних сполук є органічний синтез, завдяки якому проходить постійний розвиток й оновлення органічної хімії як науки. Основний і тонкий органічний синтез за останній період дозволив отримати нові класи органічних сполук, що не зустрічаються в природі, наприклад мономери, олігомери, полімери, гуму, а також синтезувати штучні та синтетичні аналоги особливо важливих органічних речовин природного походження.

Виникли нові галузі промисловості – синтетичного каучуку й полімерів, штучних і синтетичних волокон, лаків і барвників. Пізніше були синтезовані нові за властивостями полімерні композиційні матеріали, елементоорганічні речовини, вуглецеві волокна, що дають матеріали з новими, унікальними властивостями, яких не існує в природі.

Сучасна форма викладання органічної хімії для студентів напряму “Хімія” на початку третього тисячоліття вимагає певного перегляду. Це пов’язано, у першу чергу, з переорієнтацією системи вищої освіти на рівень магістра, що потребує вдосконалення теоретичної підготовки з таких фундаментальних дисциплін, як математика, фізика, хімія. Не викликає сумніву доцільність такого підходу для фахівців указанного напряму. Високий рівень знань з предмета хімія забезпечує майбутньому фахівцеві можливість найкращого засвоєння дисциплін професійного спрямування та дозволяє кваліфіковано вирішувати питання, пов’язані із синтезом нових сполук і розширенням можливостей їх застосування, для потреби новітніх технологій хімічного виробництва. Ґрунтовні знання з органічної хімії дають змогу студентові надалі повноцінно засвоїти

основи дисциплін загально хімічного та прикладного напрямів, такі як хімія високомолекулярних сполук, методи органічного синтезу, аналіз органічних речовин, механізми органічних реакцій тощо.

У запропонованому підручнику автори спробували стисло викласти основи хімії органічних сполук на сучасному рівні розвитку цієї науки, що відповідало б програмовим вимогам курсу за напрямом підготовки “Хімія” для вищих навчальних закладів I–IV рівнів акредитації.

Основу для змісту підручника складають детальні курси лекцій з механізмів органічних реакцій, органічної хімії хлорорганічних сполук, хімії органічних барвників та хімії високомолекулярних сполук, які викладають автори підручника в Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника.

Підручник складається із чотирьох частин. У першій частині наведені теоретичні основи органічної хімії та механізми органічних реакцій. У другій частині описані фізичні, хімічні властивості, способи одержання й використання аліфатичних вуглеводнів та їх похідних. У третій частині охарактеризовані сполуки зі змішаними функціями та циклічні й ароматичні органічні речовини. У четвертій частині наведені теоретичні питання та практичні завдання для самоконтролю з усього курсу хімії органічних сполук.

Ми вдячні рецензентам за зауваження та пропозиції до нашої книги, які повною мірою були враховані при редагуванні та форматуванні підручника.

# ЧАСТИНА І

## *Теоретичні основи органічної хімії*



## РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ХІМІЇ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

*Органічна хімія* – наука про експериментальні дослідження та теоретичні обґрунтування властивостей і хімічних перетворень сполук карбону та їх похідних. Крім карбону й гідрогену, органічні сполуки можуть містити у своїй структурі органоцени: О, N (часто до них відносять S, Р) та інші елементи.

Органічна хімія, за визначенням О.М. Бутлерова, займається встановленням порядку сполучення атомів і їх просторовим розміщенням у молекулах та взаємним впливом один на одного, а також вивчає якісний і кількісний склад, фізичні властивості й хімічну реакційну здатність органічних речовин.

Уже в давнину людина вміла отримувати з вина оцет, виділяти з рослин та тварин – барвники (індиго, пурпур, шафран), різні олії (оливкову, трояндову), крохмаль, скипидар. У кінці XVIII ст. були одержані індивідуальні речовини: щавлева, винна, яблучна кислоти, гліцерол. Інтенсивний розвиток промисловості в Європі у XVIII–XIX ст. привів до формування органічної хімії як самостійної науки. Унаслідок цього була створена хімічна промисловість, яка виробляє синтетичні барвники, вибухові речовини, медикаменти, отрутохімікати, полімерні матеріали, пальне, розчинники, лакофарбні матеріали й т. д.

Тепер одержанням органічних речовин зайнято багато галузей промисловості: нафтова, газова, нафто- і коксохімічна, харчова, фармацевтична, текстильна. Тому промисловий синтез можна умовно розділити на три групи:

1. *Основний* (важливий) органічний синтез, який базується на переробці сировини нафто-, газо- і коксохімічних виробництв. У результаті одержують моторне паливо й мастила, мономери, розчинники, миючі засоби та напівпродукти.

2. *Тонкий* органічний синтез – включає переробку продуктів основного органічного синтезу та виробництво ліків, барвників, отрутохімікатів, вітамінів, гормонів.

3. *Виробництво високомолекулярних сполук* – охоплює переробку мономерів як продуктів основного органічного синтезу та ви-



робництво синтетичних каучуків, смол, волокон, пластмас, біополімерів і лакофарбних матеріалів.

### 1.1 Основні сировинні джерела органічної хімії

До основних сировинних джерел для синтезу органічних сполук належать нафта й нафтопродукти, природний і попутний газ, кам'яне та буре вугілля, сланці й торф, а також сировинні матеріали рослинного та тваринного походження.

Нафта й природний газ стали відомі людині за багато століть до нашої ери. У давнину вони використовувалися для різноманітних цілей. Нафту вживали як мастило, ліки (шкірні й ревматичні захворювання), для освітлення приміщень, як запалювальний засіб на війні, як цемент у будівництві, для осмолювання човнів, для бальзамування мертвих тощо. Виділення природного газу на поверхні називали “вічними вогнями” і вважали священними. До середини XIX ст. нафту видобували з природних та штучних колодязів. Промисловий видобуток нафти розпочався після масового впровадження буріння свердловин, яке дозволило одержувати її з більших глибин. Перший у світі промисловий видобуток нафти зі свердловини реалізовано у 1859 році (штат Пенсільванія, США), а в Україні – у 1893 році (Борислав).

Нині нафту й газ використовують, в основному, за двома напрямками:

- 1) паливно-енергетичній галузі промисловості, тобто для одержання різних видів пального (бензину, керосину (гасу), дизельного пального, мазуту, побутового газу), а також для мастил та олій. При цьому частка нафти й газу в паливно-енергетичному балансі світу становить близько 70 % (нафта – 48 %, газ – 22 %) і майже 15 % як мастильні матеріали;
- 2) як сировину для хімічної промисловості. З нафти й газу одержують більше ніж 7 000 видів продукції, а саме: мастила, синтетичні волокна, пластмаси, синтетичний каучук, фарби, ліки, хімікати, дорожні бітуми, ізоляційні матеріали, вибухові речовини, добрива, обгорткові матеріали, сажу, клей, миючі засоби, вуглекислоту та інші.

Без перебільшення можна сказати, що нафта й газ є джерелом речовин, які складають основу існування і науково-технічного

прогресу людства. З кожним днем їх значення все більше розширюється і поглиблюється, вони охоплюють усі сфери життя.

**Нафта** – природна рідка суміш вуглеводнів різної будови з домішками сульфуровмісних, оксигеновмісних і нітрогеновмісних органічних сполук. Нафта являє собою маслянисту рідину темно-коричневого кольору, нерозчинну у воді. Переважну більшість усієї добутої нафти переробляють на пальне та мастила (80–90 %). Однак з року в рік збільшується кількість нафти, яку використовують як сировину в органічному синтезі (10–20 %).

Нафта складається із суміші парафінових, циклопарафінових і ароматичних вуглеводнів та їх похідних. До оксигеновмісних сполук належать нафтенові кислоти, феноли, асфальто-смолисті речовини. Сульфуровмісні сполуки знаходяться, переважно, у вигляді гідрогенсульфіду, тіолів, сульфідів, тіофенів. Нітрогеновмісні сполуки – у вигляді гомологів піридину та хіноліну. Компонентами нафти є також розчинені в ній газу, вода та мінеральні солі.

Сира нафта, що поступає на нафтопереробний завод, спочатку проходить процеси підготовки до переробки, які включають стадії зневоднення, знесолення та стабілізації.

**Природний газ (метан)** широко застосовуються як паливо з великою теплотворністю, але при цьому є важливою хімічною сировиною. Його основні перетворення побудовані на практичному використанні метану в промисловості органічного синтезу, де він є одним з найдешевших сировинних продуктів.

**Попутний газ** містить від 80 до 97 % метану, 0,5–4 % етану, до 1,5 % пропану, бутану та інших вуглеводнів.

З газу піролізом добувають ацетилен, синтез-газ (суміш CO і  $H_2$ ), водень, газову **сажу** (ультрадисперсний карбон), хлоропохідні метану й етану. Ректифікацією за низької температури з природного газу виділяють етан, пропан, бутан, які використовують як пальне та сировину для органічного синтезу.

**Кам'яне вугілля** є важливим джерелом ароматичних та гетероциклічних сполук. Під час коксування кам'яного вугілля (нагріванні без доступу повітря) утворюються чотири основні продукти: кокс, кам'яновугільна смола, амоніачна вода, коксовий газ. Кам'яновугільна смола шляхом фракційної перегонки поділяється на декілька фракцій.

Коксовий газ складається з метану, етилену, пропілену, водню та оксиду карбону. Крім того, в 1 м<sup>3</sup> коксового газу міститься приблизно 30 г бензену й 10 г толуену (табл.1.1). Для добування суміші рідких гідрокарбонів використовують процес гідрування кам'яного вугілля, який проходить за 450–500 °С і тиску 300 МПа.

Таблиця 1.1

**Продукти перегонки кам'яновугільної смоли**

Фракції перегонки	Температура кипіння, 0 °С	Основні продукти
Легка олива	до 170	Ароматичні вуглеводні (бензен, толуен, ксилени)
Середня олива	170–230	Феноли
Важка олива	230–270	Нафтален
Антраценова олива	270–340	Антрацен
Залишок	–	Пек

**Органічні речовини рослинного та тваринного походження** – клітковина, крохмаль, вуглеводи, рослинні олії, терпени, смоли та інші продукти життєдіяльності рослин. Органічні речовини тваринного походження (жири, білки, ферменти, гормони) також використовують як сировину для органічного синтезу.

Перспективним джерелом органічних сполук є океан, оскільки в морських рослинах і планктоні міститься основна маса органічних речовин нашої планети. Набувають усе більшого значення продукти сільського та лісового господарства. Актуальним є питання про використання органічних відходів хімічних виробництв і побутових відходів як сировини для продуктів органічного синтезу та палива. Це дозволяє перейти до більш прогресивних безвідходних, ресурсозберігаючих технологій, підвищує їх екологічний рівень і є критерієм науково-технічного розвитку цивілізованого суспільства.

Але основним джерелом сировини для одержання синтетичних продуктів залишаються нафта й природний газ.

На самому початку розвитку нафтової промисловості нафту й попутний газ використовували тільки як паливо. Тепер сира нафта в первинному вигляді майже не знаходить цільового застосування і справжню цінність набуває лише після переробки в моторне паливо, мастила, оливи й продукти органічного синтезу. Нині з нафти й

газу одержують десятки тисяч різних речовин і їх кількість постійно зростає.

Хімічна переробка нафти та попутних газів в останні роки склалась як самостійний науково-технічний напрям, який називається нафтохімічним синтезом або нафтохімією.

Вирішення завдань синтезу високомолекулярних матеріалів немислимо без забезпечення мономерами. Природно, що величезні масштаби виробництва полімерних і синтетичних матеріалів можливо досягти, якщо сировина буде доступна й дешева. Такою сировиною є тільки нафта й природний газ. Тому хімічні процеси з переробки вуглеводнів з нафти та газу, які приводять до одержання ненасичених вуглеводнів, хлорорганічних сполук, нітрогено- і оксигеновмісних сполук, мають дуже важливе значення.

Проведені в останні десятиріччя численні роботи з дослідження нафти й газу, вивчення хімічних перетворень нафтових вуглеводнів відкрили перед нафтохімією нові широкі горизонти. Тільки тепер можна оцінити геніальність виразу Д.І. Менделєєва: “Нафта не паливо: палити можна і асигнаціями”. Більше сотні років тому великий учений передбачив ефективність хімічної переробки нафти.

## 1.2 Склад нафти і газу

Нафта й природний газ (надалі – газ) стали відомі людині за багато століть до нашої ери. У давнину вони використовувалися для різноманітних цілей.

Згадки про виділення нафти й газу з гірських порід зустрічають у різних рукописах. У працях Геродота, Плутарха, Плінія описуються нафтові джерела, що знаходилися на берегах Мертвого моря, у Сирії, Персії, Індії, Середній Азії і на берегах Каспійського моря. У старовину нафту застосовували в медицині, військовій справі, будівництві.

Сучасна концепція органічного походження нафти виглядає так. Процес нагромадження осадів у водному середовищі супроводжується відкладанням органічної речовини – в основному відмерлих решток найпростіших тварин і рослин. При цьому найбільш сприятливою і необхідною умовою є накопичення органічної речовини в так званих нафтоматеринських (нафтопродукуючих) породах. Це, переважно, глинисто-карбонатні осади, що нагромаджуються в ділянках тривалого й сталого прогину території в умовах віднов-

ного (анаеробного) середовища, і збагачені відкладення органічної речовини ( $C_{\text{орг}} > 1\%$ ). У цьому стані досягається повна ізоляція осадов від земної поверхні (від кисню повітря) непроникними товщами порід. Окрім того, тривале занурення і значні товщі осадов сприяють збільшенню тиску й температури, що є однією із неодмінних умов для перетворення органічної речовини в нафту чи газ.

Процес перетворення органічних речовин у вуглеводні проходить за декілька стадій. На першій стадії (нагромадження) органічних речовин відбувається, головним чином, за рахунок біохімічних процесів мікроорганізмів. На другій стадії вони переміщуються з нафтопродукуючих товщ у колектори. Під впливом різних внутрішніх і зовнішніх джерел енергії вуглеводні у вільному або розчиненому стані мігрують по колекторах або тріщинах (3 стадія), заповнюючи пастки й утворюючи поклади (4 стадія – акумуляції). Залежно від характеру прояву подальших тектонічних рухів та інших геологічних процесів, ці поклади консервуються (5 стадія) або руйнуються (6 стадія), розсіюючись у літосфері чи атмосфері.

З моделей неорганічного походження нафти найбільшого поширення одержала модель, згідно з якою нафта й газ утворюються з реакційних сумішей  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  та інших найпростіших сполук карбону в результаті здійснення реакцій типу



Крім того, можливі реакції полімеризації радикалів:  $CH_3^{\cdot}$ ,  $CH_2^{\cdot}$ ,  $CH_3^{\cdot}$  та ін. Припускають, що ці перетворення відбуваються в роздроблених глибинними розломами ділянках літосфери, де проходять процеси накопичення і перетворення реакційної суміші та утворюється надлишковий тиск відносно енергетичних потенціалів порових і пластових тисків. За певних надвисоких тисків в осередку продукти реакції можуть з нього виділятися і нагромаджуватись у пастках.

### **Розглядаючи хімічний склад нафти, розрізняють:**

1. **Елементний склад**, тобто кількісний вміст хімічних елементів, що утворюють нафту. У нафті обов'язково є 5 хімічних елементів: карбон, водень, сульфур, нітроген й кисень за різкої кількісної переваги карбону та водню (у сумі більше 90 % за масою).

Склад нафти різних родовищ неоднаковий. Середній елементний склад “світлої” нафти такий:

- карбон – 82–87 % (мас.);
- гідроген – 11–14 %;
- сульфур – до 3 % (рідко до 5–8 %);
- нітроген – до 2 %;
- кисень – до 1 %.

Сульфур, нітроген й кисень, які входять у склад органічних сполук, називають гетероатомами. Хоча вміст гетероатомів у нафті незначний, їх вплив на склад нафти дуже великий. Нафти, які вміщують 1 % кисню й 2 % органічного сульфуру, на 30–40 % складаються з неуглеводневих сполук. У нафті виявлено також до 50 мікроелементів – металів і неметалів (найбільше з них ванадій, нікель, молібдену).

**2. Груповий склад**, тобто вміст різних груп хімічних сполук, які є в нафті. При цьому виділяється углеводневий і неуглеводневий склад.

**Углеводневий** склад нафти служить важливою характеристикою, яка визначає тип нафти, оскільки углеводні здебільшого переважають над іншими класами речовин.

У нафті виділяють 3 групи (класи) углеводнів:

- 1) алкани (парафіни), із загальною формулою  $C_nH_{2n+2}$ . Це ланцюгові насичені углеводні (тобто такі углеводні, у яких усі валентності карбону повністю насичені), що здатні лише до реакцій заміщення.

За нормальних умов (0°C і 760 мм рт. ст.) алкани являють собою: від  $C_1$  до  $C_4$  – газу; від  $C_5$  до  $C_{15}$  – рідини; від  $C_{16}$  і вище – тверді речовини (парафіни й церезини). Починаючи з бутану, метанові углеводні поділяються на:

- а) нормальні (з прямим ланцюгом), наприклад, *n*-бутан:



- б) ізомерні (з розгалуженим ланцюгом), наприклад ізобутан:



Углеводні метанового ряду складають основну частину сирої нафти. Парафінові нафти мають найменшу густину й найбільшу теплотвірну здатність;

- 2) нафтенові (поліметиленові, або циклоалкани, або циклопарафіни) із загальною формулою  $C_nH_{2n}$ . Це – насичені углеводні,

які мають в основі замкнуте кільце (цикл) з метиленових (CH<sub>2</sub>) груп. Найчастіше в нафті трапляються циклопентани й циклогексани та їх похідні. До кілець можуть приєднуватися аліфатичні ланцюжки. За звичайних температур нафтові вуглеводні стійкі.

Будь-який вуглеводень, що складається з радикалів метанового ряду та включає хоча б один цикл нафтового ряду, належить до нафтового вуглеводню;

- 3) ароматичні, або арени, із загальною формулою C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub>. Це – ненасичені циклічні вуглеводні, в основі яких лежить бензенове кільце:



Ці вуглеводні досить стійкі, але вони більш хімічно активні в порівнянні з метановими й нафтовими вуглеводнями, оскільки мають подвійні зв'язки між атомами карбону, що зумовлює їх здатність до реакцій приєднання і полімеризації. Під час нагрівання ці гідрокарбони розкладаються з переходом у насичені вуглеводні.

Крім того, у нафті є гібридні нафтово-ароматичні вуглеводні, які вміщують цикли різних типів. Якщо вуглеводень має хоча б один цикл ароматичного ряду, то його відносять до ароматичного.

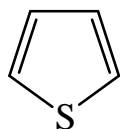
Ароматичні вуглеводні завжди присутні в нафті, але рідко переважають у її складі над іншими гідрокарбонами.

**3. Невуглеводневі** сполуки нафти поділяють на такі, які можна описати точною хімічною формулою, і ті, структура яких не може бути визначена однозначно. До перших відносять сполуки, які містять сульфур, нітроген й оксисен, до других – смолисті речовини та домішки.

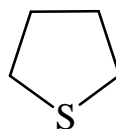
**3.1. Сульфуровмісні сполуки.** Сульфур у нафті знаходиться у вигляді:

а) неорганічних форм – елементна сірка S (колоїдний розчин); гідрогенсульфід H<sub>2</sub>S;

б) органічних форм – тіоли (тіоспирти) R-SH (мають сильний неприємний запах, їх додають у побутовий газ); сульфіді R-S-R; дісульфіді R-S-S-R; тіофени і тіофани:



тіофен

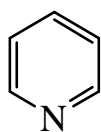


тіофан

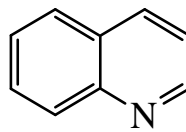
(1.5)

Елементна сірка (сульфур), гідрогенсульфід і тіоли належать до так званої “активної сірки” через їхню здатність реагувати з металами й викликати їх корозію. Це знижує якість нафти з великим вмістом сульфуру й, відповідно, її ціну. Нафта з високою густиною звичайно вміщує сульфуру більше, ніж легка нафта. Близько третини всієї нафти, що видобувають у світі, містить більше 1 % сірки. При переробці нафти по паливно-мастильному варіанту великий вміст сірки заважає її використанню в цих продуктах нафтопереробки, тому нафту та нафтопродукти спеціально очищають від сірки.

**3.2. Нітрогеновмісні сполуки.** До них належать різноманітні нітрогеновмісні сполуки. Найчастіше в нафті знаходяться піридин ( $C_5H_5N$ ) і хінолін ( $C_9H_7N$ ):



піридин



хінолін

(1.6)

Вміст у нафті елементного нітрогену пояснюється присутністю в ній розчинених газів, оскільки азот є звичайним інертним компонентом природного газу.

**3.3. Оксигеновмісні сполуки.** Оксиген буває в нафті в таких формах:

- вільний кисень;
- нафтенові кислоти –  $R(COOH)_n$  – це сполуки нафтового циклу з карбоксильною групою, де  $R - C_6H_5$ , а  $n=1-4$ ;
- феноли  $C_6H_5OH$  – похідні ароматичних вуглеводнів, у яких один або декілька атомів гідрогену бензенового ядра заміщені гідроксильною групою  $-OH$ ;
- жирні карбонові кислоти та їх похідні  $R(COOH)$ , де  $R - C_nH_{2n-1}$ , а  $n=1-16$ .

Переважає частина оксигеновмісних сполук знаходиться у фракціях прямої перегонки нафти, починаючи з важкого гасу.

Смолисто-асфальтенові речовини концентруються у важких нафтових залишках – гудронах і бітумах. Залежно від глибини від-



бору фракцій дистилятів і природи нафти смолисто-асфальтенові речовини складають від 40 до 60–70 % важкого нафтового залишку. Найбільш багаті смолами й асфальтенами молоді нафти нафтенароматичного або ароматичного типу, особливо смолисті (до 50 %) нафти Казахстану, Середньої Азії, Росії та ін.

**4. Парафіни.** Вищі парафіни ( $C_{18}$ ) – це тверді продукти білого або жовтого кольору, що складаються переважно з парафінових вуглеводнів нормальної будови. За температурою топлення розрізняють парафіни рідкі ( $<27\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і тверді ( $28\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). У ланцюгах рідких парафінів міститься від 9 до 18 атомів карбону, вони на 90–99 % складаються з *n*-алканів і киплять у межах  $180\text{--}370\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Тверді парафіни – кристалічні продукти, що містять від 18 до 40 атомів карбону в ланцюзі. Окрім *n*-алканів (75–98 %), у твердих парафінах містяться ізоалкани, яких значно менше від нафтових і ще менше від ароматичних вуглеводнів з довгими бічними ланцюгами. Молекулярна маса парафінових вуглеводнів складає 350–520.

З підвищенням температури топлення парафінів в'язкість їх збільшується, і якщо число атомів карбону в молекулі 40, в'язкість їх складає близько  $8\text{ мм}^2/\text{с}$  при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Густина індивідуальних парафінових вуглеводнів за температури їх топлення однакова й коливається від 777 до  $782\text{ кг/м}^3$ .

Під час переходу парафіну з твердого стану в рідкий його об'єм збільшується на 11–15 %. Міра зміни об'єму залежить від густини і молекулярної маси.

Очищені парафіни можуть бути матовими або прозорими. Матовість зумовлена оптичною анізотропією його кристалів, а також тріщинами між ними. У разі тривалого зберігання парафін стає прозорішим, що пояснюється перекристалізацією. До експлуатаційних властивостей належать твердість, механічна міцність, еластичність та ін. Усі вони залежать від хімічного складу, типу зв'язків між молекулами, їх будови й щільності упаковки.

### 1.3 Методи переробки нафти в продукти органічного синтезу

**Переробка нафти.** Розрізняють первинну та вторинну переробки нафти. Первинна, або пряма переробка полягає в *багатофракційній перегонці (ректифікації)*. Її проводять за атмосферного тиску, при цьому відганяють світлі нафтопродукти, назва й характеристика яких наведені в табл. 1.2.

Таблиця 1.2

**Продукти прямої перегонки нафти**

Фракції	Температура кипіння, °С	Число атомів карбону в молекулі вуглеводнів
Світлі нафтопродукти		
Газ	Нижче 20	C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub>
Петролейний ефір	20–60	C <sub>5</sub> –C <sub>6</sub>
Лігроїн	80–100	C <sub>6</sub> –C <sub>7</sub>
Прямогінний бензин	40–205	C <sub>5</sub> –C <sub>10</sub>
Гас	175–325	C <sub>10</sub> –C <sub>18</sub>
Дизельна фракція	275	C <sub>12</sub> –C <sub>20</sub>
Мазут і тверді нафтопродукти		
Мастила, парафін	Нелеткі тверді речовини	C <sub>28</sub> –C <sub>38</sub>
Асфальт		Поліциклічні

Залишок, що має температуру кипіння більше 300°C за атмосферного тиску вже не переганяється і називається мазутом. Мазут переганяється за пониженого тиску, у результаті чого одержують мінеральні мастила й парафін.

Продукти перегонки та крекінгу нафти використовують як моторне паливо або піддають більш глибокому розділенню з метою виділення індивідуальних вуглеводів, які, у свою чергу, служать вихідною сировиною для добування широкої гами різноманітних органічних сполук.

Основними типами технологічних процесів вторинної переробки нафти є:

- низькотемпературний крекінг – процес розкладу вуглеводнів за температур, нижчих 490°C; тиск – біля 20 атм, сировина – залишки перегонки нафти й важкі дистилятні фракції (мазут);
- високотемпературний крекінг – процес розкладу вуглеводнів за високого тиску й температури 500°C і вище, тиск до 50–70 атм, сировина – гасові й газойлеві фракції. Призначення процесу – одержання автомобільного бензину;
- каталітичний крекінг – каталітичний процес розкладу вуглеводнів за температури 450°C і вище, тиск атмосферний або 2–

5 атм. Призначення – одержання газу, багатого ненасиченими вуглеводнями для промисловості нафтохімічного синтезу.

- піроліз – високотемпературний процес розкладу вуглеводнів за температури 700–850°C, тиск низький. Призначення – одержання ненасичених й ароматичних вуглеводнів та смоли піролізу.

Риформінг – перетворення нормальних та циклічних парафінів нафти у ароматичні в присутності каталізаторів за 500–550°C. Призначення – облагородження низькооктанових бензинів ароматичними вуглеводнями.

**Каталітичний риформінг** є незамінним елементом нафтопереробного заводу. Головне призначення процесу – отримання високооктанового компонента товарного автомобільного палива з низькооктанових бензинів, що здійснюється за рахунок їх ароматизації.

Відомо, що основна маса бензинів прямої перегонки має низьке октанове число. У результаті каталітичного риформінгу цих фракцій отримують 80–85 % бензину-каталізата з підвищеним октановим числом 80–90 за моторним методом (90–100 за дослідницьким). Окрім бензинів прямої перегонки, як сировину для каталітичного риформінгу використовують дистиляти вторинного походження – бензини коксування, термічного й гідрокрекінгу.

Вихід усіх цих фракцій відносно невеликий (зазвичай 15–20 %), тому загальний об'єм сировини, що переробляють на установках риформінгу, а також потужність окремих установок не настільки великі, як за каталітичного крекінгу.

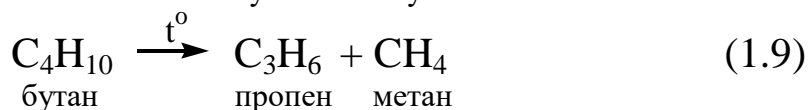
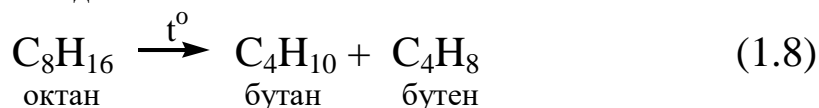
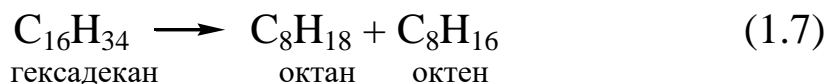
Ще однією стимулюючою реакцією до розвитку каталітичного реформінгу є потреба хімічної промисловості в моноциклічних ароматичних вуглеводнях – бензені, толуені, ксиленах й етилбензені. Основними продуктами, виробництво яких базується на цих вуглеводнях, є синтетичний каучук, миючі засоби, волокна, пластмаси та багато інших цінних матеріалів.

Ароматизація бензинів у процесі риформінгу здійснюється за рахунок дегідрогенізації шестичленних нафтенів і дегідроциклізації парафінів. Головною реакцією, що протікає за каталітичного риформінгу є дегідрогенізація шестичленних нафтенів. Здатність їх у присутності нікелю і металів платинової групи практично без залишку перетворюватися на відповідні ароматичні вуглеводні за 300°C була відкрита Н.Д. Зелінським ще 1911 року.

## Термічний і каталітичний крекінг нафти

Вторинна переробка нафти – *крекінг* (від англ. *crack* – колоти, розщеплювати) – полягає в перетворенні висококиплячих нафтових фракцій (гас, солярове масло, мазут) у низькокиплячі бензини. У процесі крекінгу відбувається розщеплення довгих ланцюгів атомів карбону з утворенням суміші насичених і ненасичених вуглеводнів. Паралельно протікають процеси ізомеризації і циклізації. Розрізняють два основні види крекінгу – термічний і каталітичний. Умови, хімізм і механізм цих процесів будуть розглянуті нижче (розд. 4).

У процесі крекінгу протікають також і вторинні реакції укрупнення молекул первинних продуктів розщеплення парафінів. Суть методу вторинної хімічної переробки нафтових фракцій проявляється в таких реакціях:



При термічному крекінгу нафтопродукти пропускають через піч при 470–540°C під тиском й утворюється крекінг-бензин з високим октановим числом.

При більш високих температурах процес називається піролізом. При термічному крекінгу мазуту виходить до 60 % продуктів, що складаються з низькокиплячих парафінових вуглеводнів. Такими продуктами є крекінг-бензин, крекінг-гас, газойль і гас. Однотипно утворюються важчі продукти, ніж початковий мазут: крекінг-залишок і кокс. Реакції розпаду при термічному крекінгу є основними, вони приводять до утворення цільового продукту – бензину. Смола й кокс – побічні та небажані продукти крекінгу.

Найлегше при нагріванні розкладаються важкі нафтові залишки, наприклад мазут, гудрон, значно важче – дизельні фракції, ще важче – гасові фракції. Крекінг на прикладі нормального гексадекану  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (т. кип. 287°C) відбувається за схемою реакцій 1.7–1.9. Вуглеводневий ланцюг розривається переважно посередині молекули з утворенням молекули октану (т. кип. 126°C) й октену (т.

кип. 123°C). Отримані вуглеводні можуть, у свою чергу, також розщеплюватися, утворюючи при цьому молекули насичених і ненасичених вуглеводнів. Октан, знаходячись у зоні високої температури, знову розщеплюється посередині молекули з утворенням бутану й бутену.

У результаті термічного крекінгу отримують гас, бензин, газойль і крекінг-залишок. Цільовим продуктом є бензин. За хімічним складом крекінг-бензини істотно відрізняються від бензинів прямої перегонки високим вмістом ненасичених (15–20 %) й ароматичних (15–35 %) вуглеводнів, а також парафінових вуглеводнів розгалуженої будови. Завдяки наявності цих вуглеводнів, крекінг-бензини характеризуються вищими октановими числами з антидетонаційними властивостями, ніж бензини прямої перегонки, у яких вміст парафінових і нафтових вуглеводнів невисокий.

Газойль за фракційним складом відповідає гасо-газойлевій фракції; він використовується як компонент котельного палива. Крекінг-залишок складається з парафінових (80 %) і ненасичених вуглеводнів (20 %) та містить смолянисті речовини, багатоядерні ароматичні сполуки.

В Україні відкрито більш як 270 родовищ нафти й газу. Розвідані запаси нафти в Україні оцінюються в 150 млн т, а газу – в 700 млрд. м<sup>3</sup>. У останні роки щорічний видобуток нафти в Україні становить близько 4 млн.т (при потребі 20–22 млн т), а газу – 18–20 млрд. м<sup>3</sup> (при потребі 40–60 млрд. м<sup>3</sup>). Незважаючи на великі витрати, нафтова й газова промисловість дає компаніям значні прибутки, а хімікам сировину для синтезу органічних сполук.

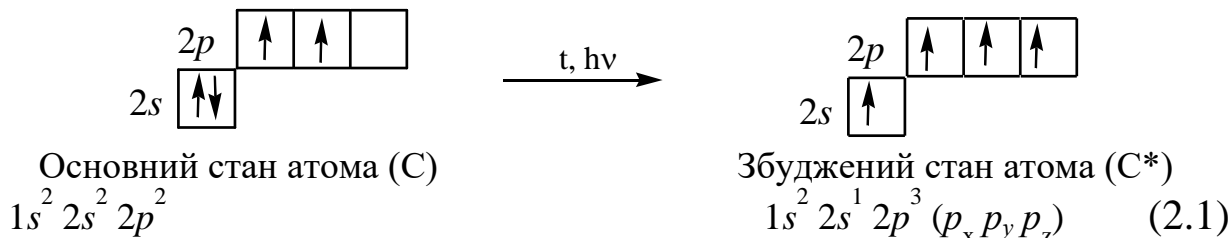
## РОЗДІЛ 2. СТЕРЕОХІМІЧНІ УЯВЛЕННЯ В ОРГАНІЧНІЙ ХІМІЇ

### 2.1 Електронні уявлення в органічній хімії

В органічних сполуках при поєднанні атомів елементів найбільш поширені  $\sigma$ -зв'язки. У структурних формулах вони позначаються однією рисочкою, наприклад C-C, C-H. Якщо утворюється подвійний зв'язок, то другим є  $\pi$ -зв'язок. Така комбінація  $\sigma$ - $\pi$ -зв'язків позначається у формулах подвійною рисочкою – C=C. Третій зв'язок може бути лише  $\pi$ -зв'язком. Комбінацію одного  $\sigma$ - і двох  $\pi$ -зв'язків позначають трьома рисочками – C≡C.

В атома карбону на другому (зовнішньому) енергетичному рівні знаходяться чотири валентних електрони  $2s^2 2p^2$ . У такому незбудженому стані атом карбону має 2 неспарених електрони й повинен проявляти характерну валентність, що дорівнює двом.

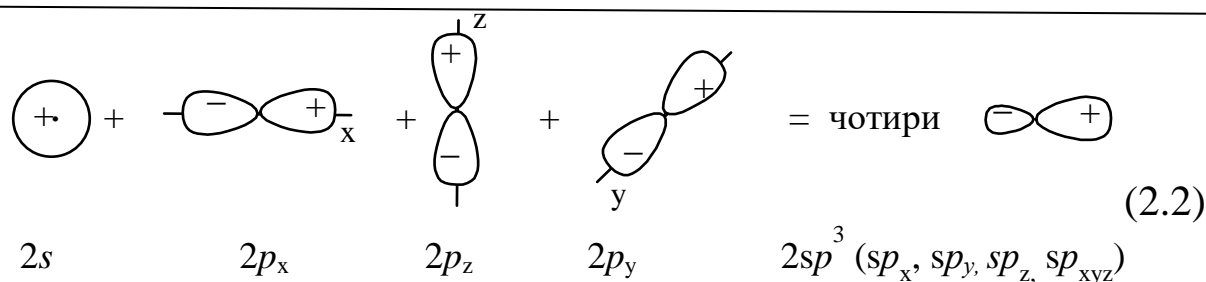
Під час збудження (дія тепла або випромінювання) один  $s$ -електрон з  $2s$  підрівня переходить на  $2p$  підрівень і, відповідно, повинно утворюватися два різні за енергією типи зв'язків.



Однак відомо, що атом C у насичених сполуках, наприклад CH<sub>4</sub>, утворює чотири однакові  $\sigma$ -зв'язки. Це протиріччя розв'язується із застосуванням поняття гібридизації атомних орбіталей (Полінг, Слейтер, 1934). Усі гібридні  $sp^3$ -орбіталі атома карбону є атомними й виникають лише в процесі утворення хімічного зв'язку, як це показано на схемі (2.2).

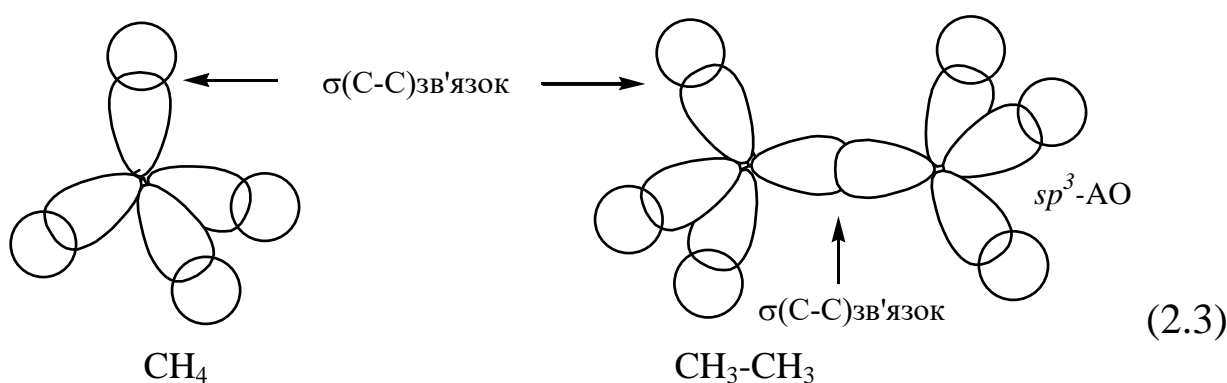
#### 2.1.1 Концепція гібридизації атомних орбіталей

1.  $sp^3$ -гібридизація. При поєднанні однієї  $s$ - і трьох  $p$ -орбіталей утворюються чотири однакові  $sp^3$ -гібридні орбіталі. Умовно таку гібридизацію можна подати у вигляді такої схеми (2.2):



Усі чотири гібридні  $sp^3$ -орбіталі атома карбону орієнтовані в просторі таким чином, що вони спрямовані до вершин тетраедра, де можуть перекриватися з  $s$ -електронними орбітальями атомів гідрогену, а ядро атома карбону розташоване в центрі цього тетраедра в молекулі  $\text{CH}_4$ , зображені на схемі (2.3). Кут між осями гібридованих орбіталей становить  $109^\circ 28'$ . Це пояснюється тим, що за цього кута орбіталі знаходяться максимально віддалено одна від одної через взаємне електростатичне відштовхування.

Стан  $sp^3$ -гібридизації називається *першим валентним станом*. Він характерний для атомів карбону в насичених вуглеводнях, наприклад:

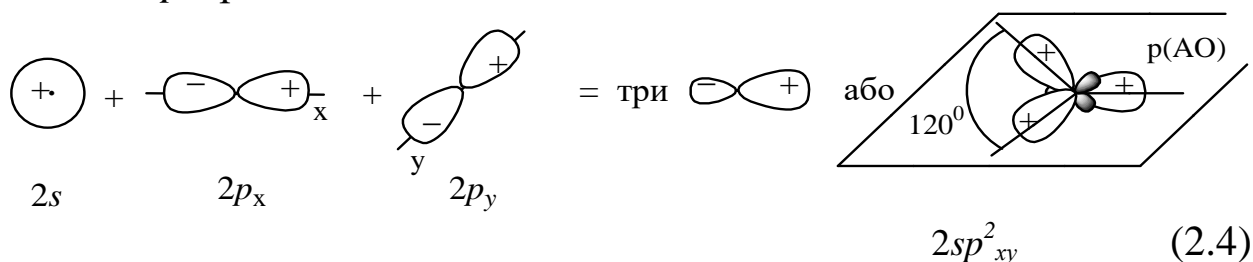


Таке поняття про гібридні орбіталі задовільно пояснює хімічні й фізичні властивості гідрогенкарбонів молекул органічних сполук.

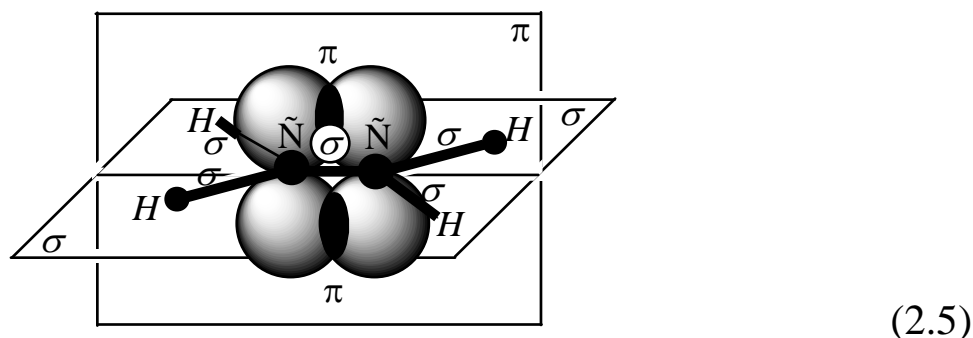
Поєднуючи  $s$ - і  $p$ -орбіталі в різних комбінаціях, одержуємо набір гібридних орбіталей, енергетично-конформаційні властивості яких менш вигідні, ніж чистих  $p$ -орбіталей, але помітно кращі, ніж  $s$ -орбіталі. Необхідно пам'ятати, що гібридні орбіталі мають вищу енергію, ніж  $s$ - і  $p$ -орбіталі, але за рахунок ефективнішого перекривання з іншими орбітальями гібридні утворюють міцніші зв'язки.

Отже, енергія, необхідна для переміщення електронів із чистої АО на гібридні, з надлишком компенсується енергією утворення міцніших зв'язків (загальна енергія при цьому зменшується).

2.  $sp^2$ -гібридизація утворюється за рахунок сполучення однієї  $s$ - і двох  $p$ -орбіталей.

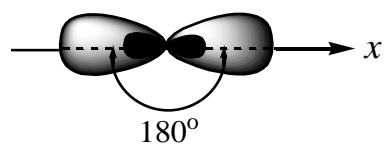
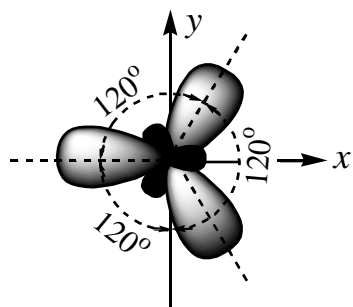


Таким чином проходить утворення хімічного зв'язку в молекулі етилену, яке зображено на схемі (2.5).

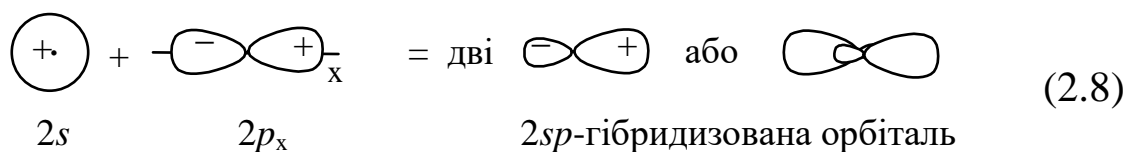


Осі трьох  $sp^2$ -орбіталей, які утворилися при цьому, розміщені в одній площині під кутом  $120^\circ$ . Негібридизована  $p$ -орбіталь атома карбону розміщена перпендикулярно до цієї площини.

Стан  $sp^2$ -гібридизації називається *другим валентним станом* і характерний для сполук з подвійним зв'язком (схема 2.6).

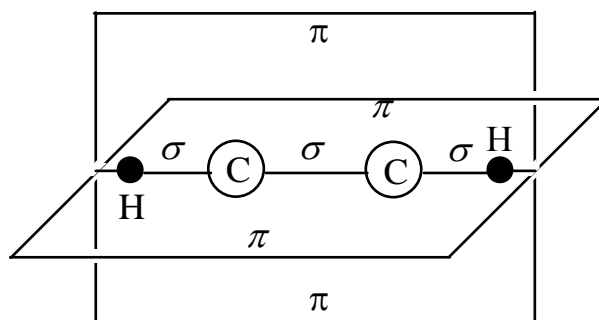


3. У випадку  $sp$ -гібридизації  $sp$ -орбіталі розміщені одна відносно іншої під кутом  $180^\circ$ , а дві негібридизовані  $p$ -орбіталі перпендикулярні одна до одної (схема 2.7–2.8).



Таким чином, проходить утворення хімічного зв'язку в молекулі ацетилену, яке зображено на схемі (2.9).





(2.9)

Такий тип гібридизації називається *третьім валентним станом* і властивий для сполук з потрійним зв'язком –  $C\equiv C$ , наприклад, для етину (ацетилену):  $CH\equiv CH$  та ацетиленідів металів.

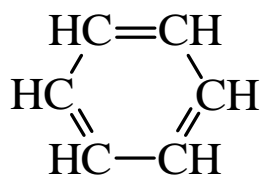
Фізичні характеристики різних видів C-C зв'язків подані в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

## Характеристика основних типів ковалентних зв'язків

Ковалентний зв'язок	Приклад зв'язку в сполуках	Довжина зв'язку, пм	Кут між гібридизованими орбіталями	Енергія зв'язку, кДж/моль
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ $sp^3-sp^3$	$CH_3-CH_3$	154	$109^\circ 28'$	347
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ $sp^2-sp^2$	$CH_2=CH_2$	134	$120^\circ$	598
$-C \equiv C-$ $sp-sp$	$HC\equiv CH$	120	$180^\circ$	812

Особливий вид хімічного зв'язку є в молекулі бензену:

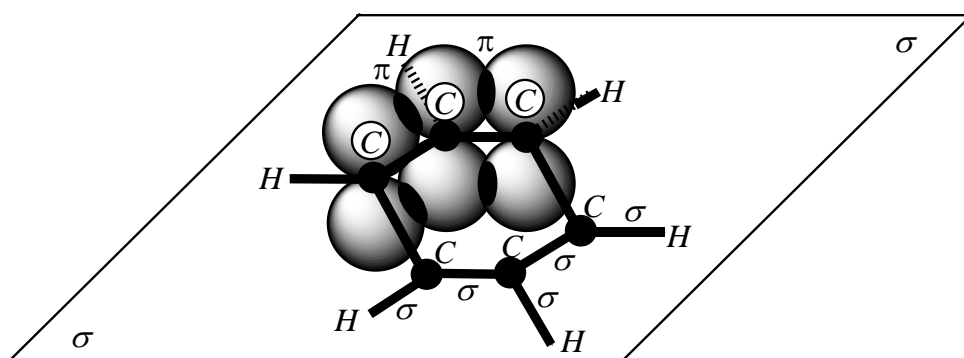


(2.10)

Як і при утворенні етилену та інших розглянутих вище молекул, у яких атоми карбону мають трьох сусідів, у цьому випадку проходить  $sp^2$ -гібридизація. Три гібридні орбіталі утворюють три  $\sigma$ -зв'язки – два з атомами C і один з H, які розташовані в одній площині під кутами  $120^\circ$ . Цим пояснюється плоска будова молекули

$C_6H_6$ , яка має форму правильного шестикутника. Орбіталі негібридизованих  $p$ -електронів у  $C_6H_6$ , так, як і в  $C_2H_4$ , розташовані перпендикулярно до площини молекули. На схемі 2.11 показані поверхні хвильових функцій  $p$ -електронів атомів карбону в молекулі бензену. Як видно, кожна  $p$ -орбіталь перекривається з іншими  $p$ -орбіталами з двох боків. Ми знаємо, що перекривання орбіталей дає можливість електронам бути біля обох атомів. Оскільки в молекулі  $C_6H_6$  всі  $p$ -орбіталі перекриваються одна з одною, кожен  $p$ -електрон у цій молекулі може бути біля будь-якого з атомів карбону.

$\pi$ -Зв'язки в молекулі бензену однаково зв'язують усі атоми карбону. При цьому неможливо сказати, яким атомам належить кожна із пар електронів, що утворюють  $\pi$ -зв'язки в молекулі  $C_6H_6$ . У даній молекулі  $\pi$ -зв'язки є делокалізованими.  $\pi$ -Електрони в молекулі  $C_6H_6$  пересуваються вздовж кільця атомів гідрогену, не зустрічаючи опору, схожого на той, який відбувається в деяких металах при дуже низьких температурах, коли виникає явище надпровідності.



(2.11)

Можливо, рух електронів у молекулі  $C_6H_6$  біля всіх атомів карбону призводить до зменшення їх кінетичної енергії, а отже, до збільшення міцності зв'язку. Це дає пояснення хімічним інертним властивостям бензену, який значно менше реакційно здатний до приєднання, ніж етилен та інші ненасичені вуглеводні.

Делокалізацією електронів пояснюють також властивості похідних бензолу. При заміні одного з атомів гідрогену в молекулі  $C_6H_6$  на будь-яку групу остання збільшує ймовірність потрапляння наступного замісника в одне з можливих положень – *орто*-, *мета*- або *пара*-. Завдяки делокалізації валентних електронів досить стабільними є вільні радикали похідних бензолу.

## 2.2 Електронні ефекти замісників

Оскільки хімічні реакції являють собою процеси, у яких відбувається перерозподіл електронів, напрям реакцій суттєво залежить від розподілу електронної густини в молекулах реагуючих речовин. Як правило, електрони не розподілені рівномірно по всій молекулі. Навіть у формально нейтральних молекулах є місця зі змінною електронною густиною, з підвищеним негативним зарядом та з підвищеним позитивним зарядом. Тобто молекули, а також окремі зв'язки дещо поляризовані. Полярність ковалентного зв'язку буде тим більшою, чим більшою буде різниця в електронегативності атомів, які утворили цей зв'язок.

*Електронегативність* (за Полінгом) – це сила, яка утримує електрони близько до атома цього елемента в молекулі та характеризує прагнення даного атома до приєднання електронів при утворенні хімічного зв'язку. Розробкою концепції електронегативності займалися такі видатні вчені-хіміки, як Л.Полінг, Х.Інгольд, Р.Малікен та ін. У періодичній системі елементів Д.І.Менделєєва електронегативність елементів збільшується знизу догори та зліва направо. Значення електронегативностей елементів наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

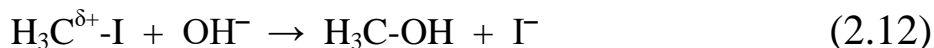
Електронегативність елементів

Елемент	За Полінгом	За Сандерсоном	За Оллредом і Роховим	Елемент	За Полінгом	За Сандерсоном	За Оллредом і Роховим
<b>H</b>	2,2	2,31	2,20	<b>Mg</b>	1,31	1,42	1,23
<b>Li</b>	0,98	0,86	0,97	<b>P</b>	2,19	2,16	2,06
<b>C</b>	2,55	2,47	2,50	<b>S</b>	2,58	2,66	2,44
<b>N</b>	3,04	2,93	3,07	<b>Cl</b>	3,16	3,28	2,84
<b>O</b>	3,44	3,46	3,50	<b>Br</b>	2,96	2,96	2,74
<b>F</b>	3,98	3,92	4,10	<b>I</b>	2,66	2,50	2,21

Електронегативність елемента не є постійною величиною для його атомів у різних молекулах, а залежить від стану гібридизації. Позитивно заряджений атом з більшою силою утримує електрони, ніж нейтральний атом. Залежно від вкладу  $s$  і  $p$ -орбіталей у гібридизований стан змінюється здатність утримувати електрони. Збільшення вкладу  $s$ -орбіталей, як орбіталей з більш низькою енергією, приводить до зростання енергії утримання електронів.

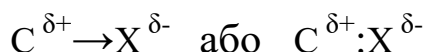
Так, у метані (вклад  $s$ -орбіталі – 25 %) атоми гідрогену мало-реакційноздатні, електронегативність карбону й гідрогену приблизно однакова. В етилені ( $sp^2$ -гібридизація, вклад  $s$ -орбіталі – 33 %) атоми гідрогену більш рухливі, тобто електронегативність карбону вища, ніж у гідрогену. В ацетилені атоми гідрогену можна вважати кислотними, адже ацетилен утворює солеподібні карбіди типу  $CaC_2$ ; електронегативність карбону стає близькою до електронегативності хлору.

Електронегативності карбону і йоду доволі близькі, тому введення певних замісників може змінити характер заміщення електронної густини на протилежний. Так, для йодметану ( $CH_3I$ ) більш електронегативним є атом йоду й на атомі карбону буде деякий позитивний заряд. Для йодтрифлуорметану ( $CF_3I$ ) ситуація протилежна й уже на атомі йоду є деякий позитивний заряд. Це приводить до того, що ці сполуки по-різному реагують з нуклеофілами:



### 2.2.1 Індукційний ефект

Якщо в органічній речовині з атомом карбону з'єднаний більш електронегативний замісник ( $X$ ), то відбувається перерозподіл електронної густини в молекулі (поляризація зв'язків) таким чином, що замісник  $X$  набуває негативного заряду, а зв'язаний з ним атом карбону – позитивного:

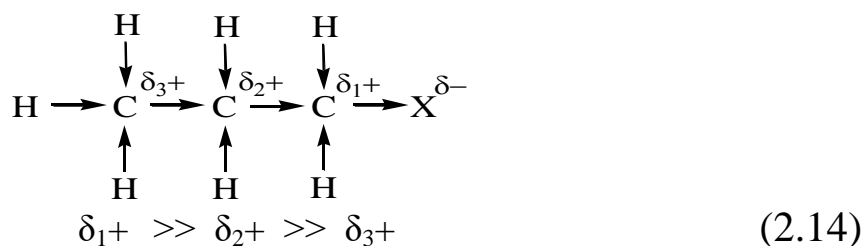


Позначення  $\delta^+$  і  $\delta^-$  показують частковий (ефективний) заряд і напрям поляризації. Така асиметрія розподілу електронної густини в молекулі характеризується дипольним моментом. У випадку замісника  $X$ , який викликає (індукує) позитивний заряд на атомі карбону, говорять, що він проявляє негативний індукційний ефект

(-I-ефект), тобто передача заряду протікає за рахунок електростатичної індукції.

Індукційний ефект позначають стрілкою на  $\sigma$ -зв'язку з показом напрямку дії, його сила визначається величиною електронегативності замісника. До молекул із негативним індукційним ефектом належать, наприклад, молекули  $C \rightarrow F_4$ ,  $CH_3 \rightarrow Cl$ .

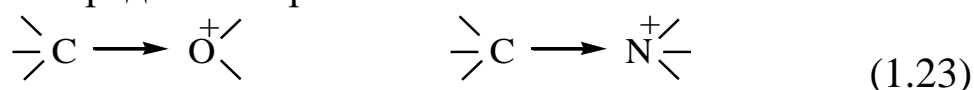
Утворений диполь індукує виникнення позитивних зарядів на наступних атомах карбону, але вплив його швидко згасає по ланцюгу одинарних зв'язків і через 2–3 атоми практично не проявляється:



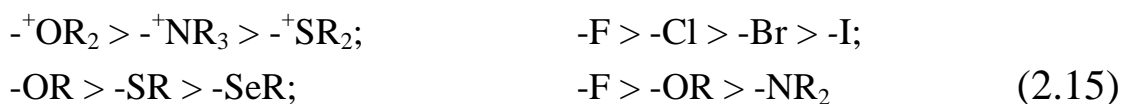
Якщо з атомом карбону з'єднаний замісник Y, що має меншу електронегативність, ніж карбон, то дія на молекулу буде протилежною. У цьому разі говорять про позитивний індукційний ефект замісника Y (+I-ефект):  $Y^{\delta+} \rightarrow C^{\delta-}$  або  $C^{\delta-} Y^{\delta+}$

Таким чином, знак індукційного ефекту визначається знаком заряду, який набуває замісник.

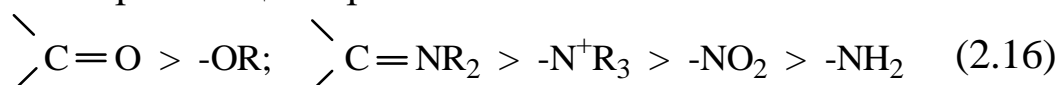
До замісників, які проявляють -I-ефект, відносять елементи більш електронегативні, ніж карбон (Hal, N, O) (табл. 2.2) або групи атомів з надлишковим позитивним зарядом на атомі (амоній іон), які з'єднані безпосередньо з карбоном:



За здатністю виявляти -I-ефект замісники можна розташувати в такі ряди:

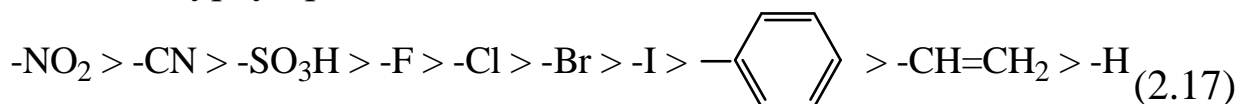


Для одного й того ж елемента -I-ефект збільшується зі зростанням його електронегативності, що пов'язано з наявністю поряд з ним інших електроноакцепторних замісників:

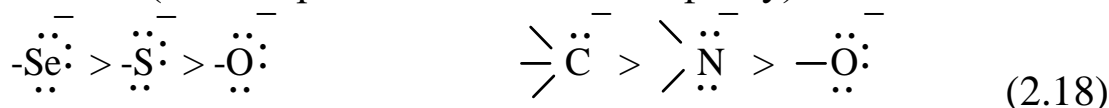


Усі без винятку ненасичені замісники виявляють -I-ефект, сила якого зменшується зі зменшенням ненасиченості від ацетиленового до етиленового радикалу.

Як підсумок, можна побудувати ряд, у якому буде зменшуватись -I-ефект замісників, що найчастіше зустрічаються при вивченні курсу органічної хімії.



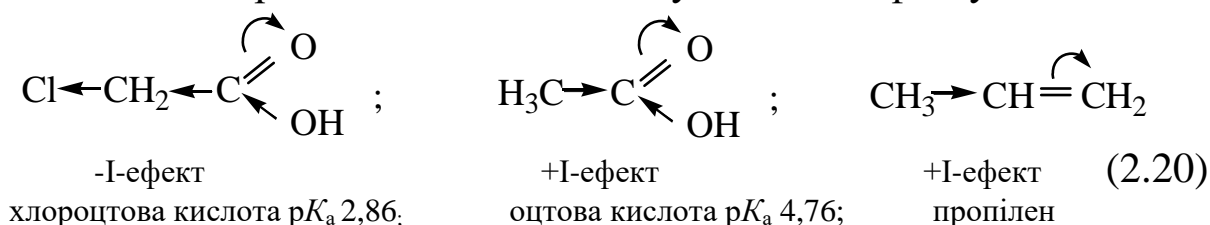
До замісників, що проявляють +I-ефект, відносять елементи, які менш електронегативні, ніж карбон: це, у першу чергу, водень (табл. 2.2.); лужні метали; групи атомів з повним негативним зарядом на атомі, сполученому безпосередньо з карбоном. Причому +I-ефект тим більший, чим лівіше і нижче стоять елементи в періодичній таблиці (тобто протилежно щодо -I-ефекту).



Для алкільних угруповань електронодонорні властивості залежать від їхньої структури:



Класичні приклади виявлення індукційного ефекту:

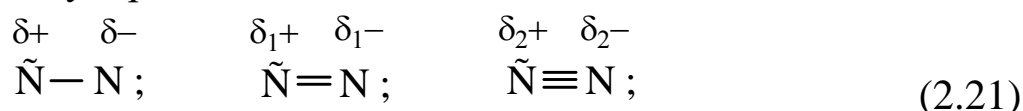


Відомо, що хлороцтова кислота сильніша за оцтову приблизно на 2 порядки, що пов'язано з проявом атомом хлору -I-ефекту. У результаті такого перерозподілу електронної густини відбувається послаблення зв'язку О-Н і з'являється можливість легшої дисоціації протона. Сила дихлороцтової і трихлороцтової кислоти зростає ще більше ( $pK_a$  відповідно 1,29 і 0,65).

### 2.2.2 Мезомерний ефект

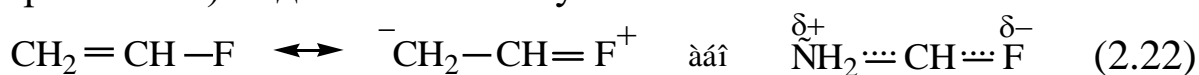
Електронне зміщення за участю кратних зв'язків називається *мезомерним ефектом* ( $\pm M$ -ефектом). Існують й інші позначення даного ефекту: ( $\pm C$ ) – ефект спряження, ( $\pm R$ ) – резонансний ефект.

Яскравіше електронні зміщення (поляризація) відбуваються в разі наявності замісника з неподіленою вільною парою  $p$ -електронів,  $\pi$ -електронами або вакантною  $p$ -орбіталлю близько подвійного або потрійного зв'язків унаслідок збільшення рухливості їх електронів. Тому в ряді:



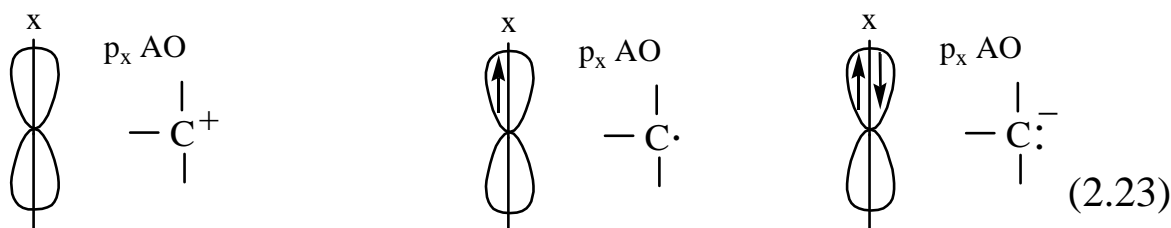
величина зарядів змінюється таким чином:  $\delta_2 > \delta_1 > \delta$ .

Розглянемо це на прикладі флуорвінілу  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{F}$ . За виконання принципу компланарності (паралельність осей відповідних орбіталей) одна з  $2p$ -орбіталей флуору може латеральним (боковим) шляхом перекриватися (взаємодіяти) з  $\pi$ -електронними хмарами ( $p$ -орбітальями) подвійного зв'язку:



Унаслідок такої взаємодії виникає спряження між електронами  $\pi$ -зв'язку й  $p$ -електронами флуору (так зване  $\pi$ - $p$ -спряження). При цьому зв'язок  $\text{C}-\text{F}$  набуває риси слабого подвійного. Обидві резонансні структури зображують лише один реальний стан молекули.

Таке зміщення електронної густини вільної пари  $p$ -електронів атома флуору до  $p$ -орбіталей подвійного зв'язку (перекриття електронних хмар) можна пояснити донорними властивостями  $p$ -орбіталей флуору, на кожній з яких перебуває пара електронів. Нижче наведено ряд  $p$ -орбіталей атома карбону, що демонструє зміну їх донорно-акцепторних властивостей залежно від ступеня заповнення:



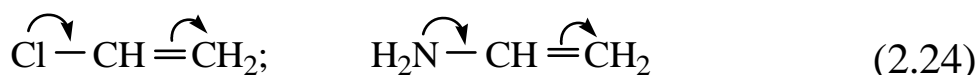
Крім того, атом флуору, що набув октет електронів, не може проявляти електроноакцепторні властивості тому, що всі його орбіталі заповнені й будь-який подальший перехід електронів до нього

суперечить принципу заборони Паулі (розд. 1). Тому електронний заряд зміщується від атома флуору на подвійний зв'язок і далі на кінцевий (лівий) атом карбону тією мірою, якою він втрачається флуором.

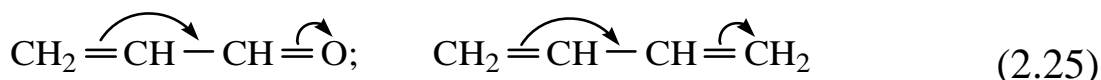
Поляризація, що має місце в молекулі вінілфлуориду, докорінно відрізняється від тієї, що могла б здійснюватися за індукційним ефектом. У випадку дії індукційного ефекту не спостерігаються зміни в перекриванні електронних оболонок та їх зсуву до сусіднього  $\sigma$ -зв'язку, а помічається лише зміна величини полярності  $\sigma$ - або  $\pi$ -зв'язку.

Мезомерний ефект позначають зігнутою стрілкою  $\curvearrowright$  або  $\curvearrowleft$ , початок якої показує, які електрони ( $\sigma$ ,  $\pi$ ) зміщуються, а кінець стрілки – зв'язки або атоми, до яких проходить зміщення. Залежно від цього існують різні види спряження:

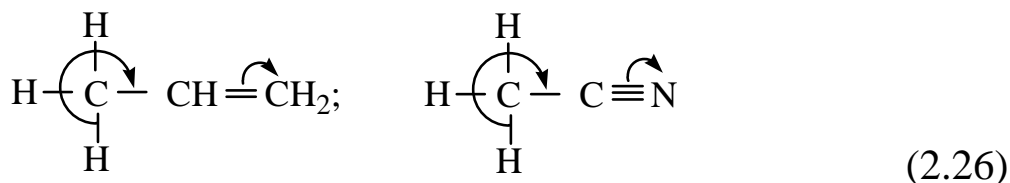
р- $\pi$ -спряження



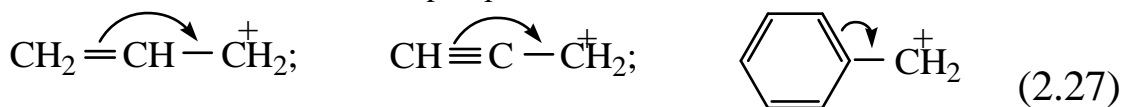
$\pi$ - $\pi$ -спряження



$\sigma$ - $\pi$ -спряження

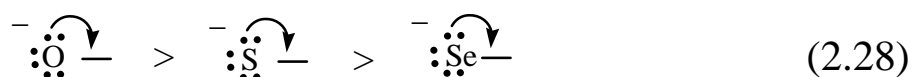


$\pi$ -р-спряження



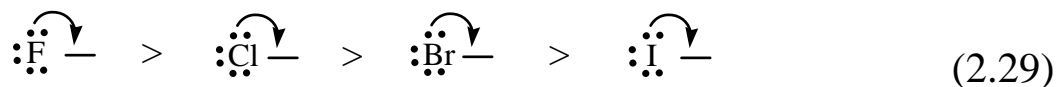
Мезомерний ефект замісника вважають позитивним (+M), якщо за рахунок спряження на скелеті атомів карбону збільшується електронна густина, ефект вважають негативним (-M), якщо на скелеті зменшується електронна густина. Сила  $\pm M$ -ефекту залежить, головним чином, від електронної будови замісника.

Серед замісників, які проявляють +M-ефект найсильнішими донорами електронів є аніони. У межах однієї групи елементів +M-ефект їх аніонів зменшується зі збільшенням заряду ядра атома:





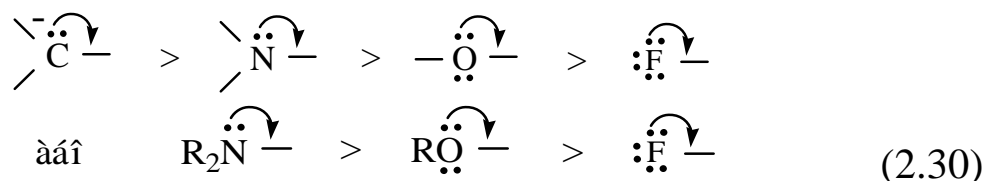
Для нейтральних атомів +М-ефект змінюється в такій самій послідовності, однак величина цього ефекту значно менша, ніж у відповідних аніонів:



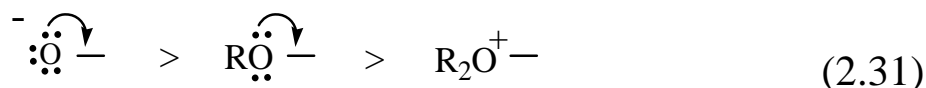
Зазначена закономірність у зміні +М-ефекту зумовлена такими причинами:

- Чим більший номер періоду, у якому перебуває елемент, тим більший розмір мають його зовнішні *p*-орбіталі й тим меншими будуть їх рухливість і можливість спряження з *p*-орбіталами атома карбону.
- Зі збільшенням розміру орбіталі зменшується середня густина електронного заряду в ній, а значить, і електронодонорні властивості орбіталі.

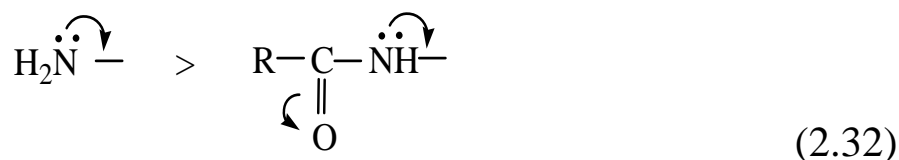
У межах періоду +М-ефект також зростає зі зменшенням заряду ядра атома (з неподіленою парою електронів):



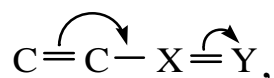
Крім того, здатність замісника проявляти +М-ефект зростає зі зменшенням електронегативності атомів:



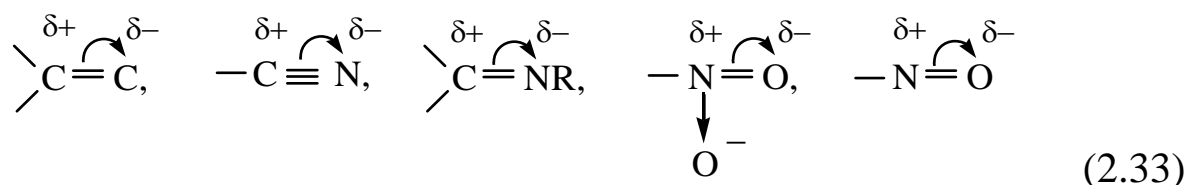
Нарешті, значення +М-ефекту буде зменшуватись у випадку наявності сильної електроноакцепторної групи близько атома з неподіленою парою електронів:



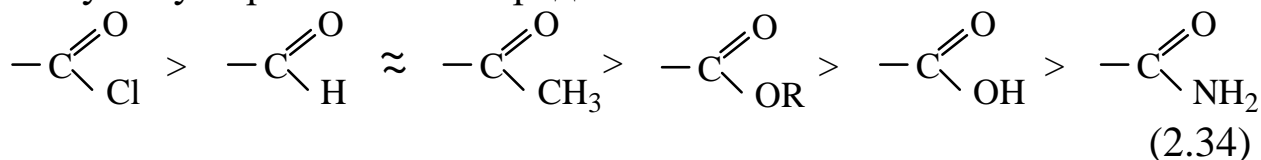
До замісників (акцепторів), які проявляють -М-ефект, належать ті, які мають вакантну низькорозташовану орбіталь (катион  $\text{C}^+$ ) або подвійний зв'язок  $\text{C}=\text{Y}$ . Найчастіше -М-ефект проявляється в сполуках типу



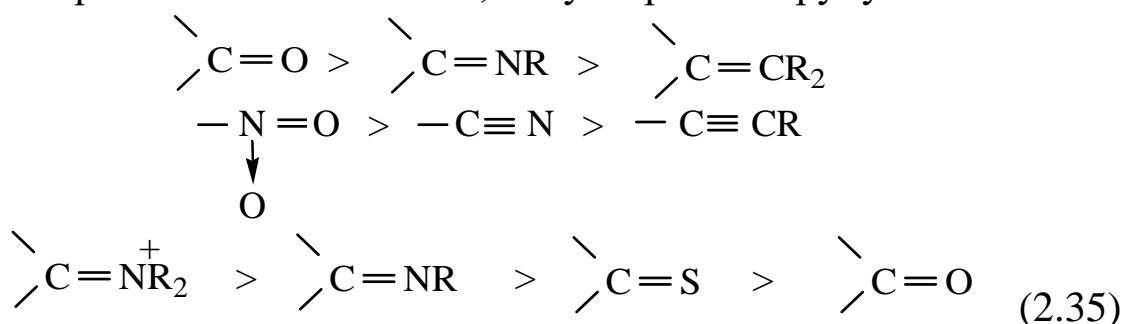
де група  $\text{C}=\text{Y}$  має таку природу



Карбонільна група C=O досить часто зустрічається у вигляді похідних карбоксильної групи, які за зменшенням -М-ефекту можуть бути розташовані в ряд:



-М-ефект збільшується зі збільшенням різниці між величинами електронегативності атомів, які утворюють групу C=Y:



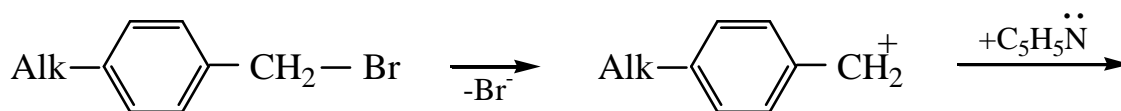
Крім того, -М-ефект існує в системах типу C=C-Y, де Y-замісник акцепторного типу, наприклад -CF<sub>3</sub>, -CCl<sub>3</sub>.

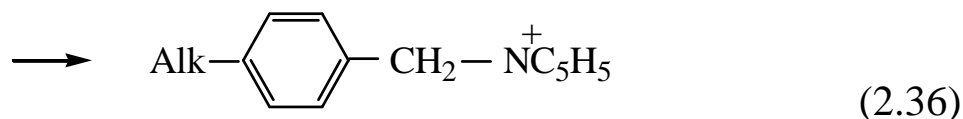
Вважається, що вплив мезомерного ефекту проявляється значно сильніше, ніж індукційний ефект. По ланцюгу сполуки він також згасає, але по ланцюгу подвійних зв'язків набагато повільніше.

### 2.2.3 Ефект надспряження

У разі розташування метильної групи поряд з атомом карбону, який перебуває в  $sp^2$ - або  $sp$ -гібридному стані, тобто близько ненасиченого зв'язку або фрагмента молекули з вакантною  $p$ -орбіталлю, існує особлива природа ефекту спряження – надспряження (гіперкон'югація), який ще називають ефектом Наттана–Бейкера.

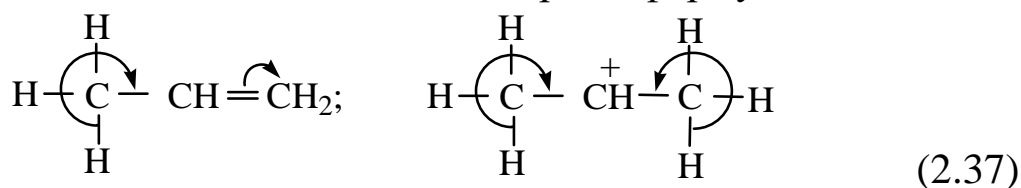
Зокрема, установлено, що під час взаємодії  $n$ -алкілбензилбромідів з піридином алкільні групи збільшують швидкість реакції в такому порядку: -CH<sub>3</sub> >> -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> > -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Цей ряд є зворотним щодо індукційної дії алкільних замісників.





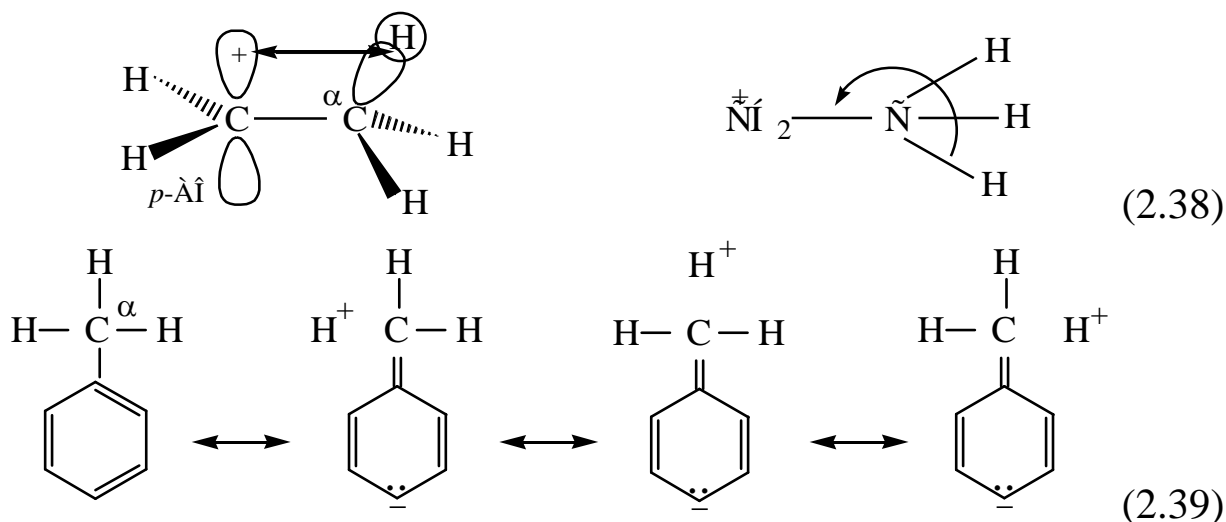
Згідно з І-ефектом, вплив *трет*-бутильної групи  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  на стабільність проміжного алкілбензильного карбокатиона повинен бути найбільшим, і це відповідало би прискореній швидкості реакції. У дійсності максимальна швидкість процесу спостерігається для метилу, а найменша – для *трет*-бутилу, тобто навпаки. Така залежність, для якої не підтверджується активність алкілів згідно з їх індукційною дією, характерна для багатьох реакцій – гідрування алкілпохідних етилену, гідролізу галогенопохідних дифенілметану, дисоціації *n*-алкілбензойних кислот.

Методом молекулярних орбіталей показано, що стабільність проміжного карбокатиона зумовлена безпосереднім перекриванням (спряженням) електронних хмар  $\sigma_{\text{C-H}}$ -зв'язків алкілу з  $\pi$ -зв'язками або з вакантними *p*-орбітальями (Уеланд і Маллікен). Така взаємодія молекулярних орбіталей пояснюється  $\sigma$ - $\pi$ - або  $\sigma$ -*p*-спряженням і може бути показана за допомогою мезомерних формул:



1-пропен  $\sigma$ - $\pi$   $\leftarrow$  Тип спряження  $\rightarrow$   $\sigma$ -*p* карбокатион ізопропілу

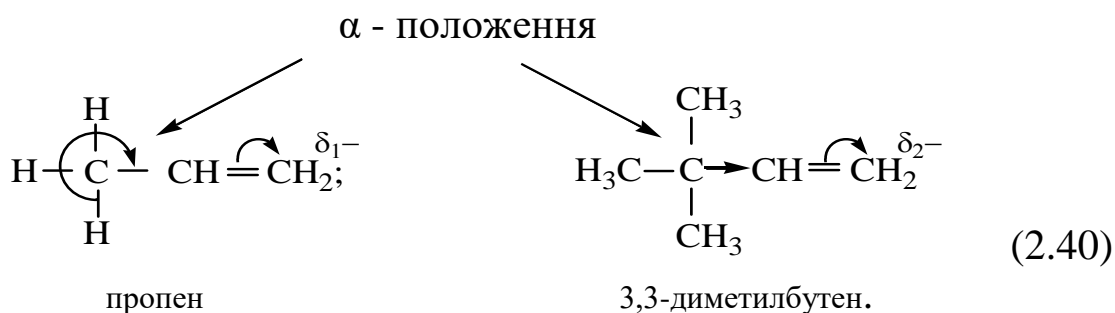
Ефект гіперкон'югації позначається також за допомогою орбітальних зображень карбокатиона етилу ( $\sigma$ -*p*-спряження) (2.37) і граничних структур толуену ( $\sigma$ - $\pi$ -спряження) (1.47):



Наведені мезомерні, орбітальні та граничні структури ілюструють той факт, що атоми гідрогену  $\text{C-H}$ -зв'язків в  $\alpha$ -положенні до

ненасиченого зв'язку або до атома з позитивним зарядом рухливіші й проявляють певною мірою властивості протона. Так, для 1-бутену атоми гідрогену в  $\alpha$ -положенні проявляють “кислотний” характер, більш здатні до відриву  $H^+$ , ніж атоми гідрогену метильної групи в  $\beta$ -положенні.

Крім того, гіперкон'югація пояснює, чому ізопропільний карбокатион стабільніший від карбокатиона *трет*-бутилу, якому ефект гіперкон'югації не властивий. З наведеного стає зрозумілим, чому для пропену заряд  $\delta_1^-$  більший порівняно з аналогічним  $\delta_2^-$  у 3,3-диметилбутені ( $\delta_1^- > \delta_2^-$ , але  $+I(CH_3^-) < +I(CH_3)_3C^-$ ).



### 2.3 Конформаційна ізомерія органічних сполук

Різне просторове розміщення атомів у молекулах органічних сполук, які ідентичні за числом, природою і порядком сполучення атомів у молекулі, але різні за властивостями, становить суть явища стереоізомерії.

Багато органічних сполук легко піддаються ізомерним перетворенням, тобто переходять у сполуки іншої будови без зміни свого якісного й кількісного складу (без зміни брутто-формули). Для цього деколи достатньо нагрівати або діяти слабкими каталізаторами, якими можуть бути розчинники та стінки посуду. Нерідко потрібні більш жорсткі взаємодії – застосування концентрованих сильних кислот або основ. Широковідомі ізомерні перетворення, які проходять у циклічних перехідних станах.

Традиційно розрізняють структурну ізомерію і стереоізомерію. Стереоізомерія зумовлена такими причинами:

- строгою спрямованістю зв'язків у просторі, що визначає первинний каркас молекули, форма якого може змінюватися тільки у визначених межах. Розміщення атомів у цьому каркасі відносно визначених поверхонь, які проходять через вибрані зв'язки, називають конфігурацією молекули;

- наявністю або відсутністю в молекулі визначених елементів симетрії, що зв'язано з направленістю і формою МО;
- можливістю обертання навколо зв'язку, що з'єднує два сусідні атоми, тобто можливістю зміни валентних кутів.

Просторове розміщення ковалентних зв'язків атома залежить перш за все від кількості зв'язуючих і неподілених електронних пар на валентних орбіталях. Електронні пари на валентних орбіталях намагаються розміститися на максимальній відстані одна від одної, що пояснюється їх відштовхуванням. Звідси форма молекул визначається найбільш ймовірним розміщенням зв'язуючих і неподілених пар електронів у просторі.

Довжини зв'язку й валентні кути змінюються в органічних сполуках незначно, їх середні значення наведені в табл. 2.3 і 2.4.

Таблиця 2.3

Нормальні довжини зв'язків

Зв'язок	Довжина зв'язку, пм	Зв'язок	Довжина зв'язку, пм
C-H (алкани)	109	C-Br (бромалкани)	194
C-C (алкани)	154	C-I (йодалкани)	214
C-N (аміни)	147	C=C (алкени)	135
N-H (аміни)	101	C=N (оксими)	129
C-O (спирти)	143	C=O (кетони)	120
O-H (спирти)	96	C≡C (алкіни)	120
C-F (флуоралкани)	135	C≡N (нітрили)	116
C-Cl (хлоралкани)	177	C=C (бензен)	139

Таблиця 2.4

Нормальні валентні кути

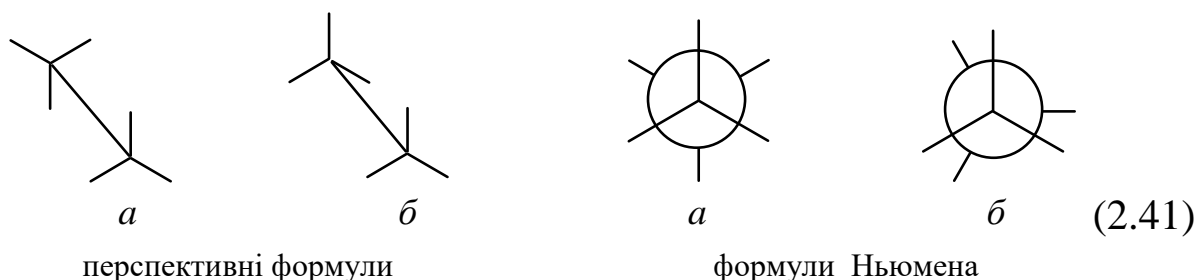
Зв'язок	Сполука	Валентний кут, град.	Зв'язок	Сполука	Валентний кут, град.
C-C-C	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	109°31'	H-C=C	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	122
H-C-H	CH <sub>2</sub> O	120	O-C=O	HCOOCH <sub>3</sub>	123
H-C=O	CH <sub>2</sub> O	120	C-O-C	HCOOCH <sub>3</sub>	112
C-O-H	CH <sub>3</sub> OH	105	C-C=O	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	129
O-C=O	HCOOH	122	C-N-H	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	107

Cl-C=O	CH <sub>3</sub> COCl	123	C-C-N	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	109
C-C-Cl	CH <sub>3</sub> COCl	105	C≡C-H	HC≡CH	180
H-C-H	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	116	C=C-H	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	120

Значні відхилення у величинах енергій зв'язку рідкісні, оскільки енергії стиснення і розтягування зв'язків достатньо високі. Тоді як зміни валентних кутів до 10° не вимагають значних затрат енергії, тому валентні кути можуть як зменшуватися, так і збільшуватися. Відхилення від нормального валентного кута буде приводити до збільшення реакційної здатності таких молекул.

*Стереохімічна (просторова) ізомерія*, зумовлена просторовим розташуванням атомів у молекулі, підрозділяється на конформаційну (поворотну), геометричну й оптичну.

*Конформаційна (поворотна) ізомерія* – це визначена конфігурація молекули в просторі, що виникає в результаті обертання замісників навколо  $\sigma$ -зв'язку (C-C). Конформаційна ізомерія зумовлена наявністю бар'єрів обертання навколо простих зв'язків, навіть за відсутності просторових затруднень. Це – стереоізомерні структури, які знаходяться в динамічній рівновазі і відрізняються між собою стабільністю. Більш стабільні конфігурації, у яких молекули знаходяться більшу частину часу, називаються конформерами, або поворотними ізомерами. Конформери, у яких міжатомне відштовхування мінімальне, найбільш стабільні. Для зображення обертання навколо простих зв'язків використовують перспективні зображення формул і проекції М. Ньюмена (1955 р.). Проекції Ньюмена отримують, розглядаючи, наприклад, етан з торця (з фронту) по осі C-C. При цьому перший атом карбону перетворюється в крапку, другий – у коло. Таким чином можна представити дві крайні форми. Конформер *a* називається загальмованою формою, а конформер *б* – затіненою:

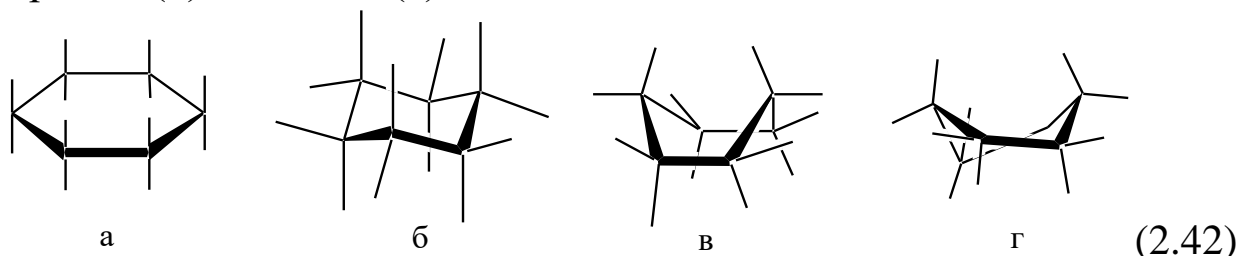


С. Пітцер 1936 року показав, що загальмована форма на 12,6 кДж/моль більш вигідна, ніж затінена. Це пояснюється посилю-

ючим ефектом взаємного відштовхування ядер гідрогену між собою в конформері б. За кімнатної температури більшість молекул з відкритим ланцюгом зв'язків має достатній запас енергії для швидкого взаємного перетворення конформерів, які знаходяться в рівновазі один з одним.

Карбон, який зв'язаний із замісником подвійним зв'язком, може утворювати три конформери. Оскільки атоми гідрогену й галогенів володіють циліндричною симетрією, то такі замісники не викликають виникнення конформерів. Це ж характерно й стосовно ацетиленових і нітрильних груп.

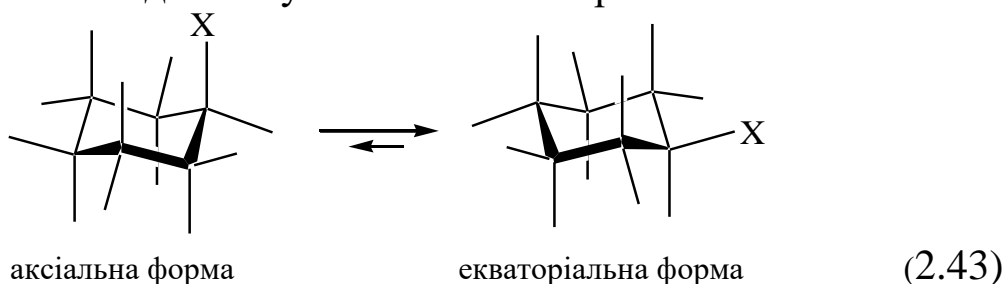
Утворення конформерів чітко проявляється у випадку циклоалканів. Наприклад, циклогексан міг би існувати у формі правильного шестикутника, для якого валентні кути С-С-С повинні скласти  $120^\circ$ , а відхилення від нормального кута становити  $10,5^\circ$  (таке відхилення називають кутовим напруженням). Крім того, для такої плоскої молекули всі атоми гідрогену мають знаходитися в енергетично невигідному затіненому положенні (а). Під час розгляду дійсної структури циклогексану виявилось, що молекула може існувати у вигляді двох різних конформацій, які називають конформацією “крісла” (б) і “ванни” (в).



Перехід від плоскої молекули а до конформера б дає вииграш в енергії близько 48 кДж/моль. Рівноважна суміш конформацій б і в містить 99 % конформації крісла-б. Більш низьку стабільність конформації ванни-в, порівняно з формою крісла-б, відносять за рахунок взаємного відштовхування атомів гідрогену ванни в (розрахункова віддаль між ними 183 пм). Крім того, вісім гідрогенів, які розташовані по краях ванни, затінені. У дійсності для зменшення взаємного відштовхування гідрогенів циклогексан у формі ванни набуває форми вигнутої ванни (г).

У формі крісла циклогексан має два різних види атомів гідрогену – шість з них, які розміщені майже в площині молекули, називають екваторіальними, а шість інших – аксіальними. Уразі введен-

ня в молекулу об'ємних замісників, вони намагаються зайняти положення з меншим відштовхуванням – екваторіальне.

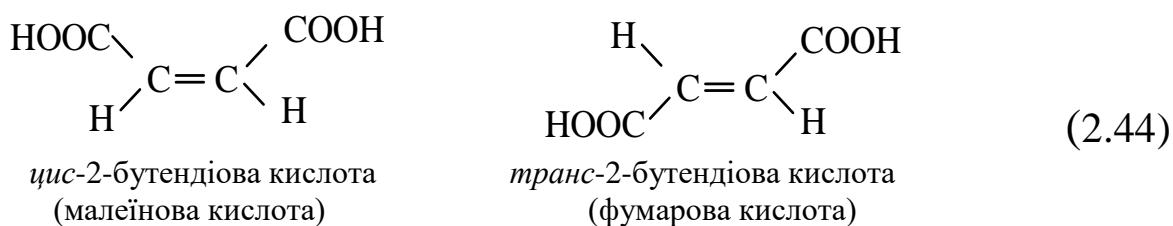


Перехід замісників може відбуватися й у зворотному напрямку, при цьому один кінець крісла піднімається, а інший опускається. Такий процес має назву *інверсії циклу*.

## 2.4 Геометрична ізомерія органічних сполук

Геометрична ізомерія (*цис*-, *транс*-ізомерія або *Z,E*-ізомерія) проявляється в сполуках з подвійними зв'язками внаслідок неможливості вільного обертання замісників навколо них. Якщо площину, у якій перебуває одна група  $\text{CH}_2$  етилену, повернути на  $90^\circ$  навколо осі  $\sigma$ -зв'язку карбон-карбон,  $\pi$ -зв'язок руйнується. Дві  $p$ -орбіталі, які при цьому утворюються, лежать під прямим кутом одна до одної й перекривання їх стає неможливим.

Приклад геометричної ізомерії – малеїнова й фумарова кислоти:



Ці речовини суттєво відрізняються за фізичними і хімічними властивостями (т.топл. першої  $130^\circ\text{C}$ , другої –  $270^\circ\text{C}$ ; малеїнова легко утворює ангідрид, фумарова тільки за  $275^\circ\text{C}$  втрачає воду й утворює малеїновий ангідрид).

Геометрична ізомерія виникає також у циклічних сполук за наявності двох замісників.



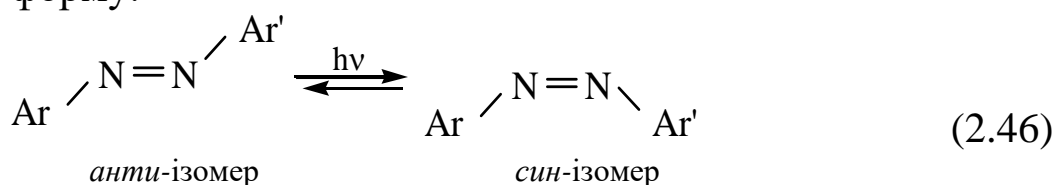


*цис*-1,3-диметилциклобутан

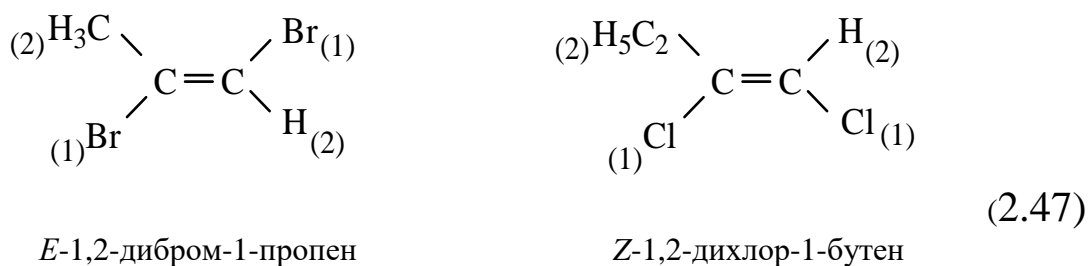
*транс*-1,3-диметилциклобутан

Утворення кільця надає молекулі жорсткості, оскільки обертання навколо кільцевих С-С-зв'язків виключене. У результаті цього *цис*- і *транс*-ізомери не можуть перетворюватися один в інший без розриву однієї або більшої кількості зв'язків.

Геометрична ізомерія можлива й для інших кратних зв'язків. Так, вона часто зустрічається для несиметричних оксимів, гідразонів й азосполук. Енергетичний бар'єр перетворення ізомерів у цьому випадку дещо нижчий. Але й тут ізомери можна виділити окремо. Наприклад, азобарвники перебувають лише у формі стабільного *анти*-ізомера, але під час фотоопромінення переходять у нестабільну *син*-форму.



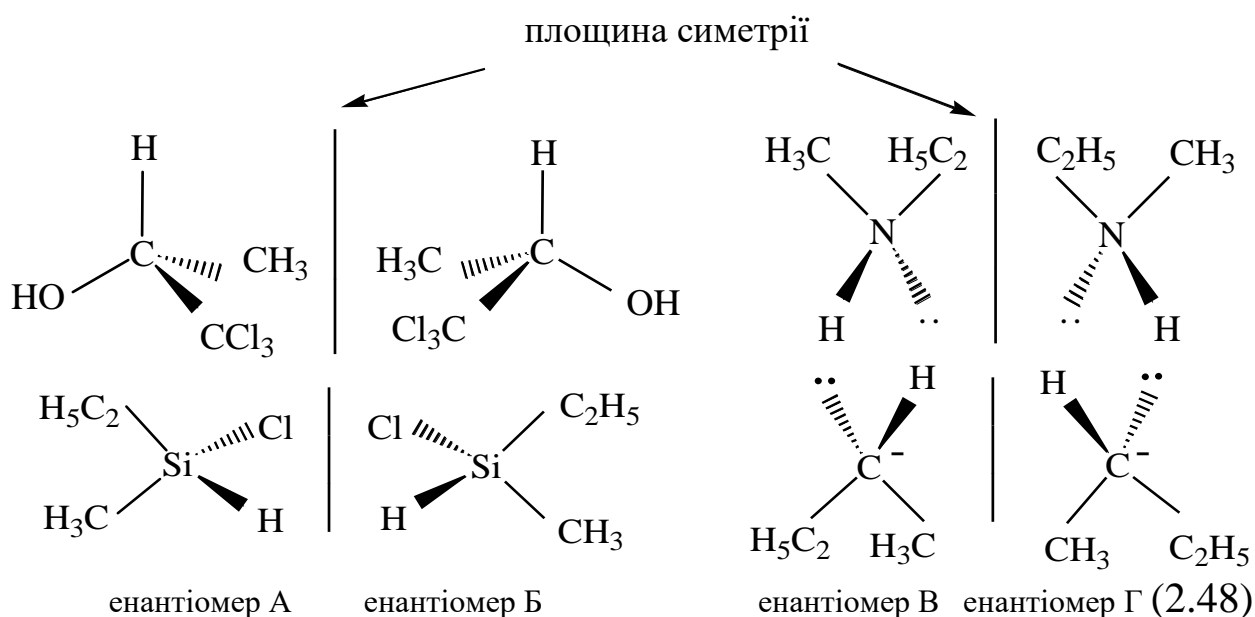
Терміни *цис*- і *транс*- зручні в разі наявності двох однакових замісників за подвійного зв'язку. У випадку, коли кількість замісників більше, ніж два за правилами IUPAC застосовують *Z,E*-номенклатуру. При цьому враховують розташування двох старших замісників за подвійного зв'язку. Якщо два старші замісники розташовані по різні боки кратного зв'язку, ізомер позначають *E* (від нім. *Entgegen* – напроти). Якщо обидва старші замісники розташовані по один бік кратного зв'язку, ізомер позначають *Z* (від нім. *Zusammen* – разом). Символи *Z* і *E* не слід плутати із *цис*- і *транс*-. Наприклад:



## 2.5 Оптична ізомерія органічних сполук

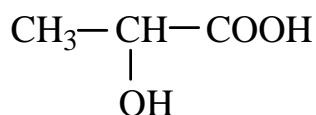
*Оптична ізомерія* (дзеркальна, енантіомерія), як встановлено Вант-Гоффом і Ле Белем, виникає в разі наявності чотирьох різних замісників біля одного атома карбону. Такий атом карбону називається асиметричним, або хіральним (від грець. *хірос* – рука).

Будь-яку органічну сполуку з хіральним атомом карбону можна подати у вигляді двох просторових конфігурацій, які не збігаються при накладанні їх одна на одну. Якщо дві молекули з різною просторовою конфігурацією являють собою дзеркальні зображення, то ці два ізомери називаються енантіомерами (оптичними антиподами, оптичними ізомерами, дзеркальними ізомерами, стереоізомерами).

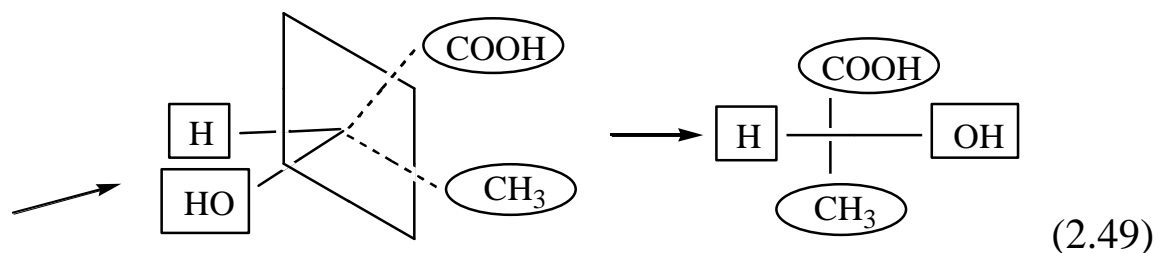


Фізичною константою, за якою, звичайно, розрізняють енантіомери, є їх здатність обертати площину поляризованого світла вліво або вправо. Конфігурації енантіомерів А і Б стабільні, тоді як енантіомери В можуть легко перетворюватися в Г, у результаті чого утворюється суміш, яка не обертає площину поляризованого світла. Оптична активність можлива тільки тоді, коли сполуки мають хіральні атоми (С) і конфігураційно стабільні.

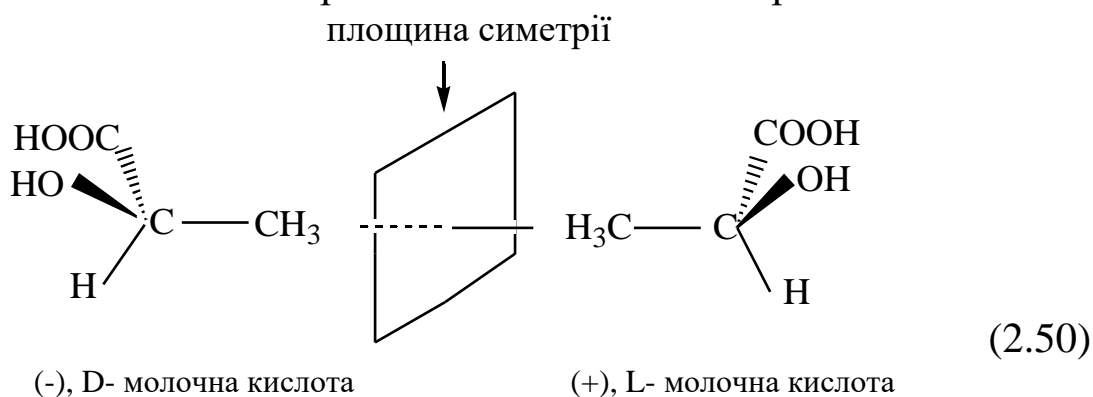
Знаки обертання площини поляризованого світла позначають (+) і (-), іноді *d* (*dextro*) і *l* (*laevus*), що означає відповідно обертання площини поляризованого світла вправо та вліво. Зручно енантіомери на площині зображати проекційними формулами Е. Фішера (1891 р.). Часто при цьому хіральний атом карбону не вказують, наприклад:



2-гідроксипропанова кислота (молочна кислота)



При цьому, залежно від очей спостерігача, замісники  $\text{—COOH}$  і  $\text{—CH}_3$ , що розташовані від нас за площиною креслення, розміщуються вертикально, а замісники  $\text{—H}$  і  $\text{—OH}$ , що звернені в наш бік, — горизонтально. Енантіомери молочної кислоти зображаються:

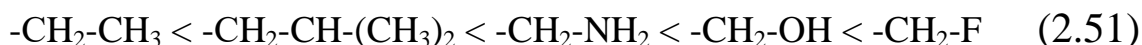


Кожна тетраедрична модель з хіральним атомом карбону може бути представлена дванадцятьма різними проекціями Фішера — залежно від розташування замісників тримірної проекції і площини спостереження. За правилами IUPAC, головну функцію (функціональну групу) поміщають зверху, а головний ланцюг розміщують вертикально.

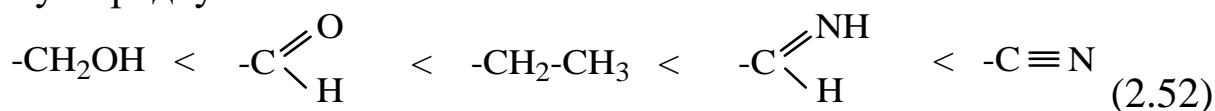
Установити абсолютну конфігурацію енантіомерів хімічними шляхами неможливо. У 1891 році Фішер і Розанов (1906 р.) запропонували використовувати як відносний внутрішній стандарт правообертаючий (+) — гліцериновий альдегід, якому довільно приписали конфігурацію D, а його лівообертаючому антиподу — L. Причому не слід позначення конфігурацій D і L плутати з прописними *d* і *l*, які вказують усього лише на знак обертання площини поляризованого світла, тоді як D і L позначають знаходження HO-групи — (D) справа, а (L) зліва від центру.

1951 року Дж. М. Бійо, Ф. Пірдмен і Дж. Ван-Боммель за допомогою рентгеноструктурного аналізу винних кислот визначили істинне просторове розташування атомів, що дозволило підтвердити правильність вибору D і L — конфігурації гліцеринового альде-

гіду. Крім того, з'явилася можливість установлювати абсолютні конфігурації інших енантіомерів. Сьогодні D і L-позначення збережені тільки для гідроксикислот, амінокислот і вуглеводів. 1956 року Р. Кан, К. Інгольд і В. Прелог запропонували універсальну R,S-систему позначення просторового розташування атомів (замісників), яка ґрунтується на визначенні старшинства замісників близько до хірального центру (правило старшинства). Старшинство атомів зростає в міру зростання атомного номера елемента. Так, наймолодший замісник – водень, потім ідуть -Li, -Be, -B, -C, -N, -O, -F і т. п. У випадку функціональних груп старшинство визначається природою першого атома ( $-\text{SO}_3\text{H} > -\text{OH} > -\text{NH}_2 > \text{CH}_3$ ), а в разі їх рівності – природою другого атома

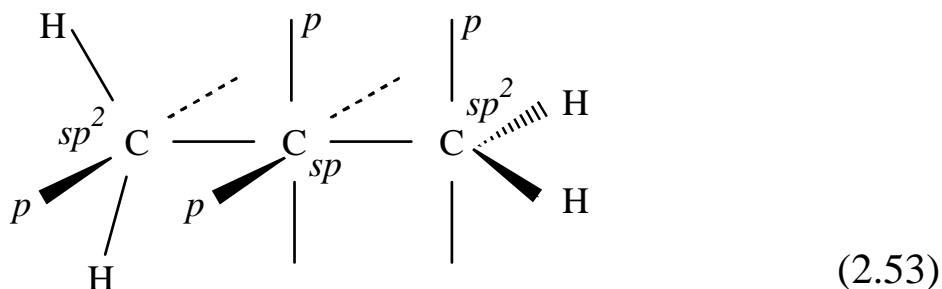


У групах з різними типами зв'язку старшинство зростає в такому порядку:

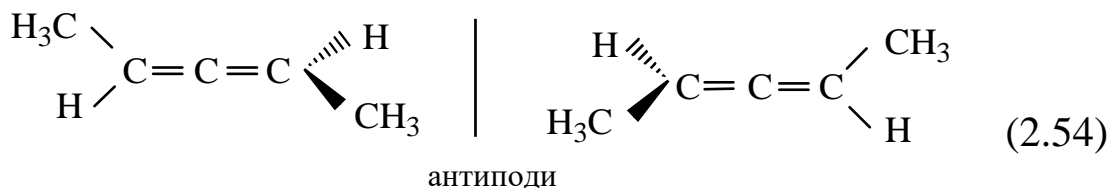


Для застосування R,S-номенклатури молекулу необхідно розташувати в просторі таким чином, щоб очі спостерігача знаходилися на осі хірального центру – молодший замісник (часто зв'язок C–H). Якщо при цьому старшинство трьох замісників, що залишилися, зменшується за годинниковою стрілкою ( $b < c < d$ ), то конфігурація позначається R (rectus – правий), а якщо проти годинникової стрілки ( $d < c < b$ ), то S (sinister – лівий). Коли є декілька хіральних атомів карбону (центрів), необхідно розглядати кожен із них окремо.

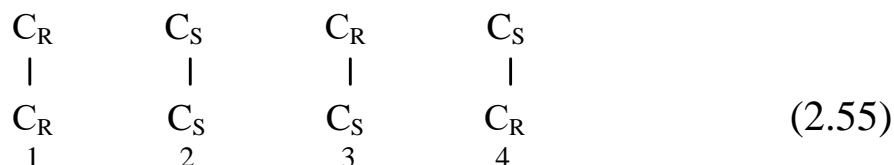
Оптична активність може бути зумовлена не тільки наявністю асиметричного атома карбону, але й молекулярної асиметрії. Аллен  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  найпростіший гідрокарбон, який містить кумульовані подвійні зв'язки. *p*-Орбіталі центрального *sp*-гібридизованого атома карбону, які утворюють  $\pi$ -зв'язки, перпендикулярні одна до одної.



Молекула пропadiєну в разi двох однакових або рiзних замісників близько до рiзних атомів карбону стає хіральною й існує у вигляді двох антиподів. Наприклад, для 2,3-пентадієну  $\text{CH}_3\text{-CH=C=CH-CH}_3$

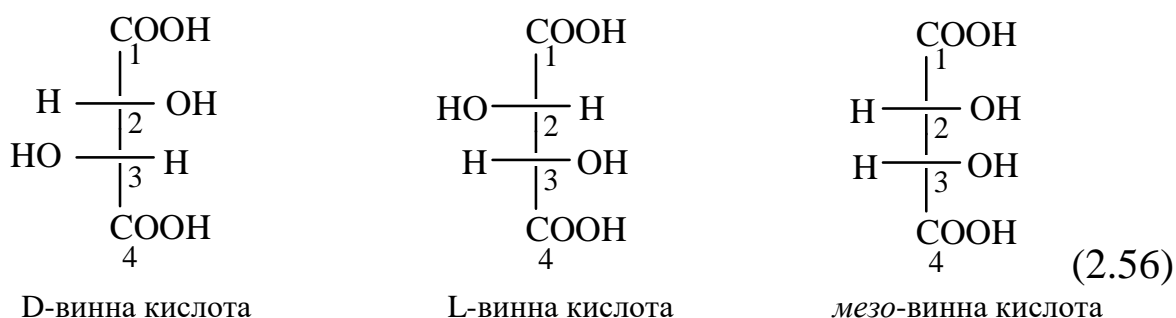


Збільшення розмірів органічних молекул приводить до появи можливості існування багатьох хіральних центрів. Велика кількість природних речовин містять їх від двох до десяти, а молекули білків – сотні. Якщо в молекулі присутні два асиметричні атоми карбону, позначимо їх залежно від абсолютної конфігурації  $\text{C}_\text{R}$  і  $\text{C}_\text{S}$ . Тоді можемо навести чотири їх комбінації:



Сполуки 1 і 2 енантіомери, 3 і 4 однакові. Сполуки 1 і 2 є стереоізомерами сполуки 3, оскільки відрізняються лише конфігурацією хіального центру. Сполуки 1 і 3 (або 2 і 3) є діастереомерами. Тобто стереоізомери, які не є енантіомерами, називають *діастереомерами*. Пару енантіомерів називають D,L-формами, а сполуку 3 – *мезо-формою*, яка оптично неактивна.

Проекції Фішера для винної кислоти ( $\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$ ) мають вигляд:



D-винна кислота (2R, 3R; природна винна кислота) і L-винна кислота (2S, 3S; синтетична винна кислота) є енантіомерами, *мезо-винна кислота* (2R, 3S) – винна кислота, яка не розділяється на стереоізомери, діастереомерна D-L-кислотам. Можливе існування ще

одної винної кислоти – природної виноградної, яка розділяється на стереоізомери, і є сумішшю (рацематом) D- і L-винних кислот.

На відміну від енантіомерів, які проявляють практично однакові властивості за будь-яких умов (окрім оптичних властивостей), діастереомери мають різні властивості (табл. 2.5).

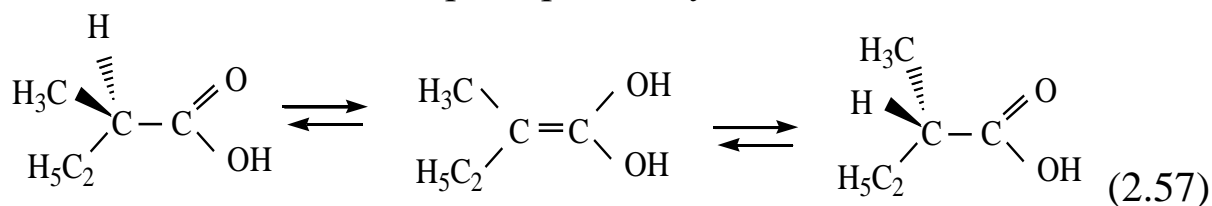
Таблиця 2.5

Фізичні властивості винних кислот

Винна кислота	Питоме обертання у воді, градуси	$t_{\text{топл.}}, ^\circ\text{C}$	Питома вага	Розчинність у воді за $25^\circ\text{C}$ , г/100 г
L (-)	-11,98	170	1,760	147
D (+)	+11,98	170	1,760	147
D,L ( $\pm$ )	0,00	205	1,687	25
мезо-	0,00	140	1,666	120 ( $15^\circ\text{C}$ )

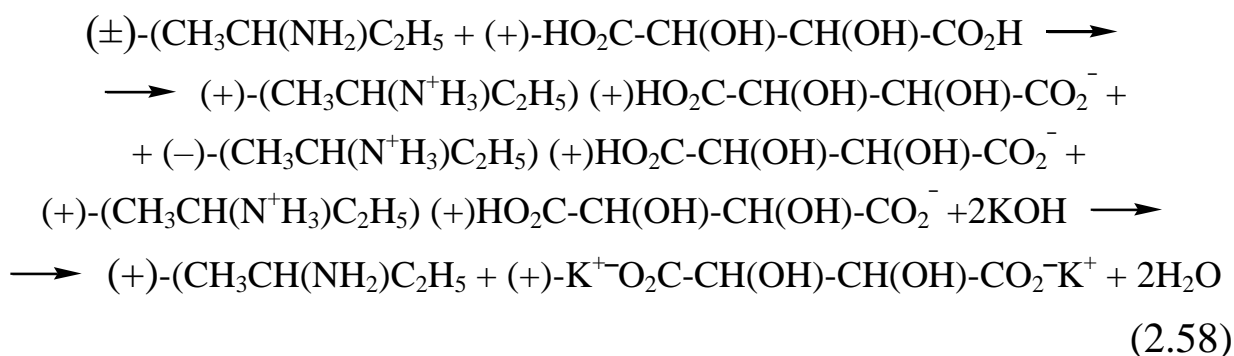
Рацемат винної – виноградна кислота має значно вищу температуру топлення і меншу розчинність, ніж енантіомери, які входять в її склад.

*Рацемізація* – це процес перетворення оптично активного стереоізомера в рацемат. Так, під час нагрівання 2-метилбутанової кислоти її оптична активність повільно щезає і, врешті, утворюється рацемат. У кислому середовищі має місце утворення плоскої нестійкої сполуки – *гем-ендіолу* – під час переміщення гідрогену  $\alpha$ -карбону до кисню карбоксильної групи. У випадку зворотної реакції атака гідрогеном плоскої молекули одночасно може проходити у двох напрямках. Як результат реакції, утворення рівних кількостей обох енантіомерів – рацемату:



Але часто виникає необхідність отримати індивідуальний ізомер. Класичний метод їх розділення полягає в перетворенні їх у два діастереомери з наступним розділенням звичайними лабораторни-

ми методами (властивості діастереомерів суттєво відрізняються). Для розділення енантіомерів зручно використовувати реакцію нейтралізації; як основи беруть аміни з хіральним атомом карбону, з кислот – карбонові кислоти. Наприклад, необхідно отримати оптично активний *втор*-бутиламін  $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5$  (знак<sup>\*</sup> – хіральний атом) з рацемічного *втор*-бутиламіну за допомогою (+)-винної кислоти. Під час взаємодії з кислотою утворюється два діастереомери, з яких сіль (+,+) реагентів малорозчинна і її легко можна відділити перекристалізацією від (+,-)-солі, яка добре розчинна у воді. Індивідуальні солі обробляють розчином лугу й виділяють оптично чистий (+)- і (-)-*втор*-бутиламін.



## РОЗДІЛ 3. МЕХАНІЗМИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ

### 3.1 Основні поняття про механізм реакції

Сьогодні кількість синтезованих органічних сполук обчислюється мільйонами, кількість реакцій, у яких вони беруть участь, – сотнями тисяч. Зрозуміло, що запам'ятати всі можливі перетворення органічних сполук неможливо. На початкових етапах розвитку хіміків-органіків цікавило, яка речовина утвориться, якщо на деяку сполуку подіяти певними, вибраними реагентами. Пізніше на перший план вийшло питання про шляхи синтезу конкретної речовини. Розвиток хімії, нагромадження знань про хімічні перетворення змусили дослідників замислитися про типові механізми протікання реакцій органічних сполук у часі, напрямок і послідовність атаки одних реагентів іншими, структуру проміжних сполук та перехідних станів, залежність будови продуктів реакції від будови вихідних сполук.

Хімічні реакції за своєю суттю є процесами, під час яких одні хімічні зв'язки в молекулі розриваються, а інші – нові утворюються, тобто проходить перерозподіл електронної густини в молекулах. У більшості випадків реакції між органічними речовинами супроводжуються декількома такими перетвореннями. Процес зникнення одних зв'язків і появи інших у багатостадійному перетворенні має назву *елементарного акту реакції*, а атоми, поблизу яких ці зміни відбуваються, звуться *реакційними центрами*. Зрозуміло, що як реакційний центр, у першу чергу, будуть виступати ті атоми, електронодонорний або електроноакцепторний характер яких виражений найбільш чітко й атака яких не викликає просторових затруднень. Якщо в молекулі є тільки один такий реакційний центр, можна очікувати, що реакція буде проходити, в основному, тільки в цій групі атомів. За наявності кількох реакційних центрів реакція може протікати в кількох напрямках.

Перелік елементарних актів включає ініціювання – електронне збудження, окиснення і відновлення, дисоціацію і асоціацію та синхронні процеси. Під електронним збудженням (ініціюванням) розуміють поглинання енергії, яке приводить до переходу електрона на ВЗМО (вища збуджена молекулярна орбіталь) або на НВМО (нижча валентна молекулярна орбіталь):



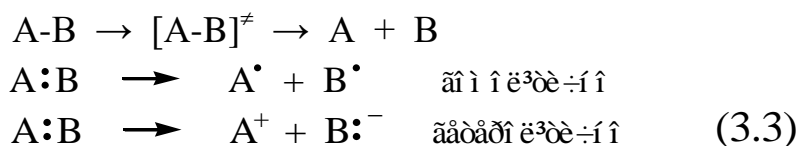


Такий електроний збуджений стан може бути досягнений через нагрівання до високої температури або поглинання кванта світла чи іншого випромінювання. Оскільки для термічного електронного збудження необхідна висока температура, а для фотохімічного достатнє опромінення видимим або УФ-світлом, перший і другий випадки для хімічних реакцій у присутності каталізаторів чи ініціаторів зустрічаються частіше.

Під елементарним актом у реакціях окиснення (іонізація) і відновлення (спорідненість до електрона) розуміють приєднання або відщеплення одного електрона:

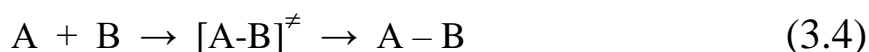


Акти окиснення-відновлення як реакції переміщення електронів не супроводжуються розривом або утворенням зв'язків, тому їх енергія активації незначна. У розчинах елементарний акт окиснення може реалізуватися за допомогою розчинника чи на аноді, а відновлення – на катоді. Дисоціація являє собою елементарний акт, під час якого проходить тільки тимчасовий розрив-дисоціація зв'язку:

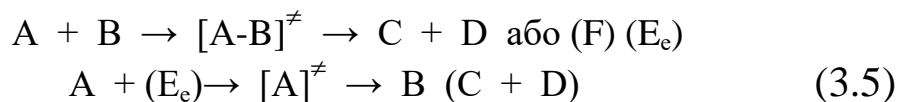


Якщо не враховувати впливу подальшої сольватації, енергія дисоціації значною мірою залежить від енергії дисоціації зв'язку, який розривається, і ця величина може бути достатньо великою. Дисоціація проходить як гомолітично (з утворенням вільних радикалів), так і гетеролітично (з утворенням іонів). При цьому гомоліз переважно проходить у газовій фазі, гетероліз – переважно в розчинах.

Асоціація являє собою акт приєднання, протилежний дисоціації:



При цьому зв'язки тільки утворюються і виділяється енергія зв'язку. Під час проходження синхронного елементарного акту процес розриву й утворення зв'язків проходить одночасно (синхронно) або майже одночасно. Енергія ( $E_e$ ), яка виділяється під час утворення нового зв'язку, компенсує затрати на розрив старого.



У випадку першої реакції утворюються дві (C і D) або одна (F) нові сполуки, тоді як під час другої – ізомеризація з поглинанням енергії ( $E_c$ ) (з утворенням сполуки B) або ізомеризація і наступний розклад (утворюються дві нові сполуки – C і D).

Продукти, які беруть участь у хімічній реакції прийнято умовно розділяти на *реагент* і *субстрат*. Такий розподіл є достатньо умовним, оскільки під реагентом розуміють продукт неорганічного або органічного походження з простішою будовою, а під субстратом – органічний продукт складнішої будови, на який діє реагент. Якщо в реакцію вступають дві органічні сполуки, реагент несе негативний заряд або має активну неподілену пару електронів.

Реагенти, які мають понижену електронну густину, називають *електрофілами*, бо вони атакують органічні субстрати з підвищеною електронною густиною. І, навпаки, реагенти, які збагачені електронною густиною і реагують із субстратом з пониженою електронною густиною, називають *нуклеофілами*.

Якщо вихідні речовини можуть перетворюватися у два або більше альтернативних продукти реакції, тоді їх співвідношення часто визначається відносними швидкостями їх утворення: чим швидше утворюється даний продукт, тим більший його вміст у продуктах реакції. У такому разі говорять про кінетичний контроль реакції. А коли реакції утворення кінцевих продуктів зворотні, їх співвідношення буде визначатися їх стабільністю. Тоді говорять про термодинамічний контроль.

Згідно з другим законом термодинаміки, вільна енергія Гіббса  $G$  пов'язана з тепловим ефектом реакції (ентальпією)  $H$  і ступенем упорядкованості системи (ентропією)  $S$  рівнянням:

$$G = H - TS \quad (3.6)$$

Тоді зміна вільної енергії в процесі реакції за даної абсолютної температури  $T$  складає

$$dG = dH - TdS \quad (3.7)$$

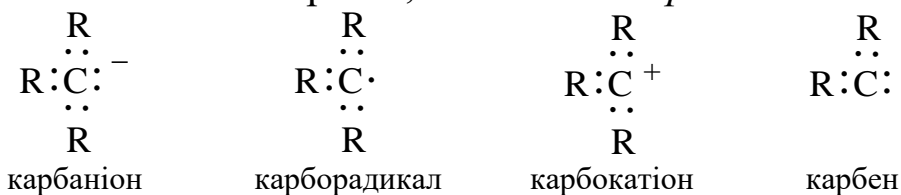
і пов'язана з константою рівноваги  $K$  в перерахунку на 1 моль за тиску 1 атм:

$$-dG = 2,303RT \lg K \quad (3.8)$$

Це рівняння показує, що чим сильніше зменшується вільна енергія під час переходу від вихідних речовин до продуктів реакції, тим більша величина  $K$  і тим вища концентрація продуктів реакції.

Вклад зміни теплоти реакції можна оцінити за різницею енергій зв'язків вихідних і кінцевих продуктів реакції. Ентропійна складова відображає кількість можливих способів, за допомогою яких загальна енергія системи розподілена між молекулами. Так, реакції, які проходять зі збільшенням кількості частинок (наприклад, відщеплення), супроводжуються суттєвим збільшенням ентропії, що може навіть перевищувати ендотермічний ефект реакції. У випадку реакцій приєднання від'ємна величина ентальпії може компенсувати екзотермічний ефект реакції. У разі збігу впливу ентропійної і ентальпійної складових можна очікувати значну зміну вільної енергії системи й, відповідно, збільшення величини константи рівноваги. Необхідно пам'ятати, що ентропійна складова включає температуру, яка може привести до зміни відносного вкладу ентропійної і ентальпійної складових залежно від температури.

Багатостадійні реакції протікають за участю нестабільних в умовах реакції сполук, які виникають на одній стадії і зникають на іншій, – *проміжних сполук*. Часто такі проміжні сполуки в певних умовах можна виділити або визначити їх присутність. Із цих проміжних сполук найбільш важливі ті, що містять атоми карбону в аномальному валентному стані. В органічній хімії відомо чотири типи часток, у яких валентність атома карбону відмінна від чотирьох. Вони отримали відповідні назви й часто зустрічаються в органічних реакціях. *Іони*, що мають негативно заряджений карбон, називають *карбаніонами*, а ті, що мають позитивний заряд, – *карбокатионами*. Нейтральні сполуки, які містять атом карбону з одним неспареним електроном, зветься *вільними радикалами*. Нейтральні утворення, що містять карбон з двома неподіленими електронами, що має тільки шість електронів, називають *карбенами*:



Із цих чотирьох часток лише в карбаніонах атом карбону оточений повним октетом електронів, інші три є електрондефіцитними. Зазвичай це короткоживучі частки, які існують переважно в

розчинах виключно у вигляді інтермедіатів, які зазнають швидке перетворення в більш стабільні молекули. У такому випадку всі фактори, що стабілізують проміжні сполуки, будуть приводити до збільшення ймовірності протікання реакцій через їх проміжне утворення.

Як правило, швидкість окремих стадій багатостадійних реакцій відрізняється. Завжди знайдеться стадія реакції, яка протікає з найнижчою швидкістю; така стадія називається *лімітуючою стадією реакції* і її швидкість буде визначати швидкість усієї реакції. Залежно від того, скільки сполук або часток бере участь у лімітуючій стадії, органічні реакції поділяються на *моно-* і *бімолекулярні*. Як тільки встановлена стадія, яка визначає швидкість реакції, постає проблема вивчити вплив зміни в структурі й в умовах проведення реакції на перебіг процесу.

Утворення нової конфігурації може вимагати від молекул зміну їх первинної будови, а після закінчення реакції знову набрати звичайну форму. Молекули реагенту й субстрату повинні пройти деякий *перехідний стан*, який прийнято позначати індексом ( $\neq$ ). На відміну від проміжних сполук перехідний стан є ситуативним. Оскільки він має практично нульовий час існування, його неможливо спостерігати безпосередньо й про його геометрію можна зробити висновок тільки на основі непрямих даних. Часто такі висновки достатньо обґрунтовані. Наприклад, у реакції між  $\text{CH}_3\text{I}$  і  $\text{I}^-$  (реакція, за якої продукт ідентичний вихідній сполуці), перехідний стан повинен бути абсолютно симетричним. Але в багатьох реакціях неможливо прийти до таких легких висновків, тоді “допомагає правило Гемонда: *Геометрія перехідного стану подібна на геометрію тих речовин, до яких він наближається за вільною енергією, і це стосується кожної стадії реакції*”. Так, у разі екзотермічної реакції перехідний стан більше подібний на реагенти, ніж на продукти. Як правило, геометрія перехідного стану для кінетично контрольованих реакцій ближча до реагентів, у той час як для термодинамічно контрольованих реакцій ближча до продуктів реакції. Про структуру проміжних сполук (інтермедіатів), зазвичай, відомо більше й достовірніше, ніж про структуру перехідного стану. Тому відомості про інтермедіати часто використовують для пояснення перехідного стану.

Вплив каталізаторів, які збільшують швидкість реакції, полягає в тому, що вони ініціюють реакцію, яка вимагає меншої енергії активації утворення перехідного стану. Тобто може мати місце утворення нового, більш стабільного, перехідного стану.

Таким чином, під *механізмом реакції* розуміють схему, у якій показані реагент, субстрат і продукти реакції, зображені елементарні акти реакції, відзначені реакційні центри, проміжні сполуки та перехідні стани.

Залежно від того, яким чином розривається зв'язок, механізми органічних реакцій можна розділити на три типи:

1. Якщо при розриві зв'язку обидва електрони залишаються в одного з фрагментів, механізм називають *гетеролітичним* або іонним. Такі реакції, зазвичай, включають іонні інтермедіати, хоча це й не обов'язково. Важливим моментом цього типу реакцій є те, що електрони ніколи не бувають неспареними. У гетеролітичних реакціях реагент віддає або приймає електронну пару від субстрату.

2. Коли при розриві зв'язку утворюються фрагменти, кожен з яких несе по одному електрону, тобто вільні радикали, механізм називають *гомолітичним* або вільнорадикальним.

3. До третього типу механізмів належать реакції, при яких електрони (зазвичай шість або інша кількість) рухаються по замкнутому кільцю. У таких реакціях не утворюються іони або вільні радикали, неможливо сказати, спарені чи неспарені електрони, що рухаються. Реакції з механізмом такого типу називають *періциклічними* або синхронними.

Залежно від структурних співвідношень між вихідними й кінцевими продуктами, органічні перетворення поділяються на реакції заміщення (символ S), приєднання (символ A) і відщеплення (символ E). У деяких випадках окремо виділяють реакції перегрупування й окисно-відновні реакції. Відповідно до природи реагента, органічні реакції поділяють на електрофільні (символ E), нуклеофільні (символ N) і вільнорадикальні (символ R). У разі іонної реакції двох органічних молекул реагентом виступає іон з меншою енергією, а якщо енергії близькі – нуклеофіл.

З урахуванням молекулярності механізми органічних реакцій позначають набором символів. Наприклад: S<sub>N</sub>2- бімолекулярна реакція нуклеофільного заміщення; A<sub>E</sub>1 – мономолекулярна реакція електрофільного приєднання.

### 3.2 Структура й реакційна здатність. Вплив природи субстрату

Для того, щоб зробити правильний вибір на користь одного або іншого механізму реакції й у кінцевому варіанті правильно передбачити перебіг реакції, необхідно використати дані про структуру реагентів, проміжні сполуки та перехідні стани.

Здатність речовини вступати в певні реакції, реагувати з більшою або меншою швидкістю називають *реакційною здатністю*. Вона може розглядатися тільки стосовно певного реагенту або реагентів певної природи. Розглядаючи реакційну здатність, важливо визначити такі параметри: енергії зв'язків між атомами в молекулі субстрату, наявність або відсутність реакційних центрів з певними електронними властивостями, доступність реакційних центрів для атаки реагентами.

Енергію, яка виділяється під час утворення хімічного зв'язку, називають *енергією зв'язку*. Енергію, яку необхідно затратити для гомолітичного розщеплення, називають *енергією дисоціації*. Для двохатомних молекул величини цих енергій однакові, але для багатоматомних їх співвідношення складніше. Загалом вважається, що зв'язок тим міцніший, чим більша його енергія. Енергія більшості зв'язків органічних сполук перебуває в межах 300–600 кДж·моль<sup>-1</sup> (табл. 3.1), а найбільше значення має потрійний N≡N зв'язок з енергією 942 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Таблиця 3.1

Енергія зв'язку					
Зв'язок	$E_{\text{зв}},$ кДж·моль <sup>-1</sup>	Зв'язок	$E_{\text{зв}},$ кДж·моль <sup>-1</sup>	Зв'язок	$E_{\text{зв}},$ кДж·моль <sup>-1</sup>
H-H	432	C-I	213	O=O	493
C-C	345	C-O	357	N=N	418
N-N	167	C-N	304	S=O	498
F-F	154	H-O	459	N=O	607
Cl-Cl	239	H-Cl	428	C≡C	835
Br-Br	190	H-F	565	C≡N	887
C-H	411	O-O	142	C-S	272
C-F	485	C=C	602	C-Li	200
C-Cl	327	C=O	798	C-Zn	176
C-Br	285	C=N	615	C-B	364

Наведені дані енергій зв'язку дають можливість передбачити певний характер реакційної здатності сполук, що містять такі зв'язки. Так сполуки, які містять С-С і С-Н зв'язки, будуть важко вступати в хімічні перетворення, тоді як сполуки зі зв'язками Hal-Hal, О-О (у даному випадку в пероксидах), С-І будуть дисоціювати (реагувати) легко. Кратні зв'язки С=С і С≡С будуть схильні до реакцій приєднання, тоді як зв'язок С=О буде більш енергетично вигідним, порівняно з С-О зв'язком. Низька міцність зв'язків С-М (метал) указує на високу реакційну здатність таких сполук.

Крім енергії зв'язку, особливо для реакцій за гетерогенним (іонним) механізмом, на реакційну здатність буде впливати величина заряду на реакційному центрі. Для успішного проходження таких реакцій бажана наявність повного або часткового позитивного чи негативного заряду. Якщо величина цього заряду є недостатньою для безпосередньої атаки реагентом, його можна збільшити, використовуючи реагенти-каталізатори.

Для визначення характеру зміщення електронної густини від одного атома до іншого користуються значеннями електронегативності елементів або величини дипольного моменту зв'язку. Електронегативністю зручно користуватися для первинної оцінки характеру зміщення електронної густини. Але електронегативність елемента не є постійною характеристикою для його атомів у різних молекулах, а залежить від його валентного стану й оточення. Для кількісної оцінки ступеня розподілу зарядів між зв'язаними атомами використовують величину дипольних моментів зв'язків і функціональних груп (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

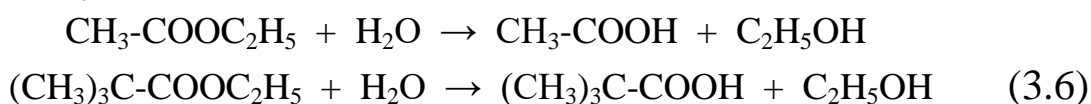
Дипольні моменти деяких зв'язків  $A^{\delta+}-B^{\delta-}$ 

Зв'язок	$\mu$ , Д	Зв'язок	$\mu$ , Д	Зв'язок	$\mu$ , Д
H-C	0,4	C-Cl	1,47	C≡N	11,8
H-N	1,33	C-Br	1,42	C-OCH <sub>3</sub>	1,3
H-Br	0,74	C-I	1,25	C-NH <sub>2</sub>	1,3
H-Cl	1,03	C-O	0,74	C-OH	1,5
H-N	1,33	C-N	0,22	C-CO <sub>2</sub> H	1,7
H-O	1,51	C=O	2,3	C-CHO	2,7
H-S	0,68	C=N	0,9	C-NO <sub>2</sub>	4,0
C-F	1,39	C=S	2,0	C-CN	4,2

Як видно з таблиці, зв'язок С-Н малополяризований, висока енергія зв'язку та низька поляризованість будуть зумовлювати його низьку реакційну здатність. Поляризація зв'язку С-Hal значно більша й можна очікувати, що позитивно заряджений атом карбону легко повинен піддаватися атаці нуклеофілами. При кратному зв'язку С-гетероатом найбільш поляризованою є карбонільна група, де атом карбону повинен легко взаємодіяти з нуклеофілами, а атом кисню – з протоном. Висока електронегативність карбонільної, нітро- та ціано-груп повинна приводити до зростання кислотності  $\alpha$ -гідрогенів.

Введення в органічну молекулу тих або інших замісників поряд з реакційним центром може суттєво впливати на реакційну здатність. Енергія зв'язку змінюється несуттєво в разі введення замісників, але характер перерозподілу електронної густини залежно від його природи може істотно змінюватися. Так, введення електронодонорних замісників повинне сприяти електрофільній атаці реакційного центра, тоді як електроноакцепторні замісники сприяють нуклеофільній атаці.

Для успішного проходження реакції субстрату й реагенту необхідною умовою є безпосередня атака реагентом реакційного центра. Просторове розташування зв'язків атома карбону передбачає, що така атака може проходити зі двох напрямків: атака з фронту (спереду) і атака з тилу (ззаду). У разі атаки нуклеофілом, який несе із собою пару електронів, ця орбіталь може перекриватися частково з орбітальною центрального атома карбону тільки тією мірою, при якій група, що відривається відділяється, зі своїми електронами, в іншому випадку в карбоні було б більше восьми електронів на зовнішній оболонці. Оскільки електронні хмари відштовхуються, нова група атакує молекулу субстрату ззаду під кутом  $180^\circ$  до групи, яка відривається, так, що при цьому спостерігається обертання конфігурації. Розгалуження в  $\alpha$ - і  $\beta$ -положеннях знижують їх швидкість. Третинні сполуки практично не реагують за механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення ( $S_N2$ ), а неопентильні системи реагують так повільно, що такі реакції не мають препаративної цінності. Якщо порівнювати швидкості лужного гідролізу:

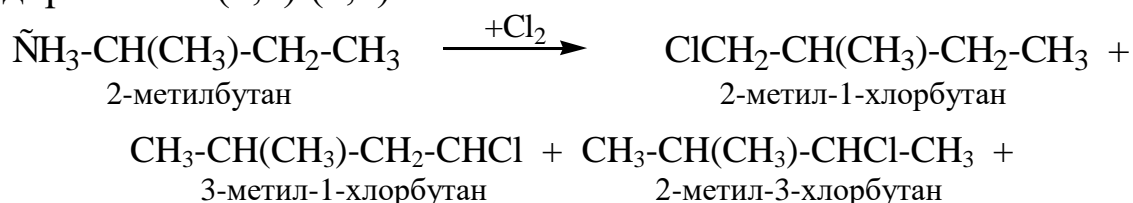


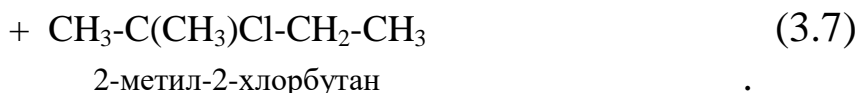


де реакційним центром виступає карбоксильний атом карбону, то друга реакція протікає значно повільніше, що пов'язано з просторовим екрануванням реакційного центра трьома метильними групами, які перешкоджають підходу нуклеофілу  $\text{OH}^-$ .

Коли атакуючою часткою є електрофіл, який несе субстрату тільки вакантну орбіталь, такий розгляд непридатний і неможливо наперед передбачити, з якого боку буде проходити атака. Теоретично можна уявити два головні напрямки атак і, відповідно, два механізми: з фронту й з тилу.

Реакції, які проходять за участю вільних радикалів, відзначаються значно нижчою селективністю, тобто в більшості випадків у результаті реакції утворюється складна суміш продуктів. Але й у цьому випадку реакції мають певні закономірності. Як виявилось, енергія дисоціації дещо зменшується під час переходу від атома гідрогену біля первинного до вторинного й далі до третинного карбону алканів. Це значить, що гідрогени біля третинних карбонів повинні швидше вступати в реакцію. Крім того, стабільність радикалів зростає під час переходу від первинних до третинних радикалів. Це зумовлене взаємодією неспареного електрона зі зв'язками  $\text{C-H}$  сусідніх атомів карбону. Оскільки кількість таких зв'язків збільшується під час переходу до вторинного й далі до третинного карбонового радикалу, це добре узгоджується з фактичним порядком зростання стабільності радикалів. Але відмінності між гідрогеном біля третинного й первинного карбону не настільки великі, щоб можна було очікувати високої селективності реакції. З іншого боку, гідрогени біля первинного атома карбону значно доступніші для атаки і їх кількість для простих сполук значно перевищує кількість третинних. Зокрема, у молекулі ізопентану співвідношення кількості гідрогенів біля первинних, вторинних і третинних атомів карбону дорівнює 9:2:1, а під час хлорування ізопентану утворюються всі чотири можливих продукти моногалогенування. Але фактичне співвідношення швидкостей атаки атомів хлору в м'яких умовах на гідрогени біля первинного, вторинного й третинного атомів карбону дорівнює 1:(3,3):(4,4).





Таке співвідношення швидкостей мало залежить від структури алкану й може бути використане для оцінки співвідношення ізомерів у продуктах монохлорування значної кількості насичених вуглеводнів.

Дещо на характер радикального заміщення впливає і полярність субстрату, оскільки радикал одночасно можна розглядати і як електрофільний реагент. Тому введення електронодонорних замісників викликає деяке збільшення швидкості радикального заміщення.

Селективність радикального заміщення спостерігається тільки під час проведення реакції в м'яких умовах. Під час проведення реакцій за підвищених температур висока енергія радикалів практично нівелює стереоспецифічність реакції, що приводить до утворення великої кількості різноманітних галогенпохідних.

### Вплив стабільності перехідного стану й проміжних сполук

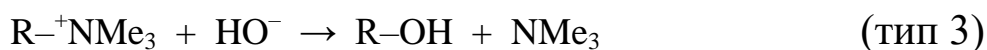
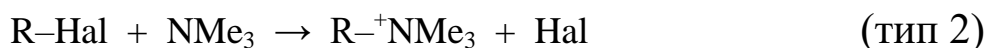
Під час розгляду впливу природи реагента на реакційну здатність указувалося, що введення електроноакцепторних замісників повинно сприяти нуклеофільній атаці реакційного центра, а електронодонорних – електрофільній. Але, як виявилось, таке твердження справедливе тільки для реакцій, що протікають за бімолекулярним механізмом. У разі мономолекулярного механізму швидкість утворення кінцевого продукту суттєво знижується. Це може бути пояснене тим, що на першій стадії реакції утворюється проміжна сполука, стабільність якої суттєво нижча. Таким проміжним продуктом у реакціях мономолекулярного нуклеофільного заміщення ( $S_N1$ ) є карбокатион:



Тоді введення електроноакцепторного замісника приведе до збільшення величини позитивного заряду на атомі карбону, а це, у свою чергу, знизить його стабільність. У разі введення електронодонорного замісника позитивний заряд буде делокалізуватися, що спричинить збільшення стабільності карбокатиона. Для реакцій за механізмом  $S_E1$ , які проходять через проміжне утворення карбоаніона, введення електроноакцепторних груп буде сприяти збільшенню швидкості реакції.

Вплив полярності розчинника на швидкість реакції  $S_N1$  залежить від заряду субстрату. Для нейтральних субстратів, а їх більшість, чим вища полярність розчинника, тим швидше йде реакція, оскільки в цьому випадку в перехідному стані заряд більший, ніж у вихідній сполуці, а енергія іонного перехідного стану понижується полярними розчинниками. Але якщо субстрат несе позитивний заряд, тоді в перехідному стані цей заряд більш делокалізований, ніж у вихідній сполуці, і підвищення полярності розчинника сповільнює реакцію.  $S_N1$  реакції неіонізованих субстратів швидше проходять у протонних розчинниках, які можуть утворювати водневий зв'язок з групою, яка відщепилась.

У реакціях  $S_N2$  вплив розчинника залежить від того, до якого зарядового типу належить реакція:



Для типу 1 і 4 початковий заряд делокалізується в перехідному стані, тому полярні розчинники затруднюють реакцію. Для типу 3 в перехідному стані початкові заряди зменшуються, тому полярні розчинники сильно затруднюють реакцію. Тільки в типі 2 реакцій, у яких реагенти не заряджені, а заряд виникає в перехідному стані, швидкість зростає в полярних розчинниках.

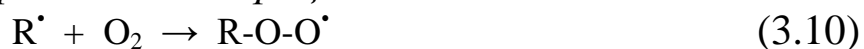
Підвищення полярності розчинника збільшує можливість іонізації в реакціях, які протікають за механізмом  $S_E1$  порівняно з реакціями другого порядку ( $S_E2$ ), в яких іони участі не беруть.

### 3.3 Приклади механізмів реакцій

Якщо не брати до уваги окисно-відновні реакції, загальну кількість механізмів реакцій можна обмежити реакціями заміщення –  $S_N$ ,  $S_E$ , і  $S_R$ , приєднання  $A_N$ ,  $A_E$ , і  $A_R$ , відщеплення  $E_N$ ,  $E_E$ , і  $E_R$  та реакціями за перциклічним механізмом. Реакції ізомеризації можна віднести до типу реакцій відщеплення-приєднання та до перциклічних реакцій. Розглянемо приклади реакцій, які зустрічаються найбільш часто.

### 3.3.1 Механізм реакцій вільнорадикального заміщення

Класичним прикладом реакції вільнорадикального заміщення (механізм  $S_R$ ) є реакція галогенування метану. Реакція хлорування в темряві за низьких температур не проходить. Вона ініціюється нагріванням до температур понад  $300^\circ\text{C}$  або ультрафіолетовим світлом. Усе це може вказувати на те, що така реакція проходить за радикальним механізмом. Для підтвердження такого припущення перевіряють, як впливає введення в систему кисню під час фотоопромінення. Кисень легко реагує з радикалами, з утворенням менш реакційноздатного пероксидного радикалу. Тому кисень деколи називають *інгібітором радикальних процесів*.



Під час проведення реакції хлорування в темряві за температур до  $150^\circ\text{C}$  реакція не проходить. Плюмбумтетраетил  $Pb(C_2H_5)_4$  в разі нагрівання до температури  $150^\circ\text{C}$  розкладається на металічний плюмбум й етильні радикали. Тоді, якщо ввести його в систему під час хлорування, вдається знизити температуру початку радикального процесу до цієї температури.

Якщо ж реакція хлорування вже почалася, вона проходить дуже швидко, іноді навіть з вибухом. У результаті реакції утворюється суміш хлорпохідних метану від хлорметану до чотирихлористого карбону, етану та інших похідних у невеликих кількостях. Розглянемо енергетичні параметри реакції, використовуючи дані табл. 3.1.

Стадія 1	$Cl_2 \rightarrow 2Cl^\cdot$	$\Delta H = +239 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стадія 2	$Cl^\cdot + H_3C-H \rightarrow H-Cl + \cdot CH_3$	$\Delta H = 411 - 428 = -17 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стадія 3	$\cdot CH_3 + Cl-Cl \rightarrow H_3C-Cl + \cdot Cl$	$\Delta H = 239 - 327 = -88 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стадія 4	$Cl^\cdot + H_2ClC-H \rightarrow H-Cl + \cdot CH_2Cl$	$\Delta H = 411 - 428 = -17 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стадія 5	$Cl^\cdot + H_3C-H \rightarrow H^\cdot + ClCH_3$	$\Delta H = 411 - 327 = +84 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стадія 6	$H^\cdot + Cl_2 \rightarrow Cl^\cdot + HCl$	$\Delta H = 239 - 428 = -189 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стадія 7	$2Cl^\cdot \rightarrow Cl_2$	$\Delta H = -239 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стадія 8	$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \rightarrow H_3C-CH_3$	$\Delta H = -345 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стадія 9	$\cdot CH_3 + \cdot Cl \rightarrow H_3C-Cl$	$\Delta H = -327 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \quad (3.11)$

Початковою стадією реакції є дисоціація молекули хлору з утворенням двох радикалів. Ця реакція вимагає затрат енергії, для якої  $\Delta H = +239 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , але затрати на утворення двох радикалів хлору найменші з усіх інших можливих. На стадії 2 розривається зв'язок C-H у метані й утворюється новий зв'язок H-Cl.

Стадія 2 проходить з незначним виділенням енергії. Стадія 3 супроводжується значним виділенням енергії. Стадія 4 за характером взаємодії і виділення енергії аналогічна до стадії 2, тому подальші стадії утворення хлороформу й чотирихлористого карбону подібні й розглядати їх недоцільно (насправді енергетика всіх цих процесів дещо відрізняється). Однакові енергетичні параметри стадій 2 і 4 зумовлюють утворення складної суміші хлорпохідних. Стадії 5 та 6 представлені як альтернативний шлях отримання хлорпохідних. Сумарне виділення енергії на стадіях 3, 4 і 5, 6 однакове, але високі енергетичні затрати на стадії 5 роблять такий шлях мало ймовірним. Стадії 7, 8 або 9 є заключними стадіями всього процесу, які приводять до рекомбінації радикалів.

Енергетику реакції хлорування можна перенести на інші реакції галогенування. У випадку реакцій флуорування  $\Delta H_1 = +154 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta H_2 = -154 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta H_3 = -331 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  (нумерація стадій аналогічна до хлорування) виділяється значно більша кількість енергії. Це приводить до того, що під час флуорування реакція супроводжується розривом С-С зв'язків.

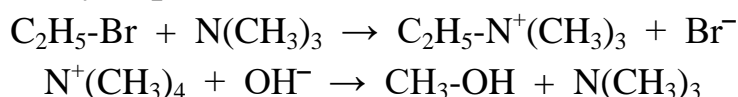
Для реакції бромовання картина дещо інша  $\Delta H_1 = +190 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta H_2 = +49 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta H_3 = -95 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Перші дві стадії вимагають затрат енергії, але в цілому процес проходить з незначним її виділенням. Реакцію бромовання проводять під час фотоопромінення та незначного нагрівання. У разі йодування високі енергетичні затрати на стадії 2 не дозволяють провести цю реакцію навіть за нагрівання до  $300^\circ\text{C}$ .

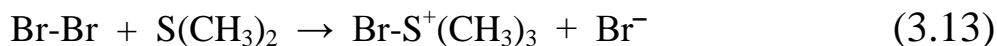
### 3.3.2 Механізм реакцій нуклеофільного аліфатичного заміщення

Реакцію нуклеофільного заміщення за участю насиченого атома карбону можна вважати найбільш вивченою. Класичним прикладом реакції заміщення є перетворення алкілгалогеніду в спирт під дією лугу:



Іншими прикладами реакції аліфатичного нуклеофільного заміщення є реакції утворення похідних тетраалкіламонію, їх гідролізу й утворення сульфоніюпохідних:





У всіх випадках реагент повинен мати вільну пару електронів, тому всі нуклеофіли є основами Льюїса. Якщо реагент одночасно є розчинником, тоді реакцію називають *сольволизом*.

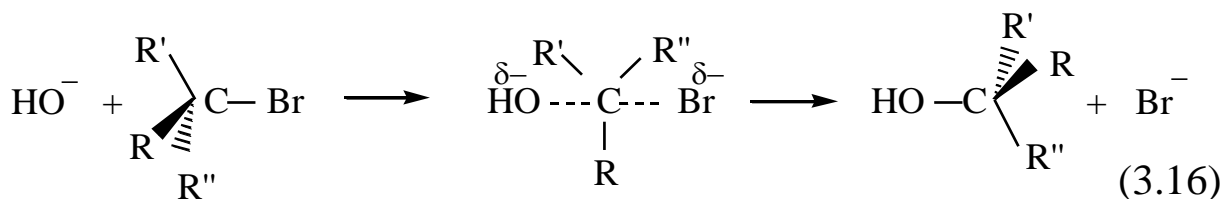
Дослідження кінетики реакції цього типу показало, що вони можуть протікати за двома різними механізмами, які можуть бути представлені такими залежностями для швидкості реакції:

$$\text{швидкість} = [\text{RHal}] \quad (1) \quad (3.14)$$

$$\text{швидкість} = [\text{RHal}][\text{HO}^-] \quad (2) \quad (3.15)$$

У більшості випадків реакція протікає за змішаним механізмом, коли кінетичні залежності обох типів діють одночасно. Але відомі й реакції, які протікають за одним механізмом.

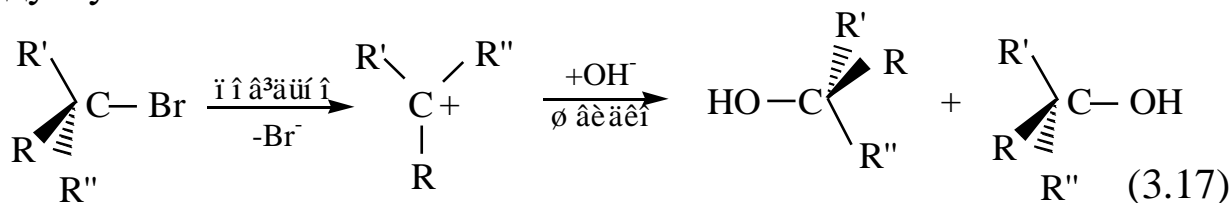
Реакція бромистого етилу у водних розчинах лугів протікає за рівнянням (2). Це свідчить про те, що в стадії, яка лімітує швидкість реакції, беруть участь як алкілгалогенід, так і гідроксид-іон. Було зроблено припущення, що реакція протікає через такий проміжний стан, у якому часткове утворення зв'язку між гідроксид-іоном й атомом карбону проходить швидше, ніж повністю завершується відщеплення іона броміду. При цьому частина енергії, яка необхідна для розриву зв'язку C-Br, компенсується за рахунок енергії утворення зв'язку HO-C. Розрахунки показали, що найменші затрати енергії необхідні в тому випадку, коли наближення гідроксид-іона до молекули алкілгалогеніду проходить по напрямку лінії, що сполучає центри атома карбону й броміду, з протилежного боку від броміду:



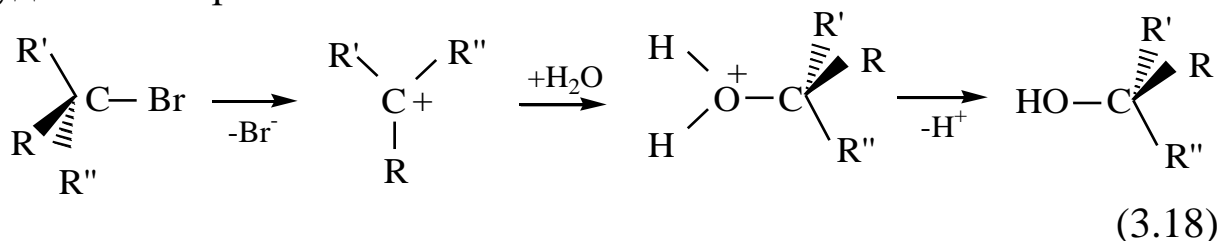
Від'ємний заряд розподіляється в перехідному стані в напрямку від гідроксиду до броміду, а групи замісників розташовані в одній площині, яка перпендикулярна до лінії HO-C-Br. Механізм такої реакції названо бімолекулярним нуклеофільним заміщенням і позначиться символом  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

З іншого боку, кінетика лужного гідролізу *трет*-бутилхлориду відповідає рівнянню (1), тобто швидкість реакції не залежить від концентрації іонів гідроксиду і, як наслідок, ці іони не повинні

брати участь у лімітуючій стадії реакції. Цей факт розглядають як вказівку на те, що алкілгалогенід дисоціює (поляризується зв'язок R–Hal з відривом Hal), що є лімітуючою стадією реакції. А на наступній нелімітуючій стадії має місце швидка атака гідроксид-іоном (або молекулою розчинника з утворенням кінцевого продукту).



Механізм такої реакції названо мономолекулярним заміщенням і присвоєно символ S<sub>N</sub>1. Початкова іонізація алкілгалогеніду здійснюється, головним чином, за рахунок енергії сольватації іонів, що утворилися. Катіон, у якому атом карбону несе позитивний заряд, являє собою карбонієвий іон і має планарну структуру, у якій три метильні групи розташовані під кутом 120°. Тоді наступна атака гідроксидом або молекулою розчинника може проходити з будь-якої сторони.



Природа розчинника, у якому проходить реакція, може суттєво впливати на її механізм. Імовірність протікання реакції за механізмом S<sub>N</sub>1 зростає зі збільшенням полярності розчинника. Тому заміна розчинника може привести до суттєвої зміни механізму процесу. Це зумовлено тим, що іонізація краще протікає в розчиннику, який має високу діелектричну проникність, і більш ефективно проходить сольватація катіону. Процес сольватації супроводжується виділенням значної кількості енергії, яка може використовуватися на іонізацію нових молекул і т. д. Підтвердженням цього може бути той факт, що реакції за механізмом S<sub>N</sub>1 у газовій фазі зустрічаються дуже рідко.

Якщо реакцію гідролізу алкілгалогеніду, що протікає за механізмом S<sub>N</sub>1, проводити в різних розчинниках, то швидкість гідролізу зростає зі збільшенням полярності розчинника. При гідролізі алкілгалогенідів, який протікає за механізмом S<sub>N</sub>2, заміна розчин-

ника значно менше впливає на швидкість реакції, і характер впливу на швидкість реакції залежить від характеру розподілу заряду в реагентах і перехідному стані. Тому порівняння швидкості реакцій у різних розчинниках допомагає виявити можливий механізм реакції.

Порівнявши літературні дані, за швидкостями гідролізу в ряду: бромистий метил, бромистий етил, ізопропілбромід, *трет*-бутилбромід, швидкість гідролізу найбільша для першого й останнього продукту, а два середні більш стабільні. Для першого продукту гідроліз протікає за механізмом  $S_N2$ , для останнього – за  $S_N1$  і має проміжний характер для інших продуктів. Для того, щоб виявити можливість переходу від одного механізму реакції до іншого, необхідно розглянути вплив як електронних, так і стеричних факторів на перехідний стан. У випадку реакції  $S_N2$  можна очікувати, що зростання індукційного ефекту в міру збільшення кількості метильних груп повинно привести до поступового зменшення позитивного заряду на атомі карбону, який зв'язаний з бромом і, як наслідок, до затруднення атаки цього атома гідроксил-іоном.

Таким чином, як електронні, так і стеричні фактори мають поспільно затруднювати атаку під час переходу від бромистого етилу до *трет*-бутилброміду, якщо ця атака здійснюється за механізмом  $S_N2$ , і, навпаки, полегшувати, якщо вона протікає за механізмом  $S_N1$ .

Аналогічна, але більш яскрава, картина спостерігається в ряду: хлористий метил, хлористий бензил, хлористий дифенілметан, хлористий трифенілметан. Тут гідроліз за механізмом  $S_N1$  спостерігається, починаючи з другого продукту, а іонізація хлористого трифенілметану виражена настільки сильно, що розчин цього продукту в  $SO_2$  володіє електропровідністю. Причиною легкого гідролізу є значна стабілізація карбонієвого іона, яка зумовлена делокалізацією позитивного заряду. Такий катіон є класичним прикладом іона, який стабілізовано внаслідок делокалізації заряду за участю *p*-електронних орбіталей бензенового кільця.

Подібна картина спостерігається і для алілгалогенідів ( $CH_2=CH-CHCl$ ). У цьому випадку атака за механізмом  $S_N1$  полегшена за рахунок стабілізації карбонієвих іонів делокалізацією позитивного заряду. Атака за механізмом  $S_N2$  прискорюється в результаті взаємодії атома карбону реагента з *p*-орбіталами подвійного зв'язку в перехідному стані. У вінілхлоридів або галогенбензенів



спостерігається відносно висока стабільність стосовно нуклеofilів. Це пояснюється тим, що атом галогену зв'язаний з атомом карбону, який має  $sp^2$ -гібридизацію, через що електронна густина зміщена до атома карбону.

Під час гідролізу алкілгалогенідів має місце зміна оптичної активності продуктів заміщення, тому для визначення механізму реакції необхідно враховувати й стеричні фактори. Під час атаки за механізмом  $S_N2$  молекула ніби вивертається в інший бік і в такому випадку говорять про обертання конфігурації атома карбону, маючи на увазі зміну просторового розміщення замісників.

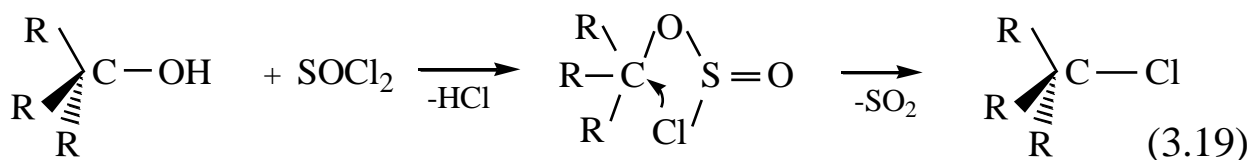
Нині вважається, що реакція  $S_N2$ , звичайно, проходить з обертанням конфігурації і, навпаки, якщо має місце обертання конфігурації, то це вказує на можливий механізм реакції  $S_N2$ .

Коли карбонієвий катіон, що утворюється на лімітуючій стадії реакції, має плоску будову, можна очікувати, що атака гідроксид-аніоном рівнозначна з будь-якого боку плоского катіона. Тоді 50 % кінцевого продукту будуть мати ту ж конфігурацію, а 50 % будуть дзеркальним зображенням. Це приведе до рацемізації продуктів реакції.

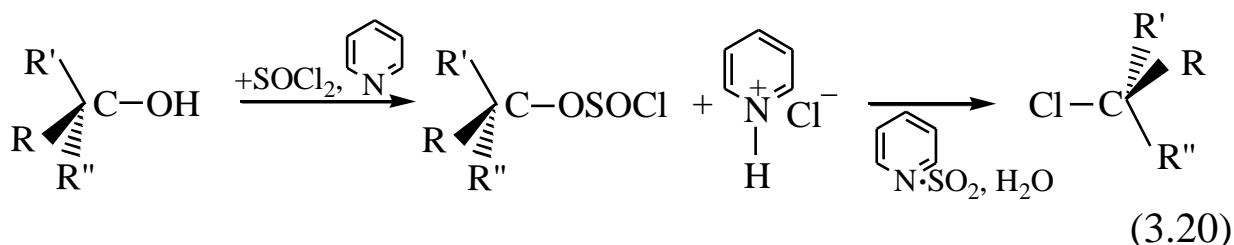
Дійсний хід реакції залежить від того, наскільки швидко після первинної іонізації має місце атака нуклеофілом. Якщо друга стадія відбувається достатньо швидко, коли ще має місце деякий вплив галогенід-аніону, можна очікувати більшої ймовірності атаки “ззаду”. Тому буде мати місце часткова рацемізація. Аналогічний результат може бути зумовлений і сольватацією іонної пари.

Практично в умовах реакції  $S_N1$  може мати місце як повна рацемізація, так і майже повне обертання конфігурації залежно від моменту атаки нуклеофілом. У тому випадку, коли розчинник відіграє роль нуклеофілу, через високу його концентрацію більш ймовірною є швидка атака і, як наслідок, значне обертання конфігурації.

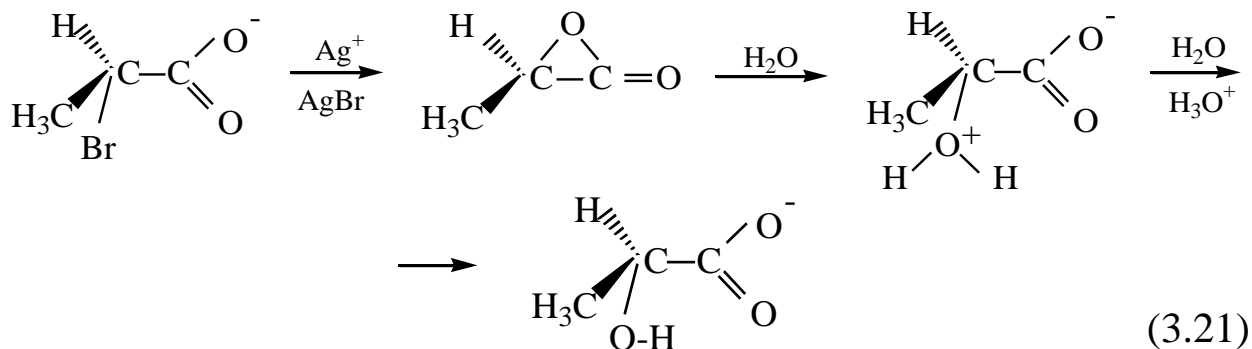
Дещо окремо стоять реакції, які протікають зі збереженням конфігурації. Конкретним випадком такої реакції є заміщення ОН-групи на хлор у присутності тіонілхлориду. Ця реакція підпорядкована кінетичному рівнянню другого порядку й пропорційна  $[RHal] \cdot [SOCl_2]$ . Але оскільки обертання конфігурації відсутнє, то таку реакцію не можна віднести до реакцій  $S_N2$ . Механізм цієї реакції інтерпретують так:



На першій стадії зміна конфігурації не відбувається, а на другій стадії атака хлором проходить з того ж боку. Причому така реакція нагадує механізм  $\text{S}_{\text{N}}1$ , коли розпад проходить через іонну пару зі швидкою атакою атомом галогену. У результаті реакції утворюється продукт, конфігурація якого аналогічна до конфігурації вихідного спирту. Механізм такої реакції прийнято позначати  $\text{S}_{\text{N}}i$  – внутрішнє нуклеофільне заміщення. Коли ж реакцію проводити в присутності піридину, то гідрогенхлорид, який виділяється на першій стадії, дає хлор-аніон, що легко атакує алкілсульфо-хлорид ззаду й витісняє  $-\text{OSOCl}$ . Тоді це буде класична реакція  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

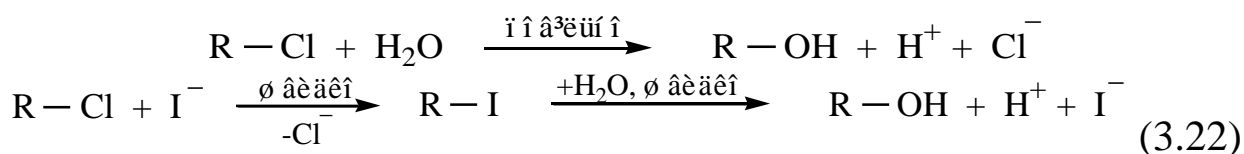


Відома значна кількість інших реакцій заміщення, під час яких спостерігається збереження конфігурації. Можна вважати, що для всіх цих реакцій характерним є той факт, що поряд з реакційним атомом карбону розташований атом, який несе деякий негативний заряд або володіє неподіленою парою електронів. Тому такий атом може виступати “внутрішнім” нуклеофілом. Зокрема, під час гідролізу 2-бромпропіонової кислоти в присутності іона аргентуму негативно заряджений кисень виступає як внутрішній нуклеофіл і заміщує бром за механізмом  $\text{S}_{\text{N}}2$  з утворенням лактону. Ця стадія проходить з обертанням конфігурації. На наступній стадії вода атакує лактон, здійснюючи другу  $\text{S}_{\text{N}}2$  реакцію, а друге обертання конфігурації приводить до тієї ж конфігурації, що і у вихідної сполуки.



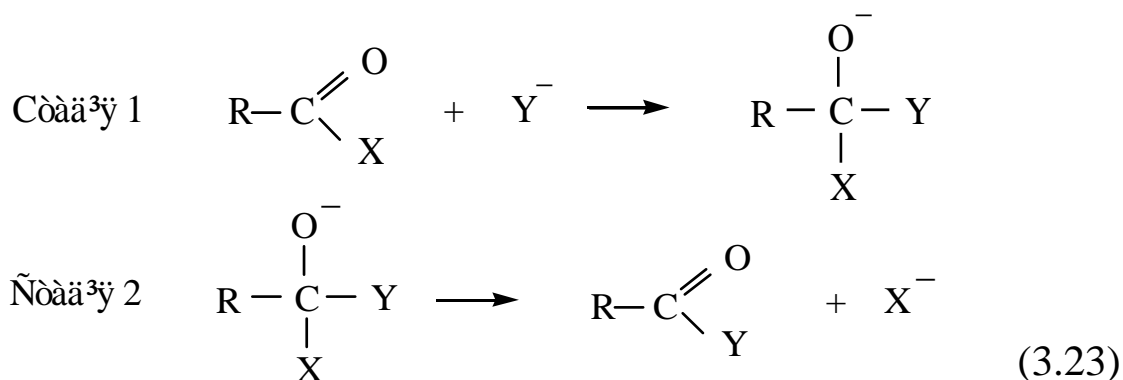
У разі заміщення за механізмом  $S_N1$  заміна нуклеофілу не приводить до зміни швидкості реакції. Якщо ж реакція протікає за механізмом  $S_N2$ , то зростання нуклеофільності реагенту приводить до збільшення швидкості реакції. Зокрема, реакційна здатність падає за переходу від йодид-аніона до флуор-аніона.

Відносно групи, яка відщеплюється в реакції  $S_N2$ , можна стверджувати, що зв'язок цієї групи з карбоном розривається легше в разі утворення відповідного перехідного стану. Прикладом може служити добре відоме зменшення реакційної здатності під час переходу від алкілйодидів до алкілфлуоридів. Той факт, що йодид-аніон може слугувати ефективним атакуючим агентом і, одночасно, легко заміщується, пояснює ефективність використання йоду як катализатора в реакціях нуклеофільного заміщення. Бажана реакція полягає в ефективній атаці активного центра йодид-аніоном і його заміщенням під дією іншого нуклеофілу:



Швидкість реакції, яка протікає за механізмом  $S_N1$ , залежить від природи групи, що відщеплюється. Чим нижча енергія зв'язку цієї групи з активованим атомом карбону, тим вища здатність групи утворювати аніон і тим легше проходить реакція за механізмом  $S_N1$ .

Реакції за механізмом  $S_N1$  і  $S_N2$ , які обговорювалися, стосувалися насиченого атома карбону. Не менш важливим є нуклеофільне заміщення близько тригонального атома карбону, особливо в тих випадках, коли він з'єднаний подвійним зв'язком з атомом кисню, нітрогену або сульфуру. Заміщення близько карбонільної групи найчастіше відбувається за механізмом, який має другий порядок. Хоча кінетичне рівняння цього механізму має другий порядок, він відрізняється від механізму  $S_N2$  і називається *тетраедричним механізмом*. У ньому спочатку проходить атака  $Y^-$ , що приводить до інтермедіату, який одночасно містить  $X$  і  $Y$ , і тільки потім відщеплюється  $X$ . Така послідовність перетворень неможлива для насиченого атома карбону, але реалізується за ненасиченого атома, оскільки такий центральний атом може віддавати пару електронів кисню й таким чином зберегти навколо себе октет електронів:



За механізмом аліфатичного нуклеофільного заміщення проходять такі реакції: гідроліз алкілгалогенідів; гідроліз *гем*-дигалогенідів; гідроліз 1,1,1-тригалогенідів; гідроліз алкільних естерів неорганічних кислот; гідроліз діазокетонів; гідроліз ацилгалогенідів; гідроліз ангідридів; гідроліз естерів; гідроліз амідів; декарбоксілювання карбонових кислот і естерів; алкілювання алкілгалогенідами; алкілювання ангітридами неорганічних кислот; дегідратація спиртів; алкоголіз ацилгалогенідів; алкоголіз ангідридів; естерифікація кислот; переестерифікація; утворення тіолів, утворення сульфідів; алкілювання амінів та багато інших.

### 3.3.3 Механізм реакцій електрофільного заміщення в ароматичних системах

Більшість реакцій заміщення близько аліфатичного атома карбону є реакціями нуклеофільного заміщення. Для ароматичних сполук ситуація зворотна, оскільки ароматичне кільце притягує електрофільні, а не нуклеофільні частинки. У реакціях електрофільного заміщення атакуючою частинкою є позитивний іон або позитивна частина диполя. Електрофуг обов'язково повинен відщеплюватися без своєї електронної пари. В цих реакціях електрофугами виступають часточки стабільні без пари електронів, необхідної для заповнення зовнішньої оболонки, тобто найбільш слабкі кислоти Льюїса. Типовим електрофугом є протон.

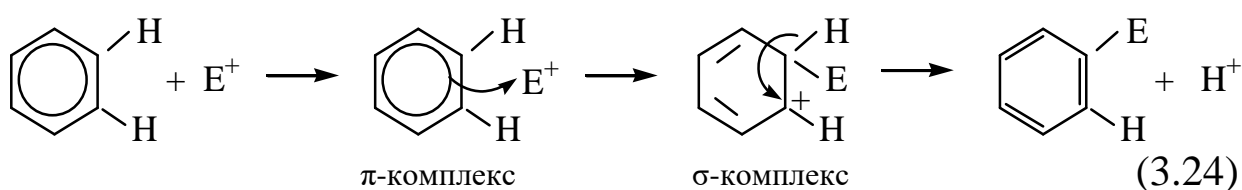
Для бензену характерним є утворення деякої електронної густини поза межами плоскої молекули. Можна очікувати, що така електронна густина буде легко піддаватися атаці електрофілом. Тоді на першій стадії атаки матиме місце взаємодія між відповідним електрофілом і делокалізованими *p*-орбіталями ароматичної системи з утворенням так званого  $\pi$ -комплексу. Так, толуен утворює за охолодження до  $-78^\circ\text{C}$  комплекс з гідрогенхлоридом у моль-

ному співвідношенні 1:1, причому реакція зворотна. Той факт, що в цьому випадку не відбувається утворення зв'язку між атомом карбону й протоном гідрогенхлориду, підтверджується даними реакції з DCl. Зв'язок C–D не утворюється. Ароматичні сполуки утворюють  $\pi$ -комплекси також з галогенами й аніоном  $\text{Ag}^+$ , а комплекси з пікриною кислотою є стійкими кристалічними сполуками.

Ці  $\pi$ -комплекси не є класичними хімічними сполуками, у яких електрофільний реагент зв'язаний з якимось конкретним атомом карбону. Більшість  $\pi$ -комплексів легко розкладаються за нагрівання або під час дії води. Розчини їх не проводять струм. Чим більшою  $\pi$ -електронною густиною володіє сполука, тим легше утворюються  $\pi$ -комплекси.

$\pi$ -Комплекси алюміній хлориду з бенzenом є об'ємними. Атом алюмінію, який має деякий дефіцит електронної густини, намагається добудувати електронну оболонку до октету під час взаємодії зі всією електронною хмарою бензену. Атом алюмінію знаходиться на однаковій відстані від усіх атомів карбону. Якщо дипольний момент бензену дорівнює нулю, а бромистого алюмінію всього 0,1 D, то зафарбований у жовтий колір  $\pi$ -комплекс має дипольний момент 5,0 D. Це слугує доказом зміщення  $\pi$ -електронної хмари бензену в напрямку до атома алюмінію і нагромадження електронної густини на атомах бром.

У присутності електроноакцепторних сполук, наприклад  $\text{AlCl}_3$ , між електрофілом й ароматичною системою утворюється комплекс, дещо відмінний від попереднього. Якщо в цьому випадку замінити HCl на DCl, то атом гідрогену кільця легко обмінюється на дейтерій. Такий обмін свідчить про утворення  $\sigma$ -комплексу, у якому  $\text{H}^+$  або  $\text{D}^+$  утворює істинний зв'язок з атомом карбону кільця. Позитивний заряд делокалізується по інших п'яти атомах карбону кільця за участю  $p$ -орбіталей, а атоми дейтерію і гідрогену розташовані в площині, яка перпендикулярна до площини кільця. Утворюється структура, аналогічна до циклопентадієнілкатіону, енергія спряження в якому тільки на 41 кДж/моль менша, ніж у бензену й дорівнює 109 кДж/моль:

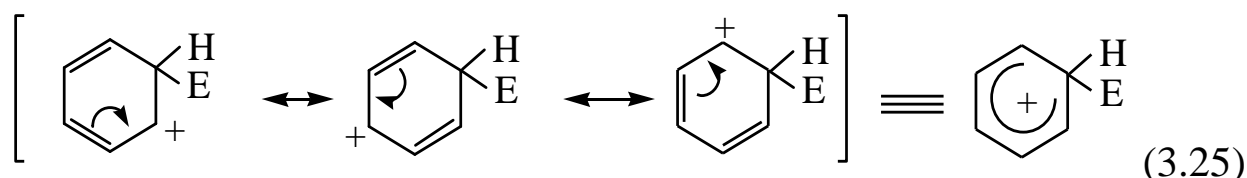


Той факт, що в цьому випадку має місце утворення двох різних комплексів, підтверджується відмінністю в їх властивостях. Так, утворення  $\pi$ -комплексу не приводить до суттєвої зміни кольору й супроводжується незначною зміною спектра, що свідчить про невеликі зміни в електронній структурі. У присутності  $\text{AlCl}_3$  спостерігається зміна кольору до зеленого, розчин стає електропровідним, спектр поглинання бензену різко змінюється.

Необхідно відзначити, що під час дії на ароматичну сполуку тільки гідрогенхлориду або тільки кислоти Льюїса утворюються лабільні  $\pi$ -комплекси. Імовірно, що за одночасної їх дії утворюється дуже сильна кислота  $\text{HAlCl}_4$ , протон якої здатний, порушивши ароматичність, утворити  $\sigma$ -комплекс. Реакція може закінчуватися шляхом виділення протона з  $\sigma$ -комплексу під час дії  $\text{AlCl}_4^-$  з утворенням заміщеного бензену. При цьому, якщо в реакції бере участь  $\text{HCl}$ , має місце простий обмін гідрогену, а у випадку  $\text{DCl}$  має місце заміщення гідрогену на дейтерій.

Теоретично можливий альтернативний шлях закінчення реакції, оскільки  $\sigma$ -комплекс міг би реагувати з  $\text{AlCl}_4^-$  з відщепленням  $\text{Cl}^-$ . Але такий шлях реакції привів би до реакції приєднання за подвійним зв'язком бензенового кільця, а це спричинило б порушення ароматичності системи, що пов'язано зі значними енергетичними затратами. Тому енергетично доцільніше протікання реакції відщеплення, а не приєднання. Система делокалізації  $\pi$ -електронів відновлюється й утворюється продукт ароматичної системи.

Варто очікувати, що утворення  $\sigma$ -комплексу потребує значної затрати енергії. Але насправді реакції електрофільного заміщення протікають за невисоких температур. Затрати енергії на утворення  $\sigma$ -комплексу частково компенсуються за рахунок енергії утворення нового зв'язку з електрофілом і, по-друге, деякою стабілізацією позитивно зарядженого  $\sigma$ -комплексу за рахунок делокалізації заряду.



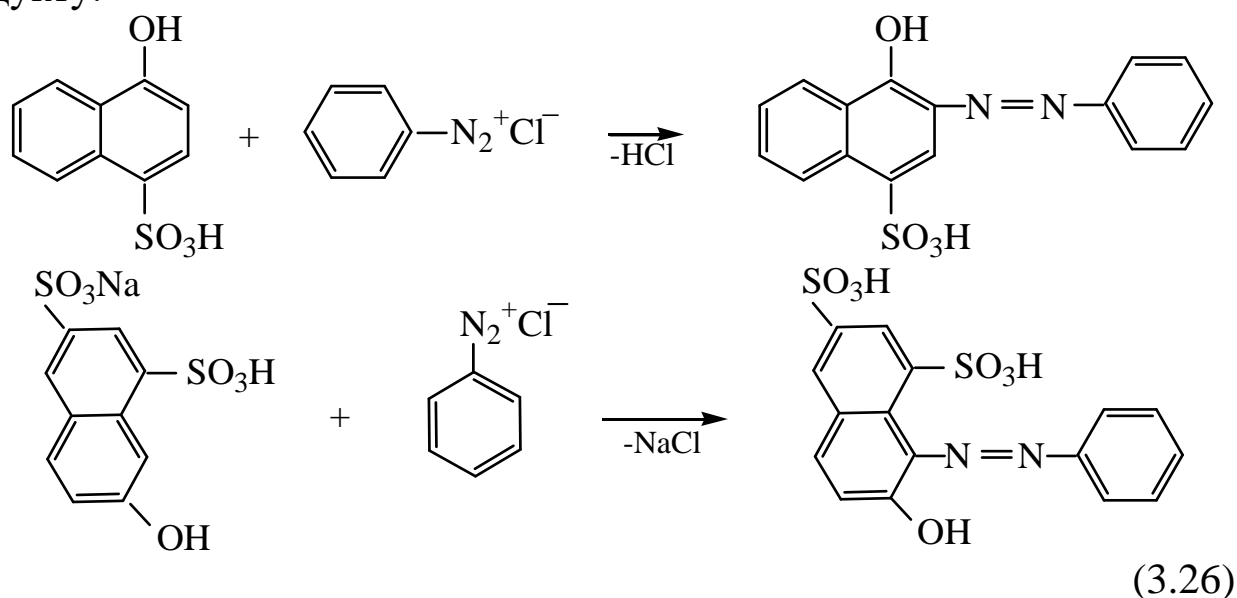
Правильність припущення про утворення  $\sigma$ -комплексу підтвердили досліди, у яких вдалося виділити такі  $\sigma$ -комплекси.

Сьогодні вважається загальноприйнятим, що реакції електрофільного заміщення в ароматичному ряду протікають як двохста-

дійний процес з утворення  $\pi$ - і  $\sigma$ -комплексу. Утворення  $\pi$ - і  $\sigma$ -комплексу аналогічне реакціям приєднання в олефінів, різниця полягає тільки в заключній стадії. Для ароматичних сполук характерна реакція заміщення, для олефінів – приєднання.

Доказом двостадійності служить той факт, що під час заміни в субстраті гідрогену на дейтерій і тритій ізотопний ефект практично не спостерігається. Тобто приєднання електрофільної частинки й відщеплення протона проходять не одночасно, при цьому лімітуючою стадією є утворення карбокатиона за двостадійним механізмом, де ще не зачіпається зв'язок Ar–H. Для деяких випадків ізотопний ефект усе ж спостерігається, але його величина значно менша очікуваної за механізмом  $S_E2$  і синхронним механізмом. Один з факторів, що впливає на появу ізотопного ефекту, є стеричні затруднення.

Зокрема, під час азосполучення кислоти Невіль-Вінтера (4-гідроксинафтален-1-сульфонова кислота) з бензендіазонієм ізотопний ефект не спостерігається, тоді як під час взаємодії з  $\gamma$ -сіллю (7-гідроксинафтален-1,3-дисульфонової кислоти мононатрієва сіль) він має величину 6,55. Через стеричні затруднення  $\sigma$ -комплекс з  $\gamma$ -солі важко втрачає протон (затруднений підхід основи). Введення основи (піридину) значно збільшує швидкість утворення кінцевого продукту.



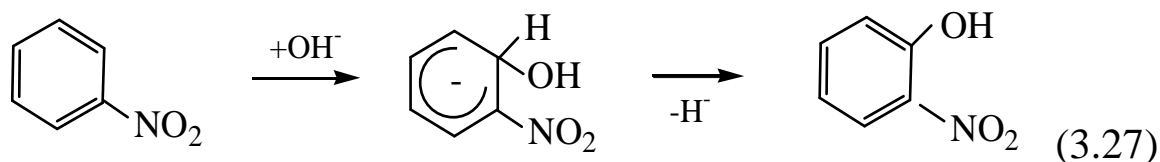
Механізм  $S_E1$  для ароматичних систем зустрічається дуже рідко. Такий механізм можливий тільки в тому випадку, коли має місце відщеплення атома карбону (реакції декарбоксилювання ароматичних кислот і декарбонілювання ароматичних альдегідів) або в

присутності дуже сильної основи. Він включає дві стадії з проміжним утворенням карбоаніону й наступною атакою електрофілом.

Класичними прикладами реакцій електрофільного заміщення для ароматичних систем є реакції галогенування, сульфування, нітрування, алкілювання й ацилювання за Фріделем–Крафтсом, азосполучення.

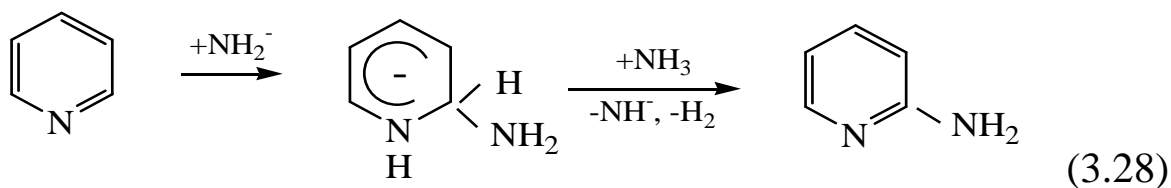
### 3.3.4 Механізм реакцій нуклеофільного заміщення в ароматичних системах

Оскільки типові реакції електрофільного заміщення в ароматичних системах визначаються наявністю  $\pi$ -електронної хмари, можна очікувати, що в присутності сильних електроноакцепторних замісників, які відтягують електронну густину, можлива атака кільця нуклеофілом. Дійсно, під час сплавлення нітробензену з поташем на повітрі утворюється *о*-нітрофенол.



Нітрогрупа здатна стабілізувати від'ємно заряджений проміжний комплекс і, що більш важливо, перехідний стан, для якого ця структура служить моделлю. Така стабілізація буде мати місце за умови, якщо іон гідроксилу приєднується в *орто*- або *пара*-положеннях, і буде відсутня у випадку *мета*-приєднання. Незважаючи на розміри сусідньої нітрогрупи, перевага надається атаці в *орто*-положення, оскільки індукційний ефект нітрогрупи краще проявляється на незначній віддалі. У разі відсутності окиснювачів за високої температури сам нітробензен може діяти як окисник, з переходом його в азоксибензен, що відповідно знижує вихід цільового продукту.

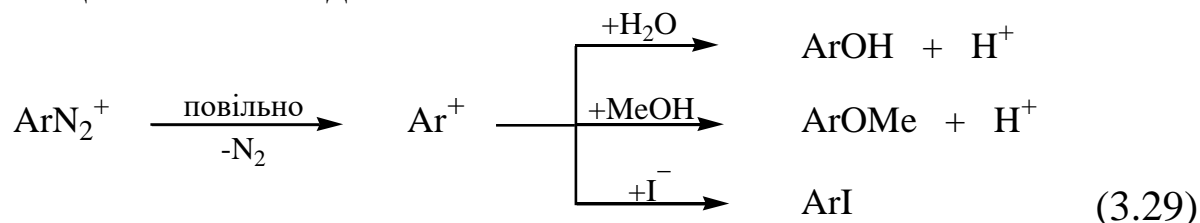
Класичним прикладом нуклеофільного заміщення є реакція Чічібабіна (взаємодія піридину з амідом натрію  $\text{NaNH}_2$ ). При цьому утворюється  $\alpha$ -амінопіридин.





Реакції нуклеофільного заміщення в ароматичних сполуках більш характерні для заміщення атомів, відмінних від гідрогену, і групи, що відщеплюються, відділяються легше, ніж гідрид-аніон. Таке заміщення може протікати як за механізмом  $S_N1$ , так і  $S_{N2\text{аромат}}$ .

Класичним прикладом реакції, що протікає за механізмом  $S_N1$ , є заміщення в солях діазонію:



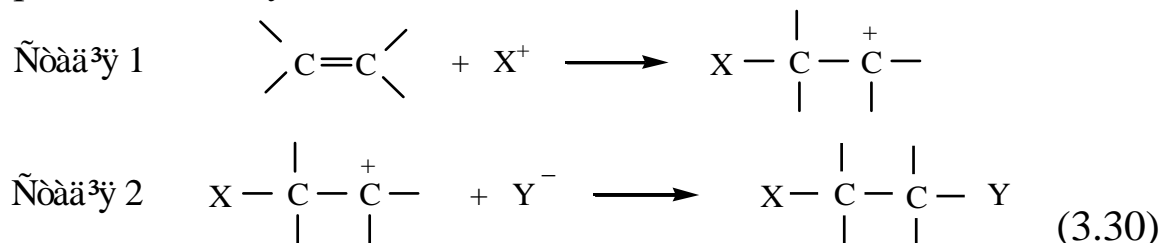
Лімітуючою стадією в цій реакції є відщеплення азоту від діазоній-катиона, з наступною швидкою реакцією між арил-катионом і нуклеофілом, яка не залежить від концентрації нуклеофілу. Більша кількість реакцій перетворень солей діазонію, особливо в слабополярних розчинниках, однак, протікає за радикальним механізмом.

### 3.3.5 Механізм реакції приєднання

Приєднання до подвійного або потрійного зв'язку може проходити за чотирма основними напрямками. Три з них являють собою двостадійні процеси, у яких перша стадія – атака електрофілу, нуклеофілу або радикалу. Друга стадія полягає в рекомбінації інтермедіату відповідно з від'ємною, позитивною або нейтральною частинами. У механізмі четвертого типу атака на два атоми карбону подвійного або потрійного зв'язку проходить одночасно (періциклічне приєднання). Реалізація кожного з можливих процесів у конкретному випадку визначається природою субстрату, реагенту й умовами проведення реакції.

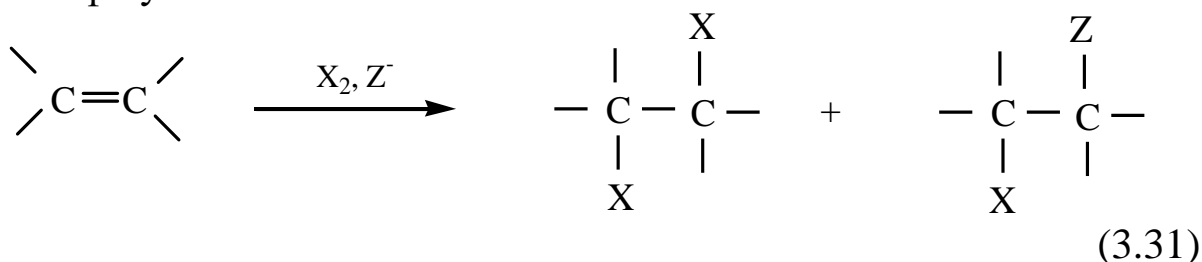
Під час приєднання до подвійного карбон-карбонowego зв'язку наявність  $p$ -електронної густини приводить до підвищеної реакційної здатності похідних етилену. Оскільки  $p$ -електрони легкодоступні, можна очікувати, що вони будуть відігравати екрануючу роль під час атаки нуклеофільних реагентів. Характерною для таких систем є реакція, коли реагентом виступають електронодефіцитні частинки,  $X^+$  і  $X^\bullet$  (радикали теж можна розглядати як електронодефіцитні частинки). Тому для реакцій приєднання до подвій-

ного карбон-карбонového зв'язку більш характерним є електрофільне приєднання. У разі реалізації цього механізму до подвійного або потрійного зв'язку наближається позитивна частинка, і на першій стадії проходить утворення зв'язку через перетворення пари електронів  $\pi$ -зв'язку в  $\sigma$ -зв'язок:

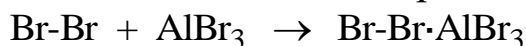


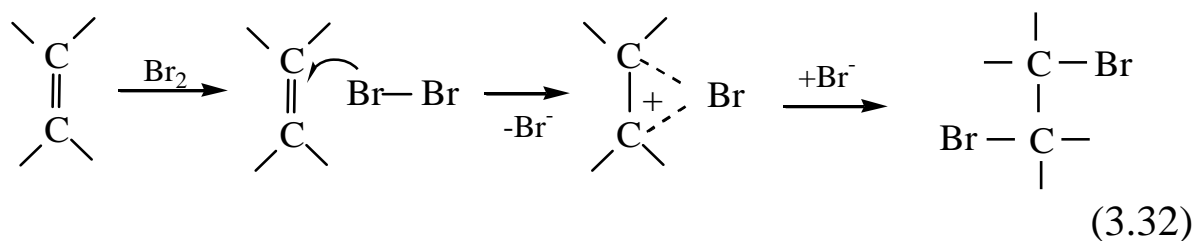
Як і у випадку електрофільного заміщення X не обов'язково повинен бути позитивним іоном, а може являти собою позитивну частину диполя, причому негативно заряджена частинка відщеплюється або на першій стадії, або відразу після її завершення. У будь-якому випадку проміжний карбокатион несе позитивний заряд на другому атомі карбону. На другій стадії карбокатион сполучається із частинкою, яка несе пару електронів, і тому має негативний заряд.

Можна було б очікувати, що приєднання галогенів до подвійного зв'язку повинно проходити як простий одностадійний процес. Але було виявлено, що приєднання, наприклад бром, проходить стереоспецифічно з утворенням не *цис*-, а *транс*-ізомерів. А приєднання галогену в присутності нуклеofilів, таких як  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , приводить до часткового приєднання до одного з атомів карбону нуклеофілу:



З урахуванням цих факторів вважають, що приєднання проходить як ступінчатий процес, який ініціюється позитивним кінцем молекули бром, яка поляризується під дією *p*-електронної густини подвійного зв'язку або під дією каталізаторів:





У результаті первинної взаємодії бромів з *p*-електронною хмарою молекули отримують перехідний комплекс, з якого утворюється карбокатион, у якому атом бромів зв'язаний з карбоном  $\sigma$ -зв'язком. Процес завершується атакою бромід-аніона, яка приводить до утворення диброміду. Кінетичні дані вказують, що лімітуючою стадією процесу є утворення карбокатиону, приєднання бромід-аніона проходить швидко. Тому в присутності інших нуклеофілів можливе утворення змішаних продуктів. У зв'язку з тим, що бром є достатньо об'ємним замісником, атака ззаду протікає легше, що приводить до утворення *транс*-ізомерів.

Було показано, що під час приєднання галогенів до похідних ацетилену теж переважно утворюються *транс*-ізомери, співвідношення кількості *транс*-ізомера до *цис*-ізомера 7:3.

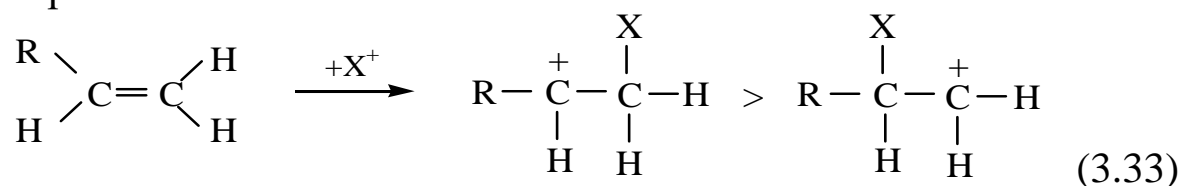
Оскільки лімітуючою стадією є приєднання першого галогену, швидкість якого визначається величиною *p*-електронної хмари, можна очікувати, що введення електронодонорних замісників буде збільшувати швидкість реакції, а введення електроноакцепторних – зменшувати.

Для нуклеофільного заміщення ситуація зворотна. Ця реакція краще проходить із субстратами, які містять три або чотири електроноакцепторні групи, серед яких найбільш поширені флуор та ціан-група. Вплив замісників настільки значний, що можна стверджувати: прості олефіни не реагують за нуклеофільним механізмом, а полігалогено- і поліціаноолефіни не вступають у реакції, які йдуть за електрофільним механізмом.

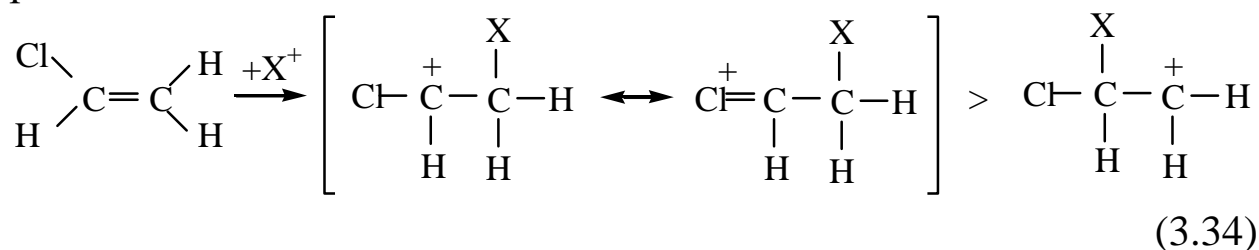
Субстрати, які містять потрійні зв'язки, як правило, більш піддатливі до нуклеофільної і менш – електрофільної атаки, порівняно з подвійними зв'язками, незважаючи на більш високу електронну густину в алкінах. Такий факт пояснюють тим, що електрони потрійного зв'язку утримуються більш міцно через меншу відстань між атомами карбону, тому електрофілу важче відірвати пару електронів від такого зв'язку.

Вільнорадикальне приєднання може проходити із субстратами будь-якого типу. Головний фактор тут – наявність вільних радикалів реагенту. Деякі реагенти, наприклад  $\text{HBr}$ ,  $\text{RSH}$ , звичайно атакують за іонним механізмом, але в присутності ініціаторів вільних радикалів механізм змінюється і відбувається приєднання за вільнорадикальним типом.

У разі приєднання несиметричних реагентів до несиметричних субстратів виникає питання: з якого боку подвійного або потрійного зв'язку приєднується той чи інший фрагмент реагенту. У випадку електрофільної атаки відповідь на це питання дає *правило Марковнікова*: позитивно заряджена частина реагенту приєднується до того атома подвійного або потрійного зв'язку, з яким зв'язано більше атомів гідрогену. Для такої регіоселективності був запропонований ряд пояснень, найбільш імовірно з яких полягає в тому, що  $\text{X}^+$  приєднується так, щоб утворився найбільш стабільний карбокатион. Так, для алкільної групи вторинні карбокатиони стабільніші, ніж первинні:

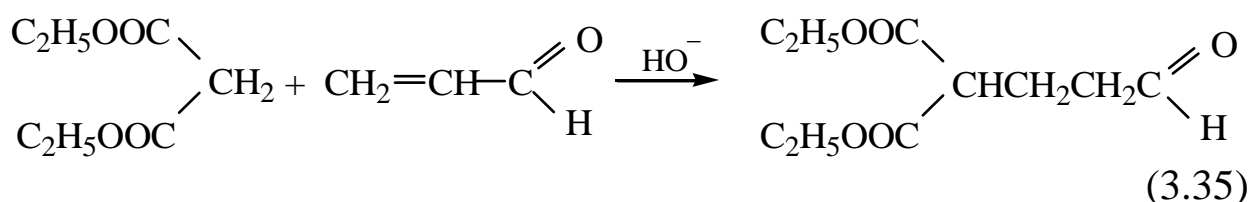


Правило Марковнікова справедливе й для галогензаміщених ненасичених сполук, оскільки галогени стабілізують карбокатиони резонансом:



Для олефінів, які містять сильні електроноакцепторні групи, правило Марковнікова може порушуватися. Наприклад, атака на  $\text{Me}_3\text{N}^+-\text{CH}=\text{CH}_2$  за правилом Марковнікова приведе до іона, який має позитивні заряди на двох сусідніх атомах.

Напрямки атаки в нуклеофільному приєднанні вивчені мало, крім реакції приєднання за Міхаелем до сполук типу  $\text{C}=\text{C}-\text{Z}$ . Тут заряджена частинка реагенту завжди регіоселективно атакує атом карбону подвійного зв'язку, який більш віддалений від  $\text{Z}$  (сильного електроноакцептора):

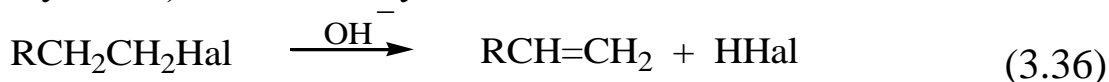


У реакціях вільнорадикального приєднання основний вплив виявляють стеричні фактори. Усі субстрати типу  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  переважно піддаються атаці по  $\text{CH}_2$ -групі незалежно від природи  $\text{X}$  і реагенту. У разі такого реагенту як  $\text{HBr}$  вільнорадикальне приєднання проходить у супереччя правилу Марковнікова.

### 3.3.6 Механізм реакції відщеплення

Реакціями відщеплення називаються реакції, під час яких з вихідної молекули видаляються два атоми або дві групи без заміщення іншими атомами чи групами. У більшості таких реакцій атоми або групи відщеплюються від двох сусідніх атомів карбону (причому від одного відщеплюється протон, а від другого нуклеофіл), і між цими атомами утворюється кратний зв'язок (подвійний або потрійний).

Добре відома реакція відщеплення гідрогенгалогеніду (дегідрогалогенування), яка каталізується основами, від алкілгалогенідів:

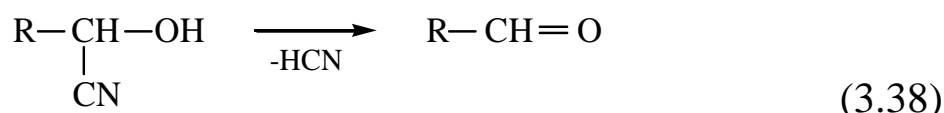


або дегідратація спиртів, яка каталізується кислотами:



При реакції  $\beta$ -відщеплення атом карбону, від якого відщеплюється нуклеофіл, називають  $\alpha$ -атомом карбону, а карбон, який втрачає протон, –  $\beta$ -атомом карбону.

Відомі також реакції, при яких дві групи відщеплюються від одного атома карбону ( $\alpha$ -відщеплення) або від атома карбону й сусіднього гетероатому:

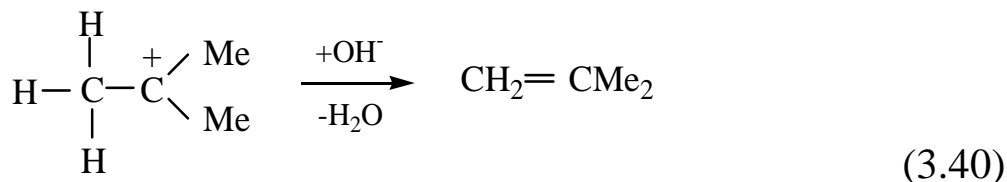


Реакції відщеплення можуть проходити як за моно-, так і за бімолекулярним механізмом. Відповідно ці реакції позначають  $\text{E1}$  і  $\text{E2}$ . У разі механізму  $\text{E1}$ , як й у випадку механізму  $\text{S}_{\text{N}}1$ , швидкість реакції залежить тільки від концентрації субстрату, тобто в лімі-

туючій стадії беруть участь тільки молекули субстрату. Так, у випадку реакції за участю бромистого етилу, швидкість процесу є фактично швидкістю утворення карбокатиону, що входить до складу іонної пари:

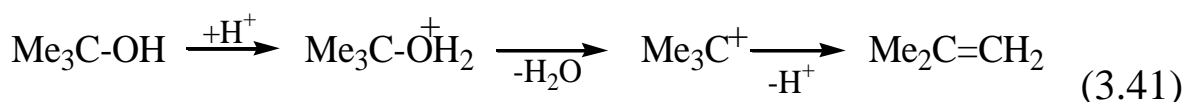


За цією стадією може слідувати швидка атака іншими компонентами системи, наприклад, гідроксид-аніоном або молекулою води. Якщо при атаці реагенти діють як нуклеофіли, тоді має місце реакція заміщення. Коли ж реагенти діють як основи (тобто як донори електронної пари щодо гідрогену), у цьому випадку результатом реакції буде відщеплення протона від  $\beta$ -атому карбона з утворенням алкену:



Очевидно, що умови, які сприяють проходженню реакції за механізмом  $\text{S}_{\text{N}}1$ , будуть сприяти й проходженню реакції за механізмом  $\text{E}_1$ , оскільки в обох випадках визначальною стадією є утворення карбонієвого катіона. Відношення мономолекулярного відщеплення до заміщення зберігається майже постійним для даної алкільної групи, незалежно від того, яка група відщеплюється у вигляді аніона. Звідси витікає, що реакції  $\text{E}_1$  і  $\text{S}_{\text{N}}1$  є пов'язаними й конкуруючими, а проміжним продуктом є карбокатион. Але зміна структури алкільної групи суттєво змінює співвідношення заміщення і відщеплення. Розгалуження при  $\beta$ -атомі сприяє відщепленню за  $\text{E}_1$ . Так, у випадку  $\text{MeCH}_2\text{CMe}_2\text{Cl}$  утворюється тільки 34 % алкену, тоді як для  $\text{Me}_2\text{CHCMe}_2\text{Cl}$  вже 62 %. Такий ефект можна пояснити стеричними причинами.

За механізмом  $\text{E}_1$  протікає також реакція дегідратації спиртів, яка каталізується кислотами:



У випадку механізму  $\text{E}_2$  швидкість відщеплення, наприклад гідроген галогеніду від галогеналкілу, залежить від концентрації галогеналкілу й гідроксид-аніона. Цю залежність можна пояснити тим, що відщеплення протона від  $\beta$ -атома під дією основи відбува-

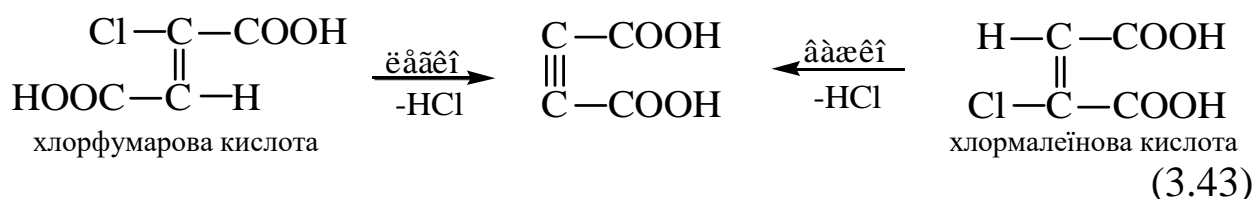
ється одночасно з відщепленням галогенід-іона від  $\alpha$ -атома карбону:



Той факт, що лімітуючою стадією процесу є розрив зв'язку С–Н, доведено наявністю первинного кінетичного ізотопного ефекту, який спостерігається при заміні атома протію при  $\beta$ -атомі карбону на атом дейтерію.

Реакції відщеплення, які протікають за механізмом E2, стереоспецифічні: вони проходять значно швидше, якщо групи, що відщеплюються, розташовані в *транс*-положенні одна до іншої.

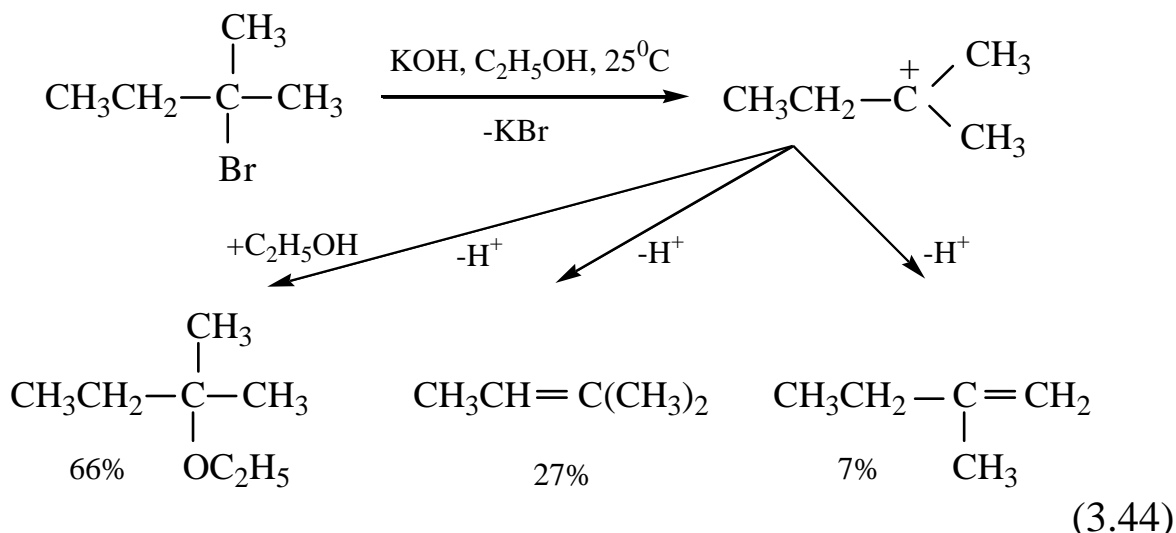
У випадку гексахлорциклогексану один з ізомерів відщеплює HCl на 4 порядки повільніше, ніж інші ізомери, причому цей ізомер відрізняється від інших тим, що не має жодної пари *транс*-розміщених галогенів. Аналогічна ситуація спостерігається, коли групи, що відщеплюються, просторово зафіксовані подвійним зв'язком. Так, відщеплення HCl протікає значно легше для хлорфумарової кислоти, ніж для хлормалеїнової:



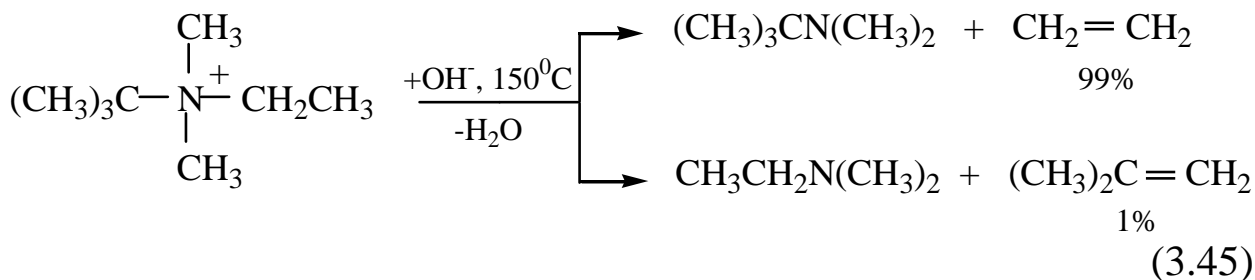
Багато реакцій відщеплення, які каталізуються основами, для алкілгалогенідів і онієвих солей повинні приводити до утворення різних алкенів. Співвідношення, у якому фактично утворюються алкени, залежить від:

- 1) відносної легкості відщеплення протона;
- 2) доступних альтернативних  $\beta$ -положень;
- 3) відносної стабільності перехідного стану;
- 4) стеричних факторів (розміру основи й групи, що відщеплюється).

Узагальнення експериментальних даних привели до двох правил. Згідно з правилом Зайцева, яке справедливе для відщеплення в алкілгалогенідах і спиртах, має місце переважне утворення алкену, який несе більшу кількість алкільних груп. Правило Зайцева пояснюється третім фактором, тобто вищою стабільністю вторинного карбокатиона:



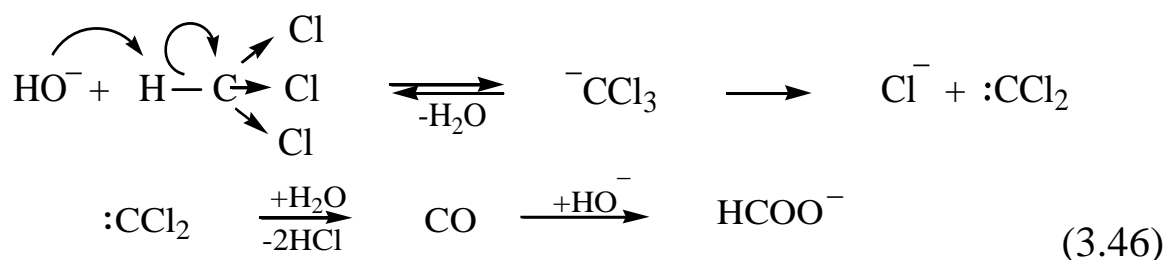
Згідно з правилом Гофмана, яке справедливе більше для онієвих сполук ( $^+\text{NR}_4$ ,  $^+\text{SR}_3$ ), має місце переважне утворення менш стабільного алкену, який несе меншу кількість алкільних груп (тобто  $\alpha$ -олефінів). Так, при нагріванні *трет*-бутилетиладиметиламонію утворюється, головним чином, етилен, а не пропілен:



Це можна пояснити, виходячи з першого фактора. Індуктивний ефект метильної групи в пропільному заміснику знижує здатність до відщеплення атомів гідрогену, які зв'язані з  $\beta$ -атомом карбону цього замісника. В етильному заміснику подібний ефект відсутній і доцільнішим є відрив протона від  $\beta$ -атома етильного замісника. Таким чином, можна вважати, що при відщепленні за правилом Зайцева найбільш важливими є ефекти спряження алкільних груп, тоді як при відщепленні за правилом Гофмана переважають індуктивні ефекти. Збільшення ролі стеричних факторів (розміру групи, що відривається, і розгалуженості вихідної сполуки) приводить до збільшення ролі відщеплення за Гофманом.

Реакції  $\alpha$ -відщеплення зустрічаються рідше. Відомим прикладом такої реакції є гідроліз хлороформу під дією сильної основи:

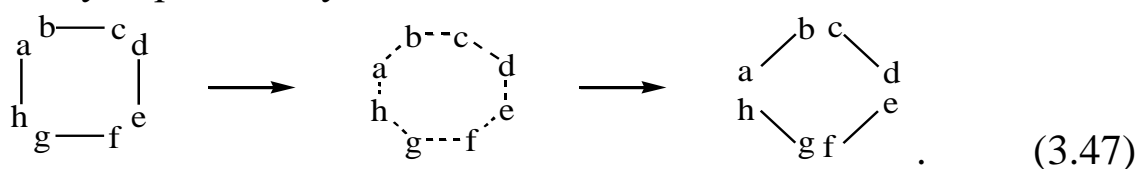




Початкова атака гідроксид-аніоном гідрогену, а не карбону, зумовлена електроноакцепторною дією атомів хлору, яка підвищує кислотність гідрогену. Рухливість гідрогену підтверджується легкістю ізотопного обміну гідрогену на дейтерій.

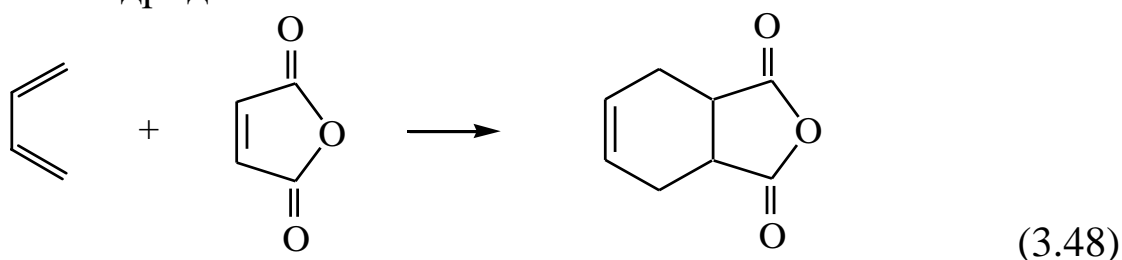
### 3.3.7 Перициклічні реакції

До цього типу реакцій належать реакції, у яких перебудова системи орбіталей відбувається в єдиному багатоцентровому циклічному перехідному стані:



За характером утворення продуктів перициклічні реакції найчастіше належать до реакцій приєднання, фрагментації (відщеплення) і перегрупування. Перициклічні реакції проходять переважно як термічні (під дією нагрівання) або фотохімічні.

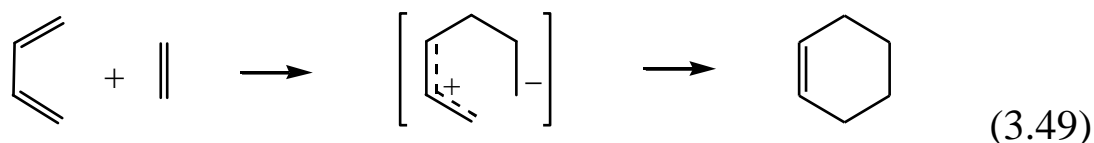
Класичним прикладом перициклічної реакції є реакція Дільса–Альдера. Розглянемо її на прикладі взаємодії 1,3-бутадієну з малеїновим ангідридом.



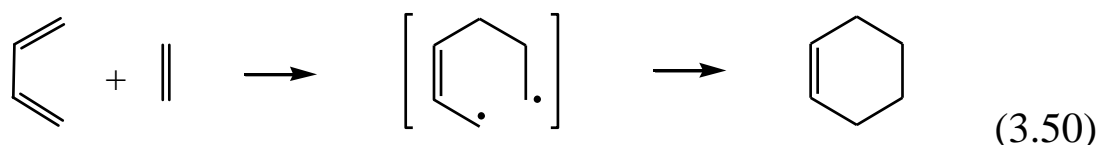
У цьому випадку має місце 1,4-приєднання, яке проходить через циклічний перехідний стан і приводить до цис-приєднання. Наявність електронодонорних замісників у бутадієні й електроноакцепторних у малеїновому ангідриді полегшує реакцію Дільса–Альдера. Відсутність електроноакцепторних замісників у дієнофілі практично зупиняє реакцію. Крім малеїнового ангідриду як дієно-

філ може виступати *n*-бензохінон, акролеїн, діетиловий естер ацетилендикарбонової кислоти.

В літературі розглядають три можливі механізми реакції Дільса–Альдера. Згідно з першим, реакція проходить як двостадійний процес, причому на першій стадії за рахунок гетеролітичного утворення нового зв'язку C–C утворюється біполярний іон (цвіттер-іон):

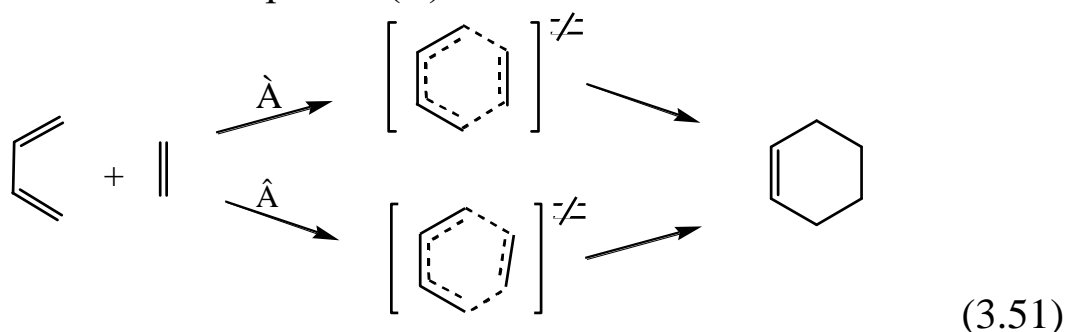


Згідно з другим механізмом, утворення нового зв'язку проходить за рахунок гомолітичного процесу, і на першій стадії утворюється бірадикальний інтермедіат:



У випадку цвіттер-іонного й бірадикального механізмів перша стадія має бути лімітуючою, оскільки рекомбінація іонів протилежного заряду чи вільних радикалів має проходити дуже швидко.

Згідно з третім механізмом, реакція проходить в одну стадію через перехідний стан циклічної будови. Шість  $\pi$ -електронів утворюють єдину делокалізовану систему, і потім відбувається перерозподіл електронної густини, що охоплює всю молекулу. Відповідно до цього механізму, взаємодія відбувається узгоджено синхронно (A) або узгоджено асинхронно (B):



У перехідному стані узгодженого процесу утворюється загальна система делокалізованих молекулярних орбіталей, і розгляд таких процесів у рамках уявлень про локалізовані зв'язки є малопродуктивним. У разі пояснення таких реакцій найрезультативнішими виявились уявлення, що ґрунтувалися на різних квантово-механічних підходах й особливо на методі збуджених молекулярних орбіталей.

### 3.4 Номенклатура органічних сполук

Номенклатура органічних сполук виникла практично разом з першими теоретичними поглядами на їх хімічну будову. Хімічна номенклатура – це міжнародні правила мовлення та написання для хіміка-органіка, які використовуються для утворення та індексації назви органічної сполуки. Відомі три основні різновиди номенклатури органічних сполук: 1) тривіальна; 2) раціональна; 3) систематична або міжнародна (IUPAC).

Тривіальна номенклатура (емпірична) – це історичні назви органічних сполук, дані їм за природним джерелом походження – яблучна кислота, мурашина кислота, янтарна кислота, сечовина; за методом одержання – піровиноградна кислота; за іменем першовідкривача – реактив Грин'єра, кетон Міхлера.

Систематична номенклатура утворює загальноприйняті правила утворення назв органічних сполук.

На межі зазначених видів номенклатури перебувають напівтривіальні або напівсистематичні назви. Вони ґрунтуються на тривіальних назвах, але використовують префікси, суфікси або закінчення, типові для систематичної номенклатури (наприклад назви деяких гідрокарбонів й амінокислот).

Для написання назви сполуки визначають тип номенклатури (замісникова, радикально-функціональна, адитивна, кон'юктивна або замінна), яку доцільно використовувати до даної сполуки.

**Замісникова номенклатура IUPAC** використовується при заміні атома або атомів гідрогену в головній структурі найпростіших гідрокарбонів іншими залишками або функціональними (характеристичними) групами, які називаються замісниками. При складанні назв необхідно визначити всі функціональні групи, що входять до складу сполуки, і вибрати серед них головну (старшу).

Розміщення деяких загальних класів сполук у порядку зменшення старшинства:

1. Радикали.
2. Аніони.
3. Катіони
4. Цвіттеріони

5. Кислоти в такому порядку:  $\text{COOH}$ ,  $\text{C(=O)OOH}$ , далі послідовно їх S- і Se-похідні, після яких ідуть сильфонові, сульфінові, селенінові, фосфінові, арсинові кислоти та ін.

6. Ангідриди.

7. Естери.

8. Ацилгалогеніди (галогенангідриди).

9. Аміді.

10. Гідразини.

11. Іміді.

12. Нітрили

13. Альдегіди й далі послідовно їх S-, Se- і Te-аналоги.

14. Кетони й далі послідовно їх S-, Se- і Te-аналоги.

15. Спирти, потім феноли й далі послідовно їх S-, Se- і Te-аналоги.

16. Гідропероксиди й далі послідовно їх S-, Se- і Te-аналоги.

17. Аміни.

18. Іміни.

19. Гідразини, фосфазини, тощо.

20. Етери і далі послідовно їх S- і Se-аналоги.

21. Пероксиди.

За правилами IUPAC деякі другорядні функціональні групи завжди позначаються в префіксі (табл. 3.2). Вважають, що такі сполуки, як гідрокарбони, галогенпохідні, етери, тіоетери, нітро- і нітрозосполуки, азосполуки, діалкілпероксиди, не належать до головних функціональних груп.

Таблиця 3.2

**Характеристичні групи в замісниковій номенклатурі, які вказуються лише в префіксі (за абеткою)**

Група	Префікс	Група	Префікс
-Br	Бром-	$=\text{N}_2$	Діазо-
-Cl	Хлор-	-NO	Нітрозо-
-F	Флуор-	-NO <sub>2</sub>	Нітро-
-I	Йодо-	-OR	R-окси-

У табл. 3.3 наведені функціональні групи, які розташовані за порядком зменшення старшинства. Головна група при цьому позначається в суфіксі, а інші – у префіксі.

Таблиця 3.3

**Головні функціональні групи у замісниковій номенклатурі та їх позначення за порядком зменшення старшинства**

Клас сполуки	Загальна формула	Позначення	
		у префіксі	у суфіксі
Катіони	$R_3O^+$ , $R_3S^+$ , $R_4N^+$	-оніо <sup>*</sup> -	-оній <sup>*</sup>
Карбонові кислоти	$R-COOH$ $-(C)-OOH)^{**}$	Карбокси- -	карбонова кислота -ова кислота
Сульфонові кислоти	$R-SO_2-OH$	Сульфо-	-сульфонова кислота
Солі кислот	$-COOM$ $-(C)OOM$	- -	метал...карбоксилат метал...ат
Естери	$-COOR$ $-(C)OOR$	R-оксикар- боніл-	R...карбоксилат R...оат
Галоген-ангідриди	$-CO-Hal$	галоформіл- -	-карбоніл-галогенід -оїлгалогенід
Аміди	$R-CONH_2$	карбамоїл- -	-карбоксамід -амід
Альдегіди	$R-CHO$	форміл- оксо-	-карбальдегід -аль
Кетони	$R_2C=O$	оксо-	-он
Спирти	$R-OH$	гідрокси-	-ол
Феноли	$Ar-OH$	гідрокси-	-ол
Аміни	$R-NH_2$	аміно-	-амін
Етери	$-OR$	R-окси-	-
Пероксиди	$-O-OR$	R-діокси-	-

<sup>\*</sup>Перед позначенням вказується природа катіона:оксоніо- або -оксоній, сульфоніо- або -сульфоній, амоніо- або -амоній.

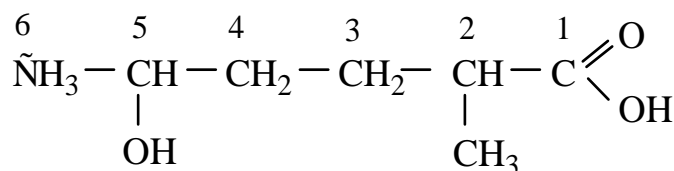
<sup>\*\*</sup>Атом карбону, що в дужках, при нумерації входить до головного карбонового ланцюга.

Після визначення головної групи необхідно встановити родоначальну структуру, яка складає основу назви сполуки, основну циклічну систему або складові компоненти назви. Наприклад, для аліциклічних (аліфатичних) речовин за родоначальну структуру

прийнято головний, найчастіше найдовший, карбоновий ланцюг, для циклічних сполук – відповідний цикл. При цьому всі залишки й функціональні групи, крім старшої, що входять до родоначальної структури, називають загальним терміном – “замісник”.

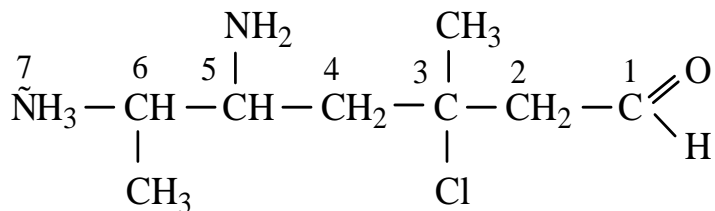
Визначивши родоначальну структуру, її атоми карбону нумерують, виходячи з мінімального (найменшого) номера (локанта) атома карбону головної групи. Після цього складають назву сполуки в цілому в такій послідовності: спочатку за абеткою перераховують усі замісники з їх локантом, крім старшої групи, далі позначають родоначальну структуру (корінь) і наприкінці – старшу функціональну групу або, у разі її відсутності, ненасичені зв'язки.

Наведемо приклади складання деяких сполук:



5-гідрокси-2-метилгексанова кислота

5 – Локант гідроксигрупи, 2 – локант метильної групи (префікс), гексан – родоначальна структура, -ова кислота – старша функціональна група (закінчення).

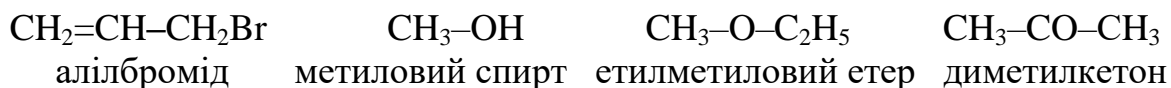


5-аміно-3,6-диметил-3-хлорогептаналь

5, 3, 6, (3) – Локанти, аміно-, метил-, хлоро- – префікси замісників, ди- – помножуючий префікс, гептан – корінь, аль – суфікс.

**Радикально-функціональна номенклатура IUPAC** ґрунтується на раціональній номенклатурі й тому застосовується нечасто. Радикально-функціональна номенклатура відрізняється тим, що окремі терміни, які вказують на основні групи, зв'язуються з назвами радикалів, які вказують решту структури. Характеристичні групи, які можуть визначатися суфіксами в замісниковій номенклатурі, не обов'язково збігаються з групами, які надають назву функціонального класу в радикально-функціональній номенклатурі.

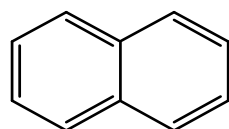
Радикально-функціональні назви утворюються з назви залишку (радикалу) і функціонального класу сполук (кислота, спирт, етер, кетон тощо), наприклад:



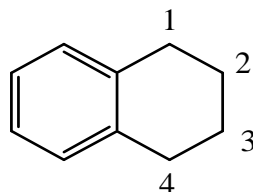
Принцип утворення назв за цією номенклатурою аналогічний до принципів замісничкової номенклатури. Різниця полягає в тому, що в ній для старшої групи застосовують не суфікси, а тільки слова, які утворюють функціональну назву сполуки. Для декількох різних функціональних груп у префіксі позначають усі молодші групи (крім однієї головної), що перераховані також за абеткою, наприклад:



**За адитивною номенклатурою (номенклатурою приєднання)** до назви основної частини молекули додають назву приєднаних до неї атомів. В основному номенклатуру приєднання використовують у випадку приєднання гідрогену (вказують у префіксі як “гідро-”) до складних молекул, наприклад:

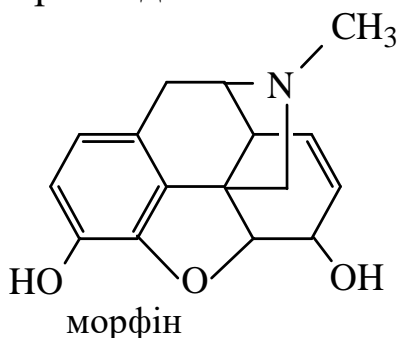


нафтален

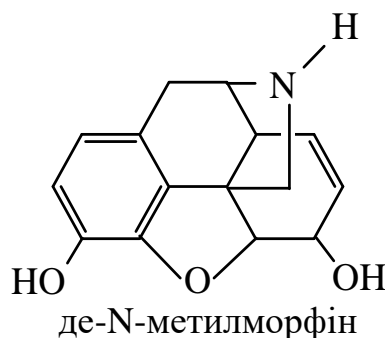


1,2,3,4-тетрагідронафтален

**Субстративна номенклатура** використовується для позначення видалення певних атомів або груп із систематичних або тривіальних назв. Так, ненасиченість в аліфатичних сполуках позначається суфіксами “-ен” і “-ін”, які вказують на втрату атомів гідрогену; видалення води з двох молекул одноосновної кислоти позначається назвою функціонального класу “ангідрид”. Крім того, часто вживається префікс “де-” з назвою групи, яку видалили, наприклад:



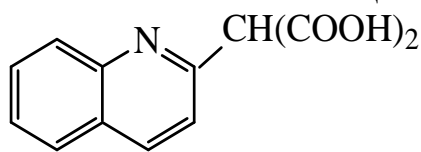
морфін



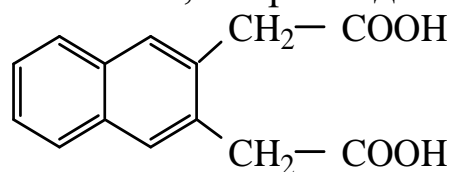
де-N-метилморфін

**Кон'юнктивна (номенклатура об'єднання)** використовується в тих випадках, коли основна група зв'язана з аліциклічним

компонентом, який, у свою чергу, безпосередньо зв'язаний карбон-карбоновим зв'язком із циклічним компонентом, наприклад:

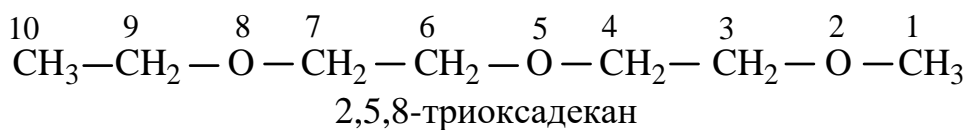


2-хінолінмалонова кислота



2,3-нафталендіоцтова кислота

**Замінну номенклатуру зручно** використовувати для ациклічних і циклічних сполук, у яких  $-\text{CH}_2-$  групи замінені на гетероатоми, наприклад:



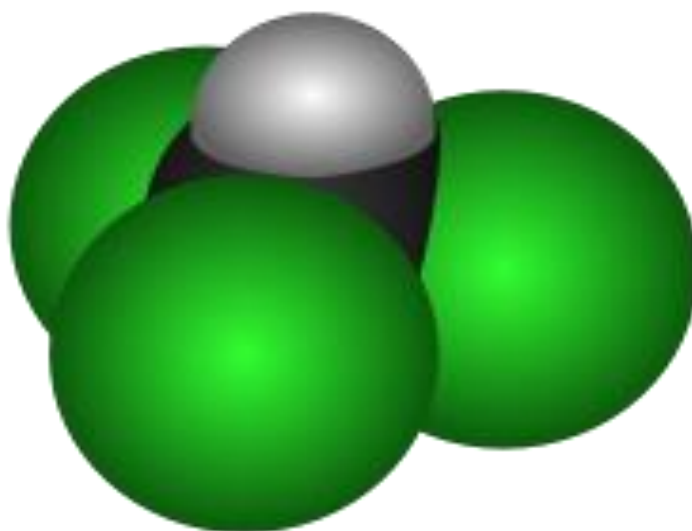
У деяких випадках застосовуються інші варіанти номенклатури IUPAC з метою максимального спрощення побудови назв сполуки, а також полегшення при комп'ютеризації назвоутворення.

Розглянуті принципи номенклатур різного типу є, по суті, лише вступом до численних положень і правил, які будуть частково висвітлені далі в розділах конкретних класів сполук.



# ЧАСТИНА II

## *Аліфатичні сполуки та їх похідні*



## РОЗДІЛ 4. АЛКАНИ, НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ (ПАРАФІНИ)

Насичені вуглеводні поділяються на алкани й циклоалкани.

Алканами чи парафінами називаються насичені вуглеводні з відкритим ланцюгом, у молекулах яких атоми карбону зв'язані одинарним  $\sigma$ -зв'язком..

Атом карбону в алканах перебуває в першому валентному стані ( $sp^3$ -гібридизація). Гомологічний ряд алканів починається з найпростішого представника – метану:

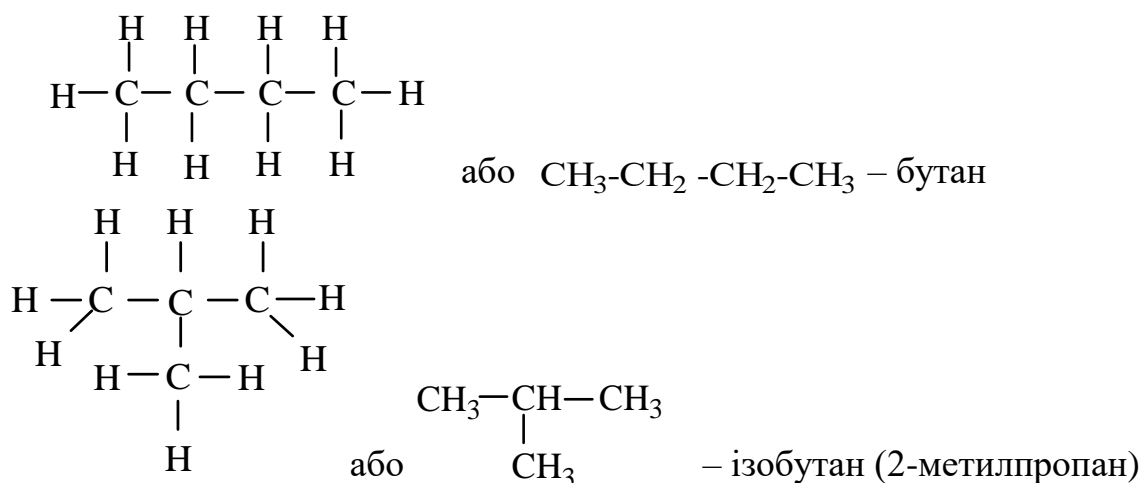
1.  $CH_4$  – метан.
2.  $C_2H_6$  – етан.
3.  $C_3H_8$  – пропан.
4.  $C_4H_{10}$  – бутан.
5.  $C_5H_{12}$  – пентан.
6.  $C_6H_{14}$  – гексан.
7.  $C_7H_{16}$  – гептан.
8.  $C_8H_{18}$  – октан.
9.  $C_9H_{20}$  – нонан.
10.  $C_{10}H_{22}$  – декан.
11.  $C_{11}H_{24}$  – ундекан.
12.  $C_{12}H_{26}$  – додекан і т. д.

Тобто, загальна формула алканів –  $C_nH_{2n+2}$ , де  $n$  – ціле число.

Ряд сполук, у якому кожний член відрізняється від попереднього на постійну структурну одиницю, називається *гомологічним рядом*, а самі сполуки – *гомологами*. У цьому разі *структурною одиницею* або *гомологічною різницею* є  $CH_2$ – метиленова група.

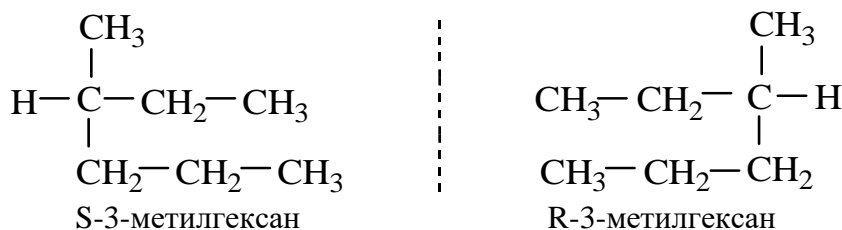
Для зображення структури алканів використовують кілька різних способів. Наприклад, у деяких структурних формулах показано всі зв'язки карбон-гідроген, але це не зовсім зручно. Звичайно використовують прості скорочені формули, як показано нижче.

Починаючи з бутану, в алканів з'являється *структурна ізомерія*. Сполуки, що мають однаковий кількісний та якісний склад і молекулярну масу, але різну будову, називаються *ізомерами*:

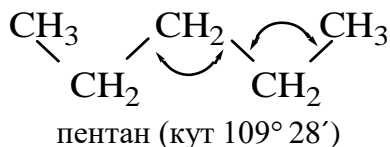


Структурні ізомери відрізняються порядком побудови зв'язків атомів у молекулі або розташуванням атомів у просторі. Для алканів існує також один з видів стереоізомерії – *конформаційна* або *поворотна ізомерія*.

Кількість структурних ізомерів зростає зі збільшенням кількості атомів карбону в ланцюзі. Так, для пентану  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  відомо три ізомери, гексану  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  – п'ять, октану  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  – 18, а декану  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  – 75 ізомерів. Причому, починаючи з гептану  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , можлива *оптична ізомерія*:



Структура нерозгалужених алканів не є лінійною, тобто ланцюг зберігає валентні кути орбіталей атомів карбону, які з'єднані між собою:



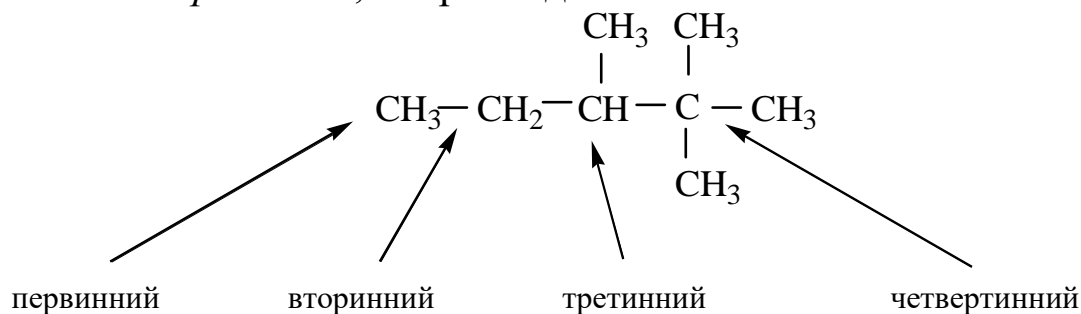
**Поняття про алкіли.** Залишки молекул, які утворюються в результаті відриву атома гідрогену від алканів, називаються алкілами, вуглеводневими радикалами (алкільними групами). Не потрібно плутати поняття вуглеводневий радикал і вільний радикал. Назва вуглеводневих радикалів будується з назв відповідних вуглеводнів із заміною суфікса *-ан* на *-ил* (*-іл*), наприклад, метан  $\text{CH}_4 \rightarrow$  метил  $\text{CH}_3\text{-}$  або бутан  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

→ бутил  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ . Двовалентні радикали з двома вільними валентностями біля одного атома карбону позначаються шляхом заміни *-ан* на *-іліден*, за винятком  $\text{CH}_2=$  (метилен).

Для тривалентних радикалів відповідно *-ан* замінюємо на *-ілідин*:



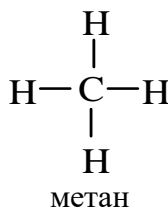
Атом карбону в алканах, залежно від кількості інших атомів карбону, з якими він з'єднаний, буває *первинний*, *вторинний*, *третинний* і *четвертинний*, наприклад:



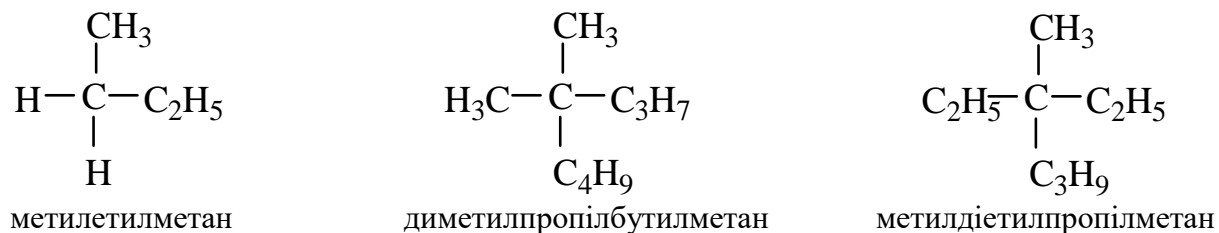
Первинний атом карбону з'єднаний тільки з одним сусіднім атомом карбону, вторинний – із двома і т. д. Відповідно до місцезнаходження вільної валентності, у того чи іншого атома карбону радикали або алкільні групи бувають первинні, вторинні й третинні.

#### 4.1 Номенклатура алканів

**Рациональна номенклатура** (від лат. ratio – розум) – враховує структурну будову сполуки. Насичені вуглеводні розглядаються як похідні метану:



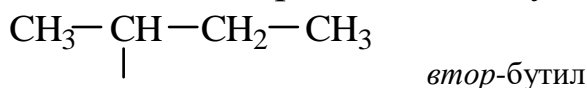
у якому атом або атоми гідрогену заміщені на радикали. Порядок перерахунку радикалів поряд з “метановим” карбоном здійснюється за зростанням їх складності, наприклад:



**Міжнародна (IUPAC – міжнародний союз теоретичної і прикладної хімії) або систематична (наукова) номенклатура** дає загальноприйняте правильне написання назви органічних сполук. У назвах простих незаміщених радикалів використовують префікси *н-*, *втор-*, *трет-*, *ізо-*, *нео-*. Так, *н-* позначає нормальну (нерозгалужену) будову ланцюга:



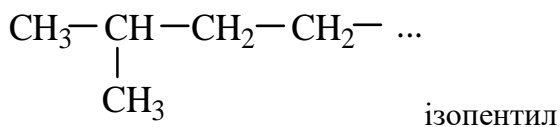
*втор* – застосовують тільки для вторинного алкілу:



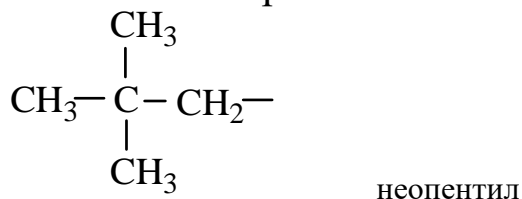
*трет* – означає алкіл з третинною структурою:



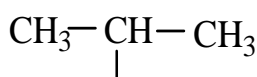
*ізо* – означає алкільну групу з розгалуженням на кінці карбонового ланцюга:



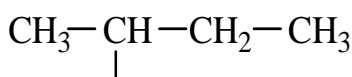
*нео* – застосовують для алкілів із четвертинним атомом карбону:



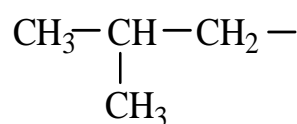
Правила IUPAC допускають застосування ряду тривіальних назв алкілів:



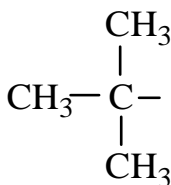
ізопропіл



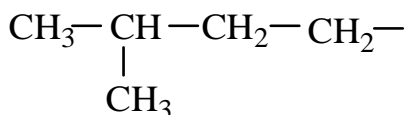
втор-бутил



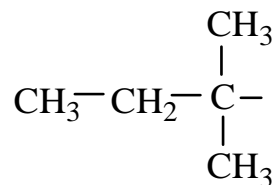
ізобутил



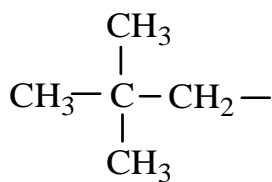
трет-бутил



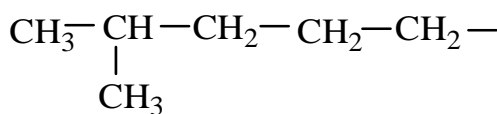
ізопентил (ізоаміл)



трет-пентил (трет-аміл)



неопентил



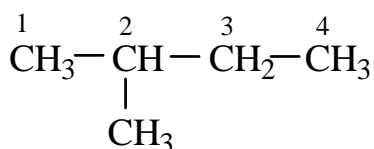
ізогексил

Назви складніших алкільних груп будують за тим самим принципом, що й назви алканів, але нумерацію ланцюга алкілу завжди починають з того атома карбону, від якого відщепили атом гідрогену.

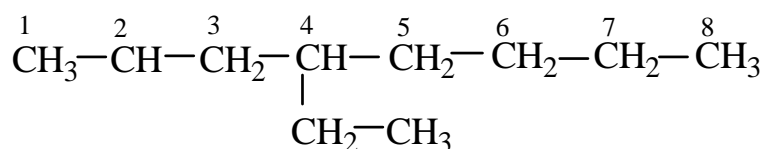
Номенклатура розгалужених алканів за IUPAC базується на таких основних правилах:

1. Назви перших чотирьох алканів емпіричні (метан, етан, пропан, бутан), назви інших алканів складаються з основи грецького або латинського числівника й закінчення *-ан* (пентан ... декан і т. д.).

2. За основу вибирають найдовший ланцюг атомів карбону і його нумерують арабськими цифрами, починаючи з того кінця, ближче до якого розташований радикал-замісник. У назві цифрою (локантом) указують місце радикала-замісника:

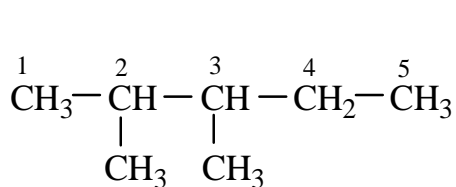


2-метилбутан

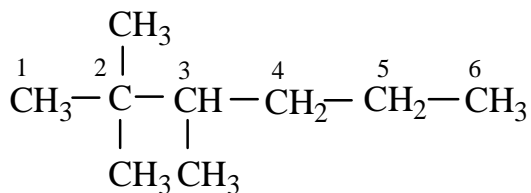


4-етилоктан

3. Якщо одна і та ж алкільна група зустрічається більше одного разу, то перед нею ставлять префікси-числівники ди-, три-, тетра- і позначають цифрами кожний такий алкіл:

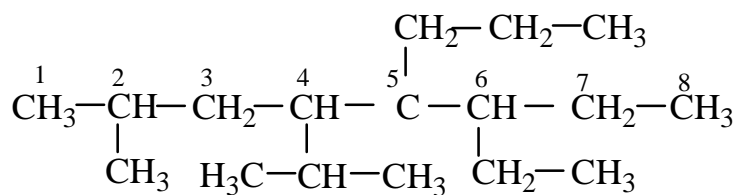


2,3-диметилпентан



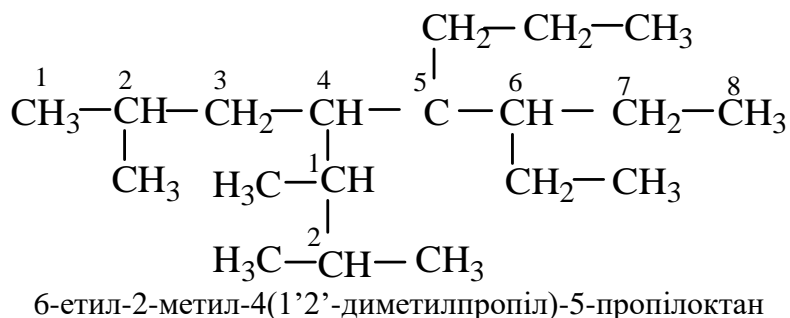
2,2,3-триметилгексан

4. Якщо в бокових розгалуженнях основного ланцюга є різні за природою алкіли, то їх перераховують із відповідними локантами за алфавітом (при цьому префікси-числівники не враховують):



6-етил-4-ізопропіл-2-метил-5-пропілоктан

5. Назви розгалужених алкільних груп (складних радикалів) будують за тим самим принципом, що й назви алканів, і дану назву беруть у дужки:



## 4.2 Методи одержання

### Одержання алканів у промисловості

**Добування алканів із нафти й газу.** Головним джерелом отримання алканів є природний газ і нафта. Природний газ складається, в основному, з метану з невеликими домішками етану, пропану, бутану. Природний газ надалі розділяють на фракції.

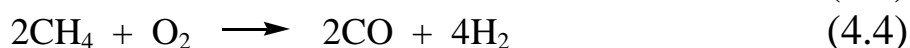
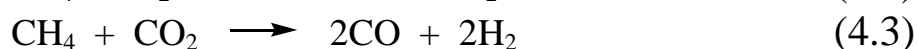
Хімічний склад нафти досить складний, але в багатьох випадках основу її складають алкани, за винятком нафти, де багато інших типів вуглеводнів (наприклад, ароматична, нафтенова).

Сиру нафту після очищення піддають переробці (розгонка, фракціонування) і з продуктів переробки отримують різні суміші алканів, аж до індивідуальних. Не втратило свого значення як джерело алканів і вугілля.

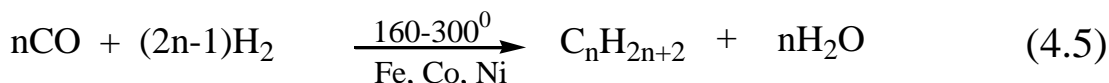
**Гідрування вугілля (метод Ф. Бергіуса, 1925).** Чорне або буре вугілля в автоклавах за 30 МПа (300 атм) у присутності каталізаторів (оксиди й сульфід Fe, Mo, W, Ni) у середовищі органічних розчинників (вуглеводнів) гідрують в алкани або циклоалкани, так зване синтетичне моторне паливо:



**Оксосинтез алканів (метод Фішера–Тропша).** Суміш CO і  $\text{H}_2$  в різному співвідношенні називається синтез-газом. Його отримують з метану за однією з реакцій (4.2–4.4) за 800–900°C у присутності нікель (II) оксиду NiO, нанесеного на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :



Одержання алканів проходить за реакцією:

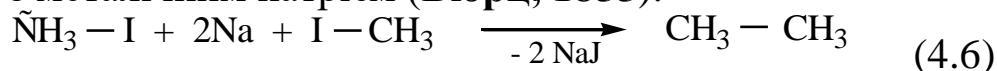


**Суха перегонка.** У відносно невеликих кількостях алкани одержують шляхом *сухої перегонки* (нагрівання без доступу повітря) вугілля, сланців, торфу.

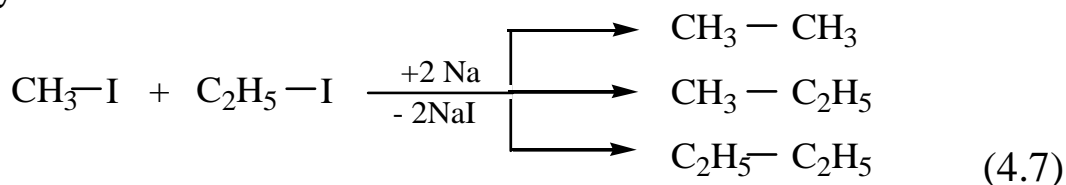
## Лабораторні методи одержання алканів

### 1. З галогенопохідних:

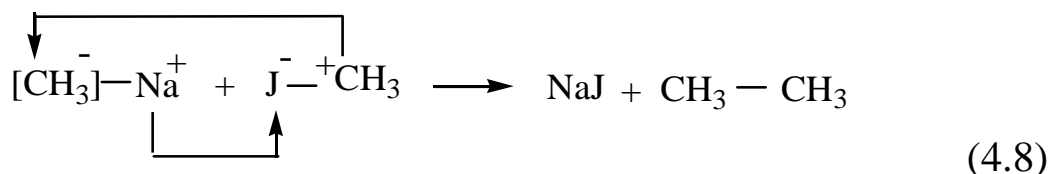
а) взаємодією з металічним натрієм (**Вюрц, 1855**):



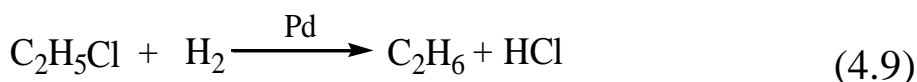
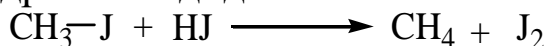
Якщо в реакції беруть участь два різних галогенопохідних, то утворюється суміш алканів:



Механізм цієї реакції такий: J

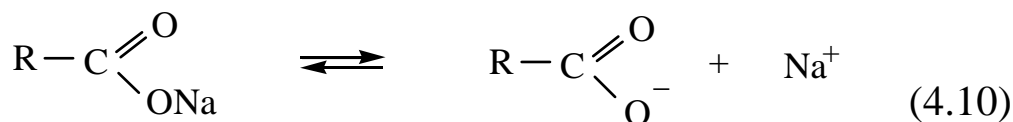


б) відновленням гідроген йодидом або каталітичним воднем:

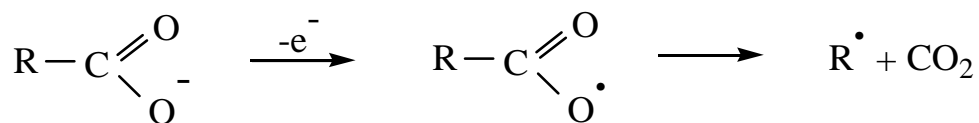


### 2. Із солей карбонових кислот:

а) електролізом солей (**Кольбе, 1849 р.**).



На аноді аніон карбонової кислоти віддає електрон (окиснюється), утворюючи вільний радикал, який піддається декарбоксилюванню (відщеплення  $\text{CO}_2$ ):

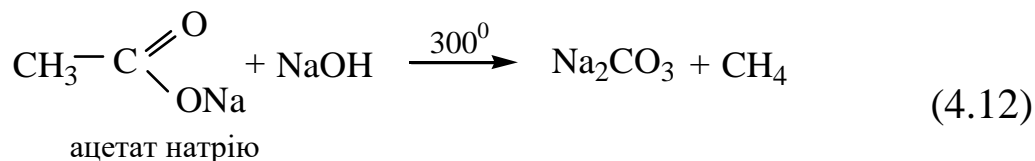


і далі рекомбінація радикалів до алканів:

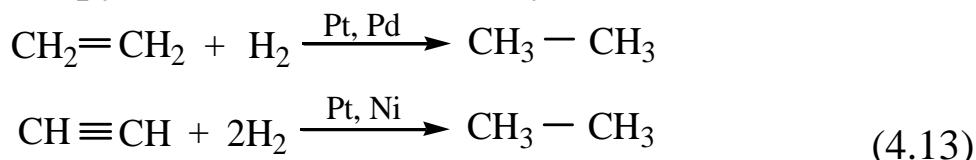




б) сплавленням солей карбонових кислот з лугами:



### 3. Каталітичне гідрування ненасичених вуглеводнів до алканів:



## 4.3 Фізичні властивості

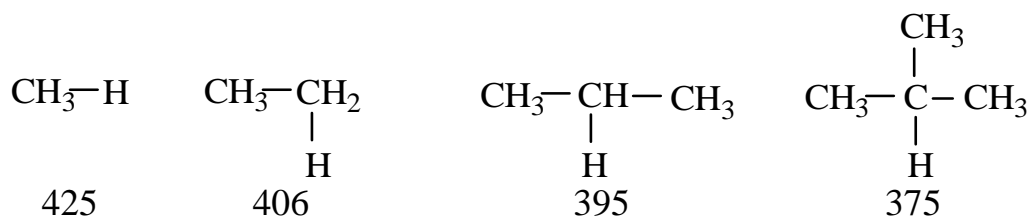
Перші чотири представники алканів  $\text{C}_1\text{--C}_4$  – гази,  $\text{C}_5\text{--C}_{15}$  – рідини, а починаючи із  $\text{C}_{16}$  – тверді речовини. Збільшення їх молекулярних мас призводить до збільшення температури кипіння і топлення, причому алкани з розгалуженим ланцюгом киплять за більш низької температури, ніж алкани нормальної будови. Це пояснюється меншою міжмолекулярною взаємодією між молекулами в рідкому стані. Крім того, температура топлення парних гомологів вища, ніж непарних.

Алкани набагато легші за воду, неполярні й важко поляризуються. Атоми карбону в алканах знаходяться в  $sp^3$ -гібридному стані та зв'язані між собою  $\sigma$ -зв'язками. Крім  $\sigma_{\text{C-C}}$ -зв'язків існують і  $\sigma_{\text{C-H}}$ -зв'язки, які утворюються за рахунок  $sp^3$ -гібридних орбіталей карбону й  $s$ -орбіталей гідрогену.

## 4.4 Хімічні властивості

Алкани за своєю природою є насиченими сполуками й тому не вступають у реакції приєднання. Вони досить інертні та не взаємодіють за нормальних умов з кислотами, лугами, окисниками, активними металами. Тому однією з перших їх назв були “парафіни” (від лат. *parum* – мало, *affinis* – споріднений).

Величини енергії  $\sigma$ -зв'язку C-C складають 314–368 кДж/моль, а  $\sigma$ -зв'язки C-H 375–410 кДж/моль. Але частіше розриваються більш міцні C-H-зв'язки, тому що вони доступніші для атаки реагентом. Реакційна здатність C-H-зв'язку змінюється під час переходу від алканів лінійної будови до розгалужених. Наприклад, енергія дисоціації (кДж/моль) зв'язку  $\equiv\text{C-H}$  у процесі утворення вільних радикалів  $\equiv\text{C}^\cdot + \text{H}^\cdot$  змінюється так:



Отже, у вільнорадикальних процесах реакції протікають переважно біля третинного атома карбону, потім біля вторинного й, в останню чергу, біля первинного.

Для насичених вуглеводнів характерні два основні типи хімічних реакцій:

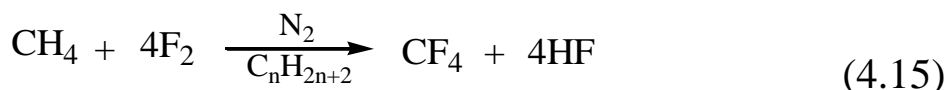
- реакції заміщення гідрогену (S);
- реакції розщеплення молекули (за зв'язками C-C або C-H).

### Основні реакції заміщення алканів

**Галогенування.** Алкани взаємодіють з усіма галогенами й швидкість реакції знижується в ряду:  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ . Взаємодія з флуором протікає з вибухом, хлор реагує за температури 250–400°C або за освітлення УФ-світлом, бромовання проходить повільніше ніж хлорування, а з йодом алкани практично не взаємодіють:

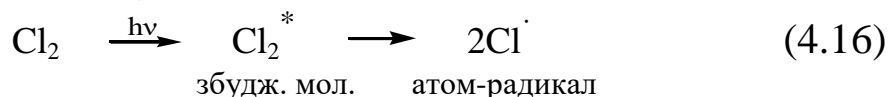


Для розриву зв'язків C-H необхідно 411 кДж/моль, F-F – 154 кДж/моль, а виділяється під час утворення зв'язків C-F 485 кДж/моль і H-F 565 кДж/моль. Тому реакція протікає з вибухом. У промисловості, щоб уникнути вибуху, флуор розбавляють азотом або проводять реакцію в розчиннику (флуоровані алкани):

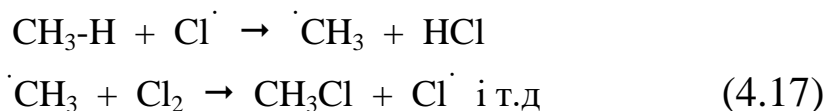


Хлорування алканів на світлі (УФ-опромінення) або в темряві за 250–400°C протікає за радикальним механізмом ( $\text{S}_\text{R}$ ) і складається з трьох стадій:

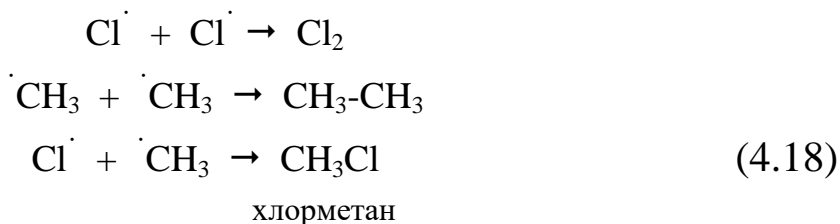
а) ініціювання (зародження) ланцюга



б) ріст ланцюга



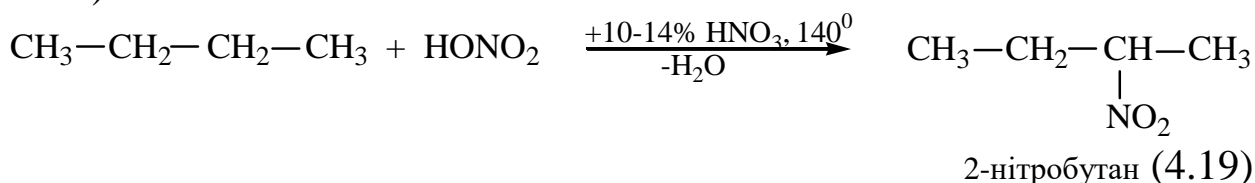
в) обрив (рекомбінація) ланцюга



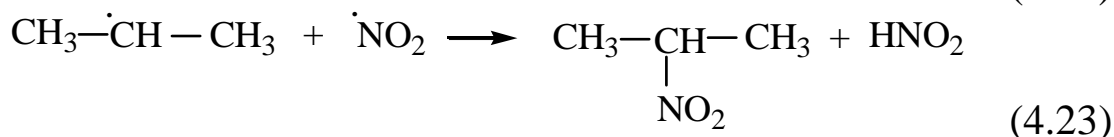
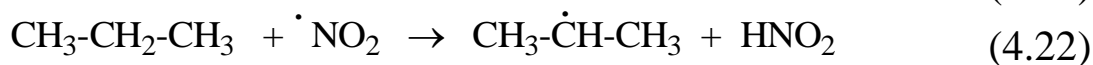
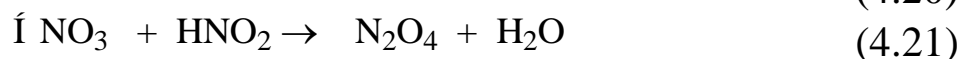
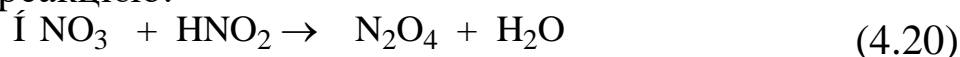
Такі реакції називаються радикально-ланцюговими. При цьому можуть утворюватися ди-, три- і тетрахлорметани та гексахлоретан.

Аналогічно протікають реакції бромовання.

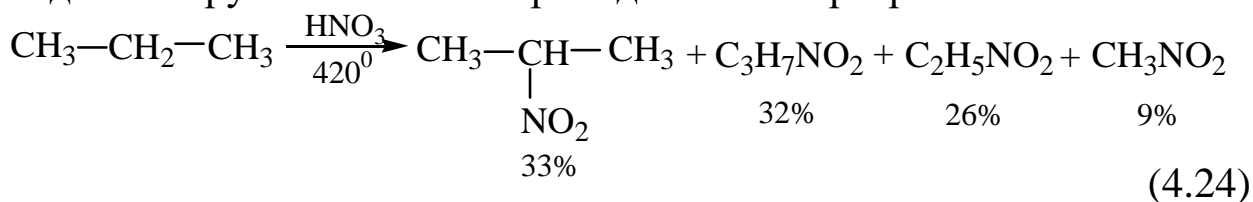
**Нітрування.** Під час нітрування в рідкій фазі концентрованою нітратною кислотою остання веде себе як окисник. Для нітрування застосовують розбавлену нітратну кислоту (**метод М. Коновалова, 1899**):



Швидкість рідкофазного нітрування невелика й вихід нітроалканів низький. У промисловості алкани нітрують парофазним методом (**Х. Гесс, 1930**) за температури 300–500°C й об'ємному співвідношенні алкан-нітратна кислота 2:1. Реакція нітрування протікає за механізмом  $S_R$ . Нітруючий агент  $\cdot\text{NO}_2$  (діоксид нітрогену) утворюється за реакцією:



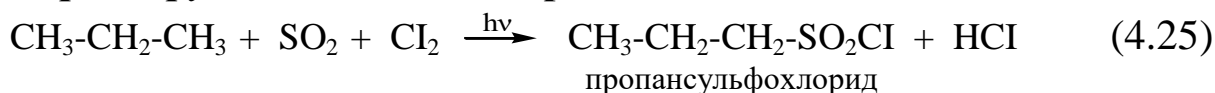
Під час нітрування алканів проходить також розрив зв'язків C-C:



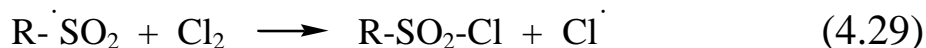
#### 4.4.1 Сульфохлорування і сульфоокиснення

Алкани за звичайних умов стійкі до дії сульфатної кислоти. Під час нагрівання сульфатна кислота виступає як окисник. Тому основним методом отримання сульфопохідних є сульфохлорування і сульфоокиснення.

**Сульфохлорування (К. Рід і Хорн, 1936):**



Реакція протікає за механізмом  $S_R$  на світлі або в присутності речовин, які утворюють вільні радикали:



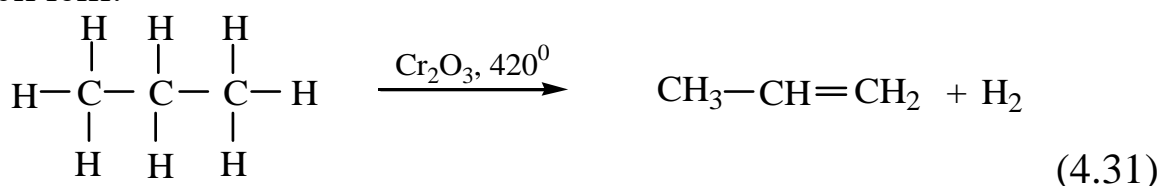
Алкансульфохлорид під час омилення лугами утворює солі сульфоокислот, які застосовуються як поверхнево-активні речовини (ПАР) у складі миючих засобів.

**Сульфоокиснення** застосовують для отримання алкансульфонованих кислот. Механізм реакції вільнорадикальний:



#### 4.4.2 Реакції розщеплення

**Дегідрування алканів** (розщеплення зв'язку C-H і відщеплення гідрогену) дозволяє з насичених вуглеводнів отримати ненасичені:

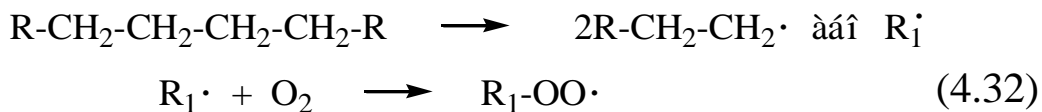


Розщеплення зв'язку C-C, як правило, протікає під час окиснення і крекінгу нафти.

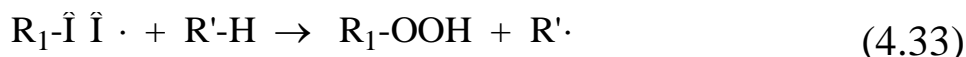
#### Окиснення алканів

Як окисники алканів застосовують кисень повітря,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Механізм реакцій радикальний. При дії високих температур за рахунок відщеплення атомів гідрогену (C-H) або розри-

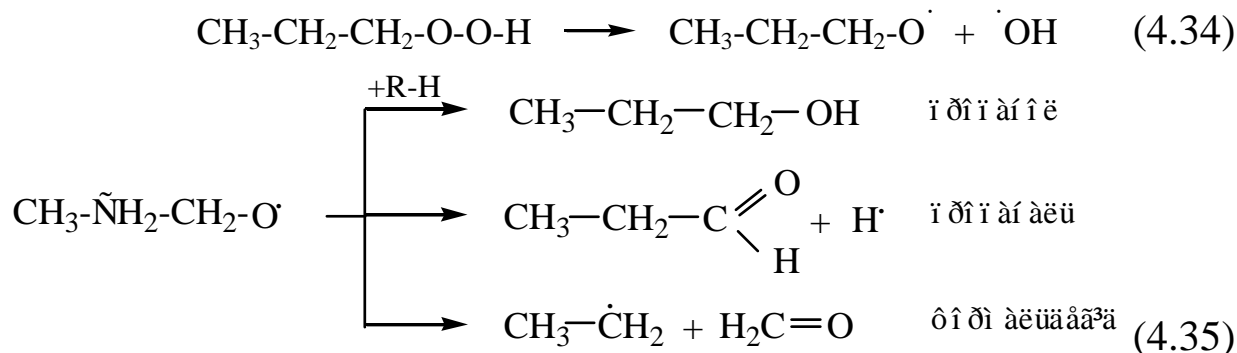
ву зв'язку С-С утворюються алкільні вільні радикали ( $R_1\cdot$ ), які приєднують молекулу кисню з утворенням пероксидного радикалу:



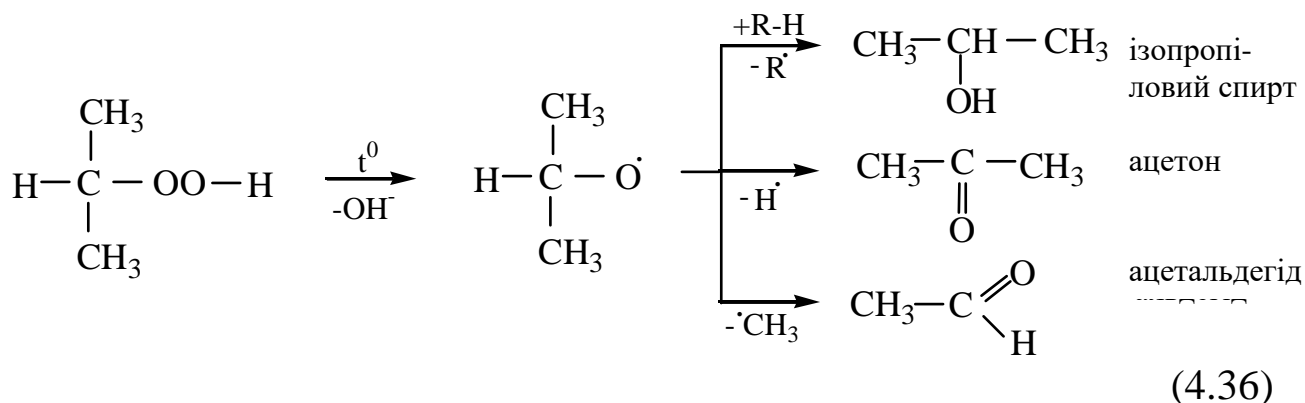
Пероксидний радикал  $R_1-OO\cdot$  відриває атом гідрогену від алкану й перетворюється в гідропероксид. Активні пероксидні радикали відривають атом гідрогену, у першу чергу, третинного атома карбону, потім вторинного й, нарешті, первинного:



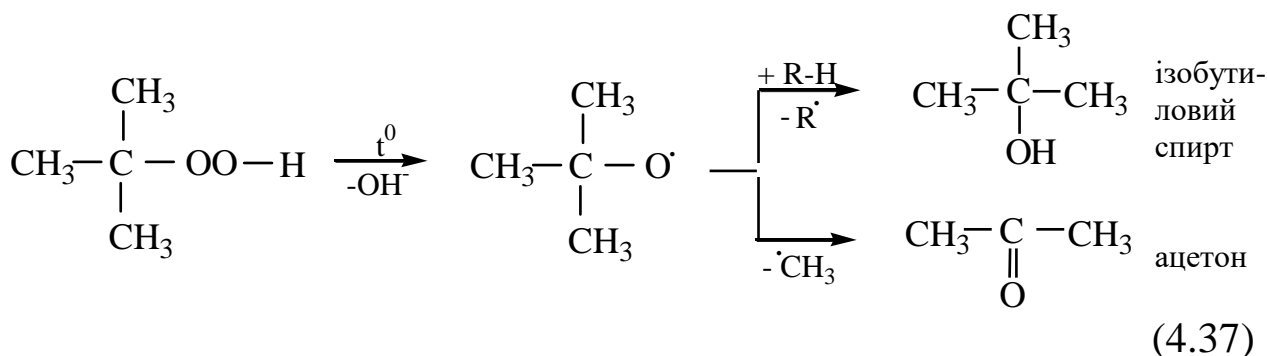
Тому гідропероксиди бувають третинні, вторинні й первинні. В умовах реакції окиснення (високі температури й тиск) гідропероксиди розкладаються на оксигеновмісні продукти залежно від природи алкану. Наприклад, первинний гідропероксид пропілу розкладається за трьома паралельними реакціями з утворенням спиртів, альдегідів й алканів:



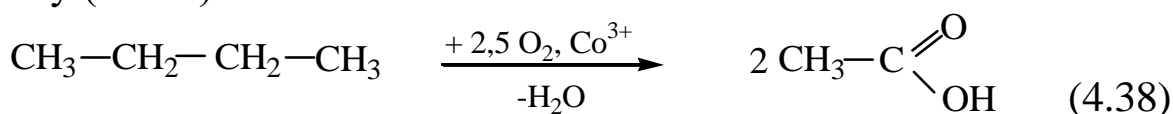
Вторинний ізопропілгідропероксид утворює під час окиснення спирти, альдегіди й кетони:



Третинний бутилгідропероксид під час окиснення утворює спирти й кетони:



Під час окиснення суміші вищих алканів отримують, головним чином, карбонові кислоти і спирти з числом атомів карбону  $\text{C}_{10}\text{--C}_{20}$ . Освоєний промисловий процес окиснення бутану в оцтову кислоту (США):

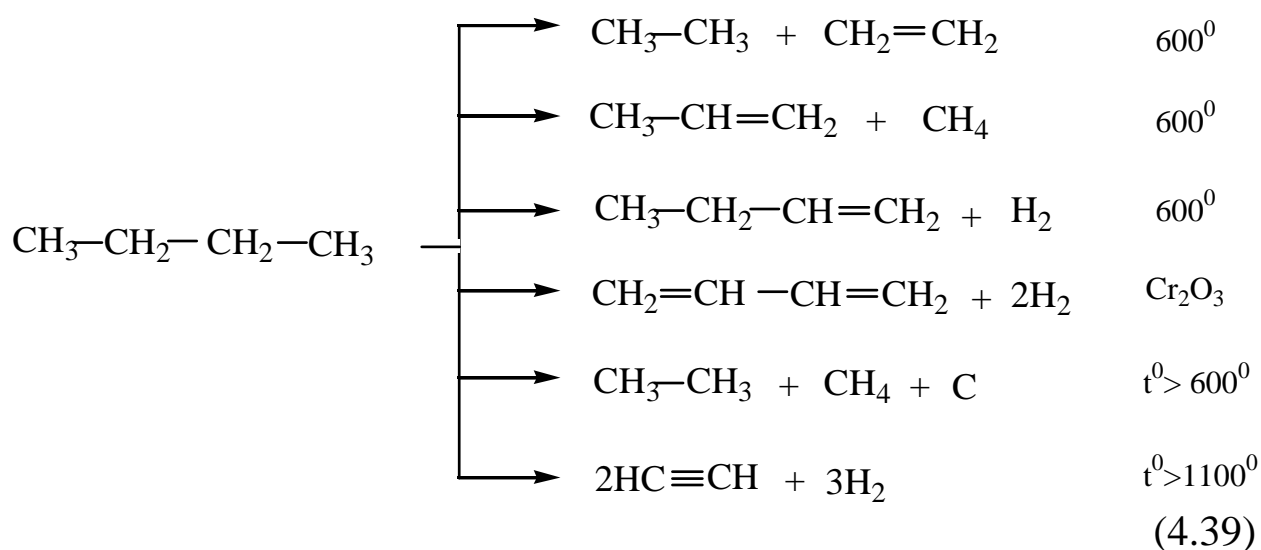


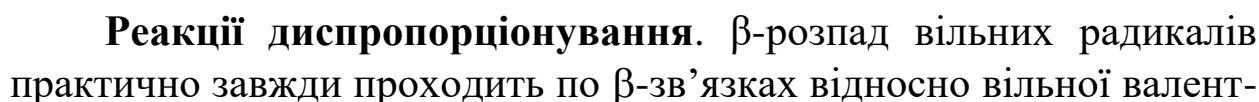
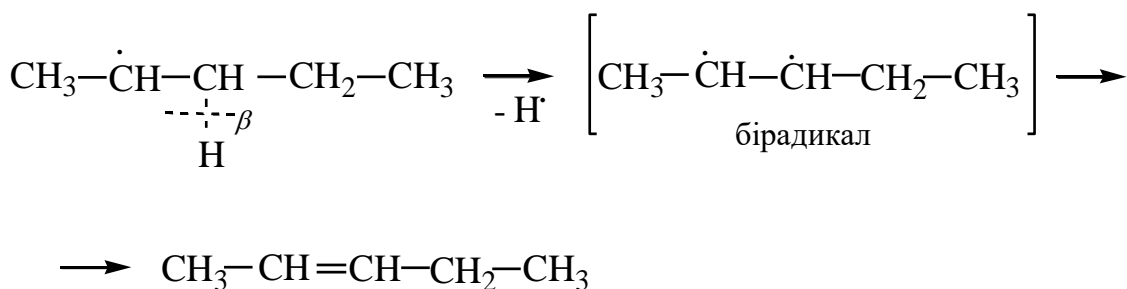
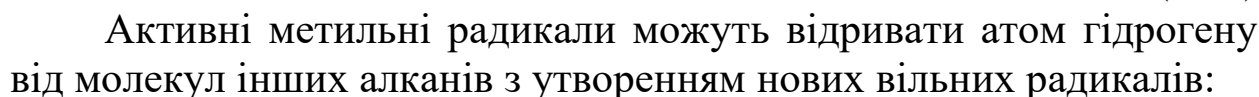
### Крекінг і піроліз алканів

*Крекінгом* називається термічне перетворення алканів за температур  $470\text{--}540^\circ\text{C}$ . Перетворення алканів за вищих температур ( $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ ) називається *піролізом*. *Крекінг* поділяється на *термічний*, *каталітичний* та *гідрокрекінг* або *риформінг*.

Основними процесами під час крекінгу є гомолітичний розрив гідрокарбонового ланцюга по зв'язку  $\text{C--C}$  з одночасним дегідруванням, ізомеризацією і циклізацією. У результаті крекінгу утворюються, як правило, ненасичені вуглеводні. Будова кінцевих продуктів крекінгу визначається природою вихідного алкану й умовами проведення процесу (температура, тиск, час, каталізатор).

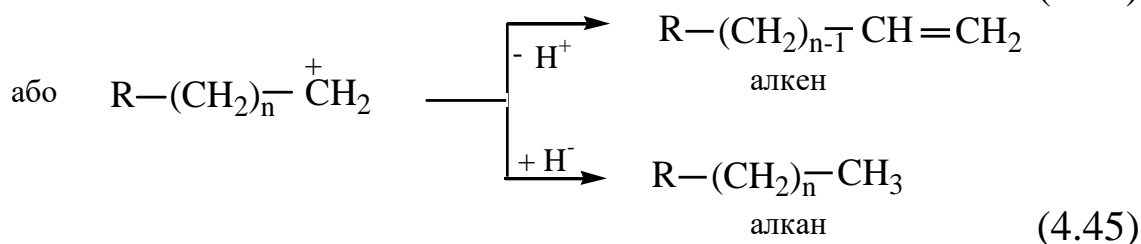
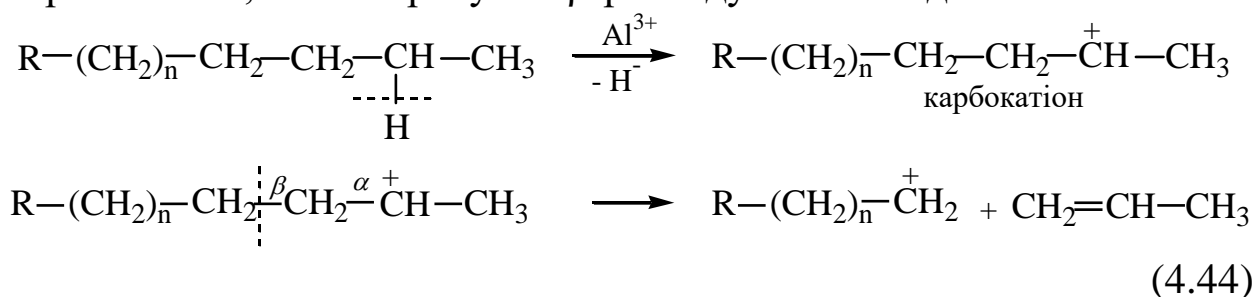
Наприклад, з бутану утворюються такі продукти:



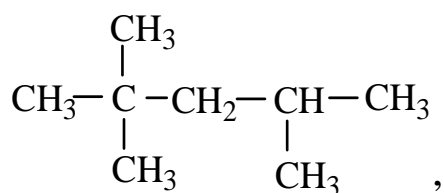
$$\begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \longrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \left[ \dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \right] \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \longrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \left[ \dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \right] \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 \end{array}$$


ності, тому що  $\beta$ -зв'язок дещо послаблений унаслідок зменшення ступеня перекривання відповідних атомних орбіталей. Електронні хмари таких  $\sigma$ -С-Н-зв'язків взаємодіють з неспареним електроном завдяки ефекту гіперкон'югації.

**Каталітичний крекінг** застосовують, головним чином, з метою одержання розгалужених алканів і ненасичених вуглеводнів. Процес протікає в присутності алюмосилікатних каталізаторів або  $\text{AlCl}_3$  за  $450\text{--}530^\circ\text{C}$  і приблизно атмосферному тиску. Реакція починається з відщеплення гідрид-іона ( $\text{H}^-$ ) від алкану з утворенням карбокатиона, який за рахунок  $\beta$ -розпаду зазнає подальших змін:



Утворені за допомогою каталітичного крекінгу розгалужені вуглеводні є синтетичним моторним паливом або високооктановими бензинами. За еталон моторного палива прийнятий 2,2,4-триметилпентан або ізооктан:



стійкість якого до детонації прийнята за 100 (октанове число дорівнює 100).

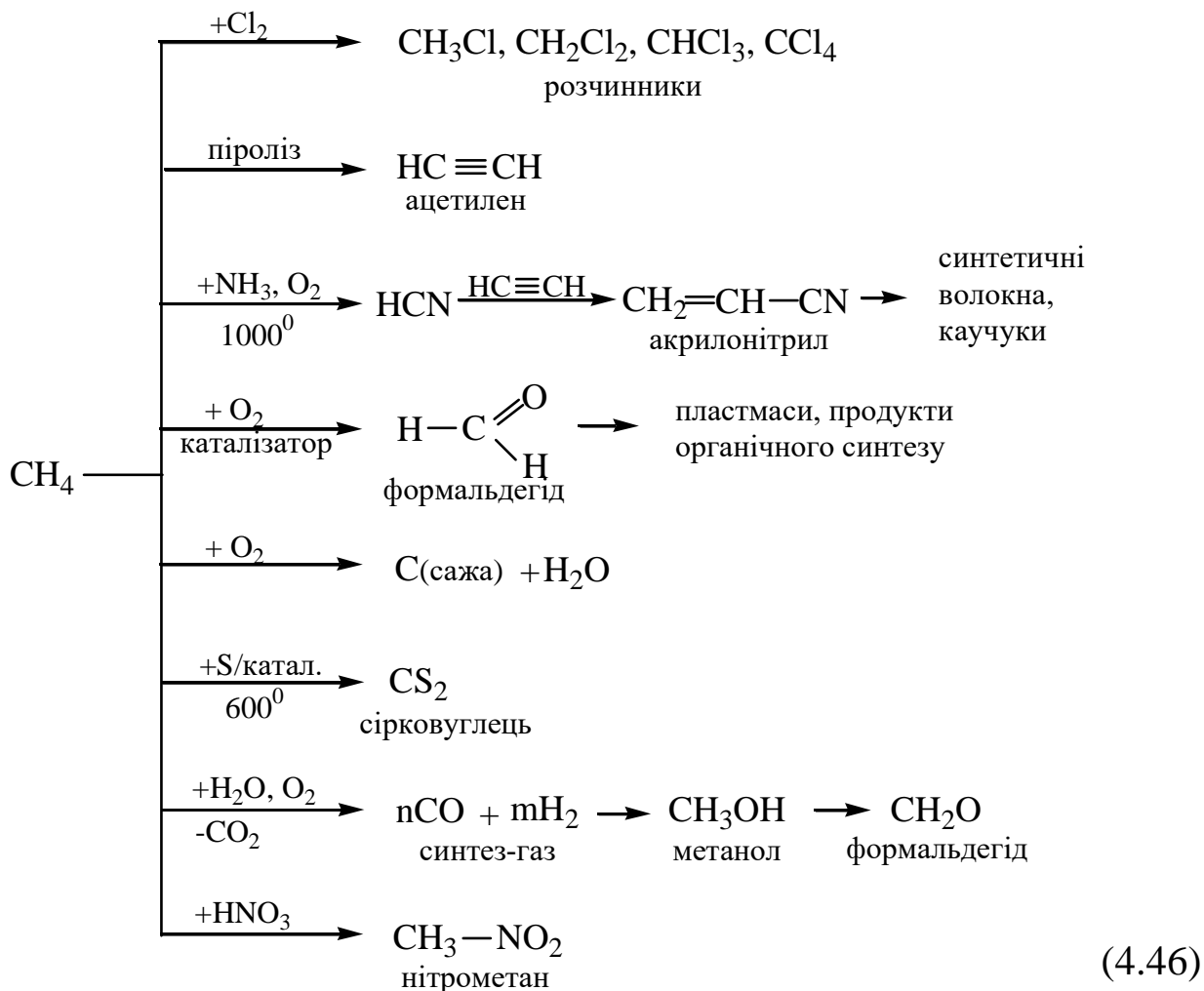
Марки бензину для заправки автомашин мають цифрову нумерацію, наприклад, бензин марки А-72. Це означає, що бензин веде себе як суміш, яка складається із 72 % ізооктану і 28 % *n*-гептану, стійкість останнього до детонації прийнята за 0 (нуль).

Природний газ (метан) широко використовують як паливо з великою теплотворністю, але при цьому він є важливою хімічною



сировиною. Його основні перетворення зображені на схемі, яка показує основні методи практичного використання метану в промисловості органічного синтезу, де він є одним з найдешевших сировинних продуктів.

#### 4.5. Схема практичного використання метану

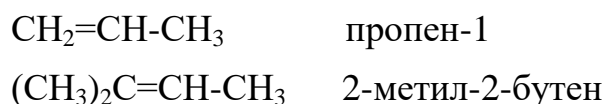


## РОЗДІЛ 5. АЛКЕНИ (ОЛЕФІНИ, НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ)

Алкенами називають вуглеводні, у молекулах яких міститься один подвійний зв'язок  $C=C$ . Їх також називають *етиленовими вуглеводнями*, або *олефінами*.

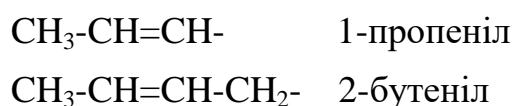
Алкени утворюють гомологічний ряд із загальною формулою  $C_nH_{2n}$ . Родоначальник ряду – етен (етилен)  $CH_2=CH_2$ .

За номенклатурою ІУРАС назви алкенів утворюють від назв відповідних алканів заміною суфікса *-ан* на *-ен*. Головний ланцюг обов'язково повинен включати подвійний зв'язок, і його нумерацію починають з того кінця, ближче до якого розташований подвійний зв'язок. Положення подвійного зв'язку в ланцюзі молекули позначають локантом – положенням атома карбону, біля якого він знаходиться. Цю цифру прийнято ставити перед назвою основного ланцюга, але дозволяється ставити її і в кінці. Наприклад:

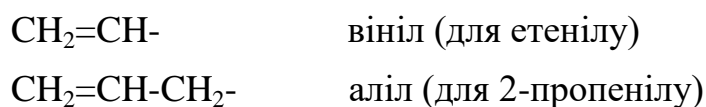


Зберігається і несистематична назва етилену  $CH_2=CH_2$ .

Назви одновалентних радикалів – похідних ненасичених ациклічних гідрокарбонів – закінчуються на *еніл*. У разі необхідності вказують положення подвійного зв'язку. Наприклад:

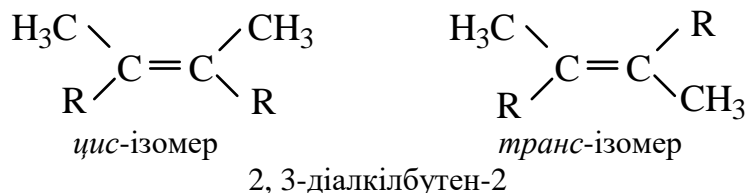


Як виняток зберігаються такі назви:



Структурна ізомерія алкенів пов'язана не тільки з розгалуженням карбонового скелета, але і з положенням подвійного зв'язку. Тому кількість структурних ізомерів для алкенів більша, ніж для алканів. Так, для гексену  $C_6H_{12}$  відомо 13 структурних ізомерів, для  $C_7H_{14}$  – 27 ізомерів.

Крім структурної ізомерії, для алкенів характерна також геометрична (*цис* (*Z*), *транс* (*E*)) ізомерія. Так, 2-бутен існує у вигляді *цис*- і *транс*-ізомерів, які відрізняються значенням фізичних констант:



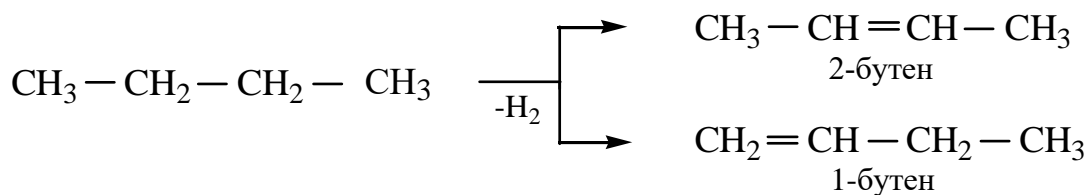
### 5.1 Методи одержання

Алкени  $\text{C}_2\text{-C}_4$  широко застосовують у першу чергу як мономери для синтезу полімерів (поліетилен, поліпропілен тощо). Тому важливого значення набули методи їх одержання.

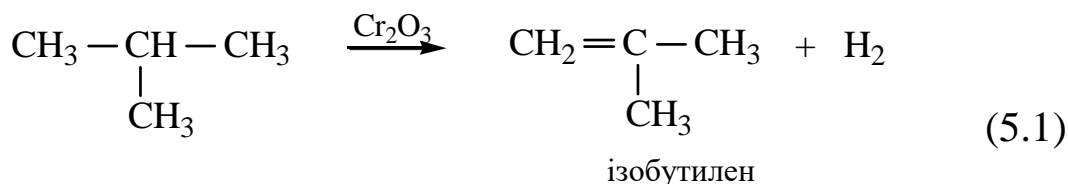
#### Промислові методи одержання

**1. Виділення з продуктів крекінгу нафти та природного газу** або безпосередньо з деяких сортів нафти, зокрема олефінової, що містить суміш олефінів  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{-C}_{13}\text{H}_{26}$  – найпростіший шлях їх добування. Частіше з метою отримання саме алкенів застосовують крекінг нафти.

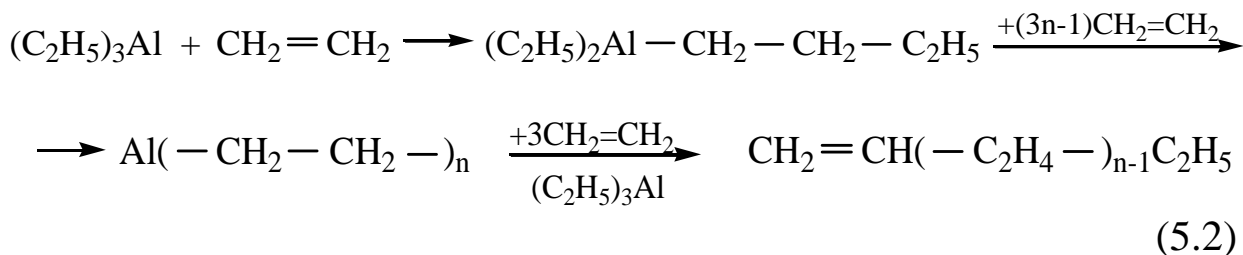
**2. Дегідрування алканів** відбувається за температури до  $600^\circ\text{C}$ , інакше можливий розрив  $\text{C-C}$ -зв'язків (крекінг):



Легше дегідрування проходить для ізобутану.

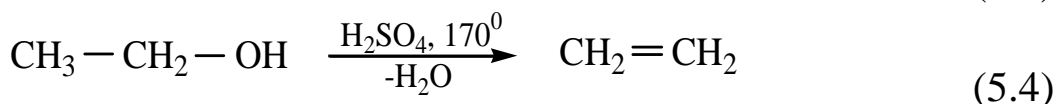
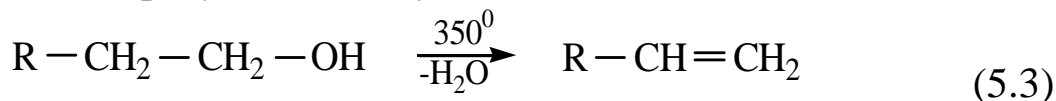


**3. Синтез  $\alpha$ -алкенів за допомогою алюмінійорганічних сполук.** Під дією сполук на зразок триетилалюмінію відбувається приєднання алкенів (етилену) до  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  з утворенням вищих  $\alpha$ -алкенів ( $\alpha$ -олефінів):

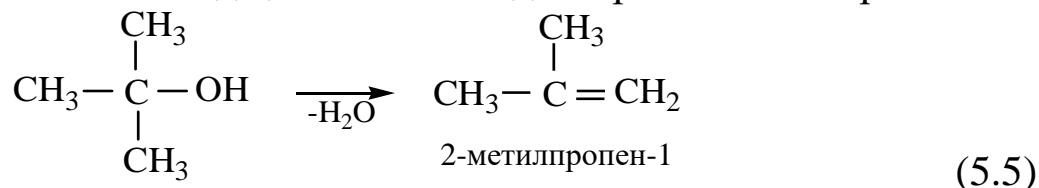


**Лабораторні методи одержання**

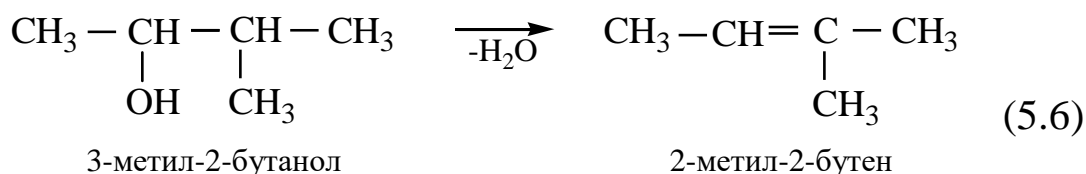
**1. Дегідратация спиртів** проходить у присутності каталізаторів на зразок дегідратуючих сполук  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :



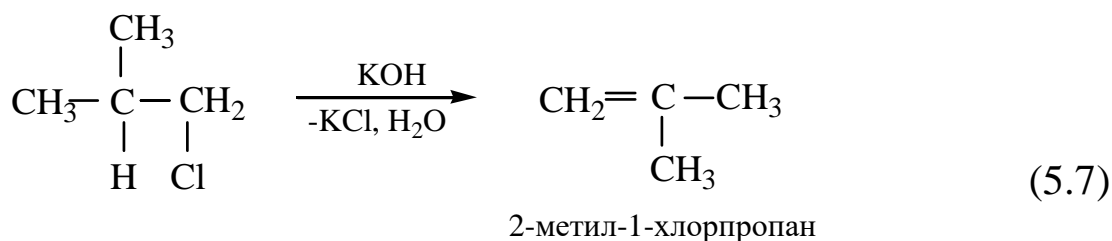
Особливо легко відщеплюється вода в третинних спиртів:



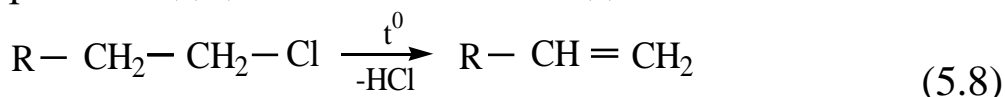
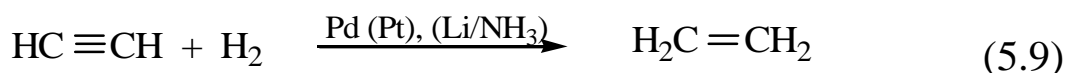
Відщеплення води від спиртів з розгалуженою структурою підпорядковується *правилу О. Зайцева*: гідроген найлегше відщеплюється від найменш гідрогенізованого атома карбону, що знаходиться в  $\beta$ -положенні до  $\text{OH}$ -групи:



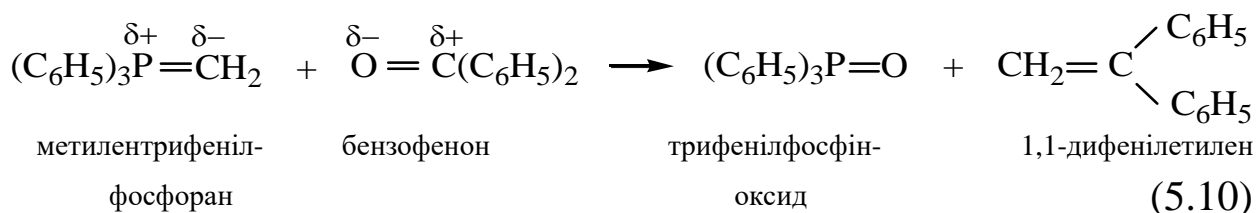
**2. Відщеплення галогеноводнів або галогенів від галогеналканів.** Під час дії на галогеналкани спиртового розчину лугу утворюються алкени внаслідок лужного дегідрогалогенування:



Можливе й термічне відщеплення галогеноводню:

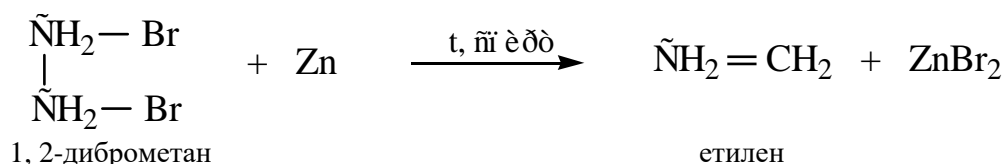
**3. Гідрування алкінів та алкадієнів:**

#### 4. Синтез за допомогою фосforoорганічних сполук – реакція Г. Віттіга, У. Шелькопфа.



Перевага цього методу над іншими полягає в тому, що з'являється можливість синтезу алкену із чітко визначеним положенням подвійного зв'язку в молекулі.

**5. Дегалогенування віціальних дигалогенпохідних алканів.** Для проведення цієї реакції на дигалогенпохідне алкану діють цинковим пилом під час нагрівання в спиртовому розчині:



### 5.2 Фізичні властивості

Перші три представники алкенів  $\text{C}_2\text{-C}_4$  – гази,  $\text{C}_5\text{-C}_{17}$  – рідини, починаючи із  $\text{C}_{18}$  – тверді речовини. Густина алкенів вища, ніж алканів з тією самою кількістю атомів карбону. Зі збільшенням молекулярної маси підвищуються температури топлення і кипіння. Алкени з нормальною будовою киплять за вищої температури, ніж їх розгалужені ізомери. Температура кипіння *цис*-ізомерів вища, ніж *транс*-ізомерів. Алкени слабо розчиняються у воді, але набагато краще ніж алкани.

Перший представник голомогічного ряду етилен – неполярна сполука, його дипольний момент  $\mu$  дорівнює нулю. Для несиметричних алкенів характерні невеликі значення дипольних моментів завдяки донорним властивостям алкільних груп. Але подвійний зв'язок легко поляризується під дією замісника, особливо в умовах реакції.

### 5.3 Хімічні властивості

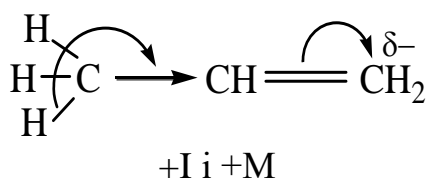
Хімічні властивості алкенів зумовлені наявністю подвійного  $>\text{C}=\text{C}<$  зв'язку. Електрони  $\pi$ -зв'язку розташовані далі від атомних

ядер, ніж електрони  $\sigma$ -зв'язку, вони рухливіші, і енергія  $\pi$ -зв'язку менша, ніж енергія  $\sigma$ -зв'язку. Так, для етану  $E_{C-C} = 331,2$  кДж/моль, а для етилену  $E_{C=C} = 591,6$  кДж/моль. Різниця в енергіях подвійного й одинарного зв'язків дорівнює 260,4 кДж/моль.

Це пояснює той факт, що під дією реагентів, у першу чергу електрофільних, розщеплюється  $\pi$ -зв'язок як найслабший і відбувається приєднання замісників з утворенням нових  $\pi$ -зв'язків:



Легкість поляризації  $\pi$ -зв'язку під дією замісника збільшується в процесі реакції завдяки впливу розчинника, реагентів, каталізатора, температури. Це викликає зростання поляризованості (реакційної здатності) подвійного зв'язку практично в усіх хімічних перетвореннях алкенів:



Подвійний зв'язок алкенів характеризується плоскою будовою, виявляє електронодонорні властивості, легко вступає в реакції електрофільного приєднання  $A_E$ , не дозволяє вільно обертатися замісникам навколо подвійного зв'язку, легко поляризується під дією зовнішніх і внутрішніх сил.

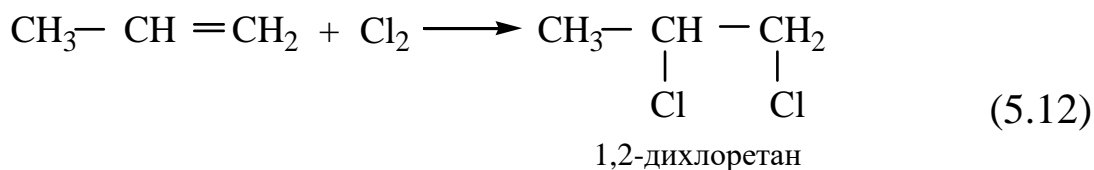
### 5.3.1 Реакції приєднання

**1. Гідрування алкенів.** Алкени легко приєднують водень, але тільки в присутності каталізаторів, з виділенням тепла (екзотермічний процес):



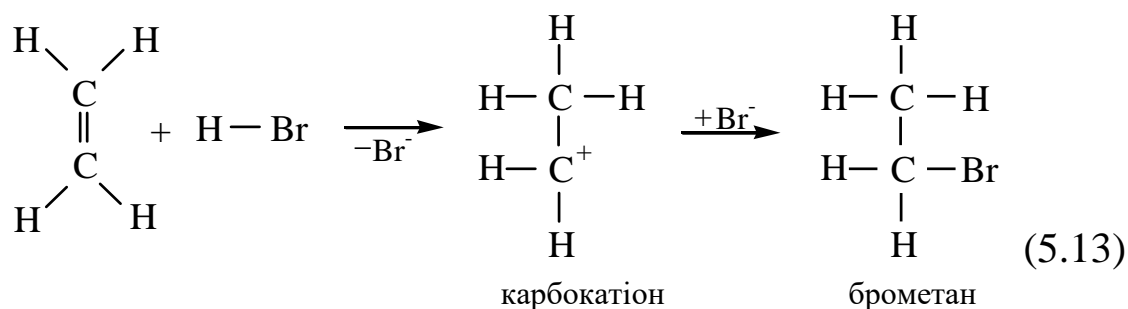
Для розгалужених алкенів гідрування проходить тим легше, чим менші замісники розташовані біля подвійного зв'язку (**правило С. Лебедева**).

**2. Галогенування.** До алкенів легко приєднують галогени з утворенням віцинальних дигалогенопохідних:

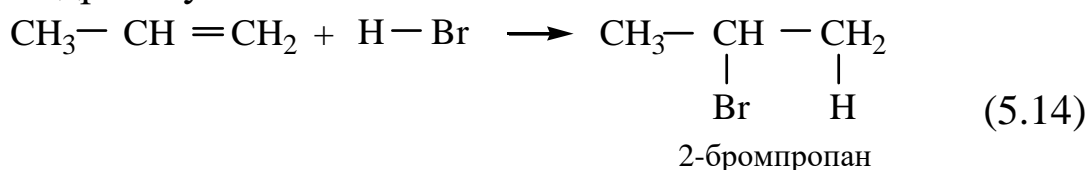


Швидкість приєднання залежить від природи галогену й будови алкену. Так, флуор реагує із займанням і вибухом. Хлор легко вступає в реакцію приєднання на світлі з вибухом. Бромовання вже вимагає нагрівання, а йодування здійснюється важко.

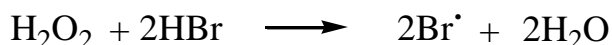
**3. Гідрогалогенування.** Взаємодія алкенів з галогеноводнями залежить як від будови ненасиченої сполуки, так і від природи HNaI або сили їх кислотності. Зміна реакційної здатності галогеноводнів відносно алкенів зменшується в ряду:  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ :

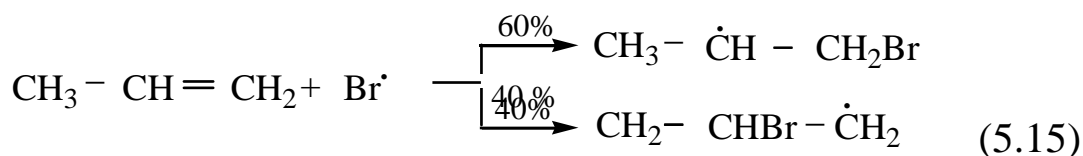


Для несиметричних алкенів приєднання гідрогенгалогенідів відбувається за *правилом В. Марковнікова*: гідроген (позитивно заряджений атом або радикал) приєднується до найбільш гідрогенізованого атома карбону, тобто до того, до якого приєднано більше атомів гідрогену:

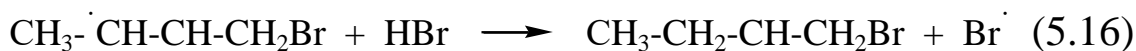


**Пероксидний ефект (М. Хараша і Ф. Майо, 1933).** У присутності сполук, здатних в умовах реакції утворювати вільні радикали, приєднання гідрогенгалогенідів відбувається всупереч правилу Марковнікова. При цьому в реакційному середовищі завжди присутні домішки розчиненого кисню, який сприяє утворенню радикалів. Отже, реакція такого приєднання галогеноводнів до алкену проходить за радикальним механізмом:

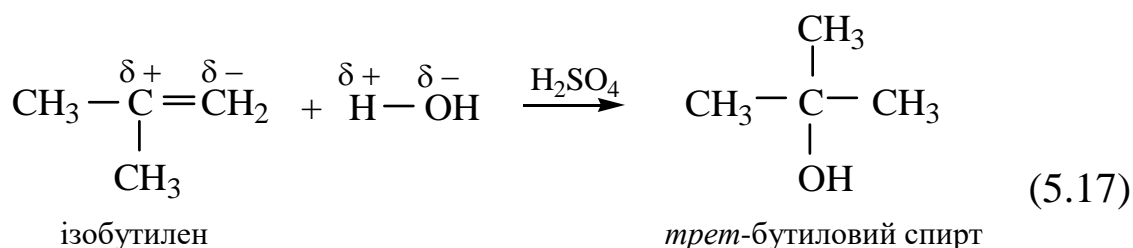




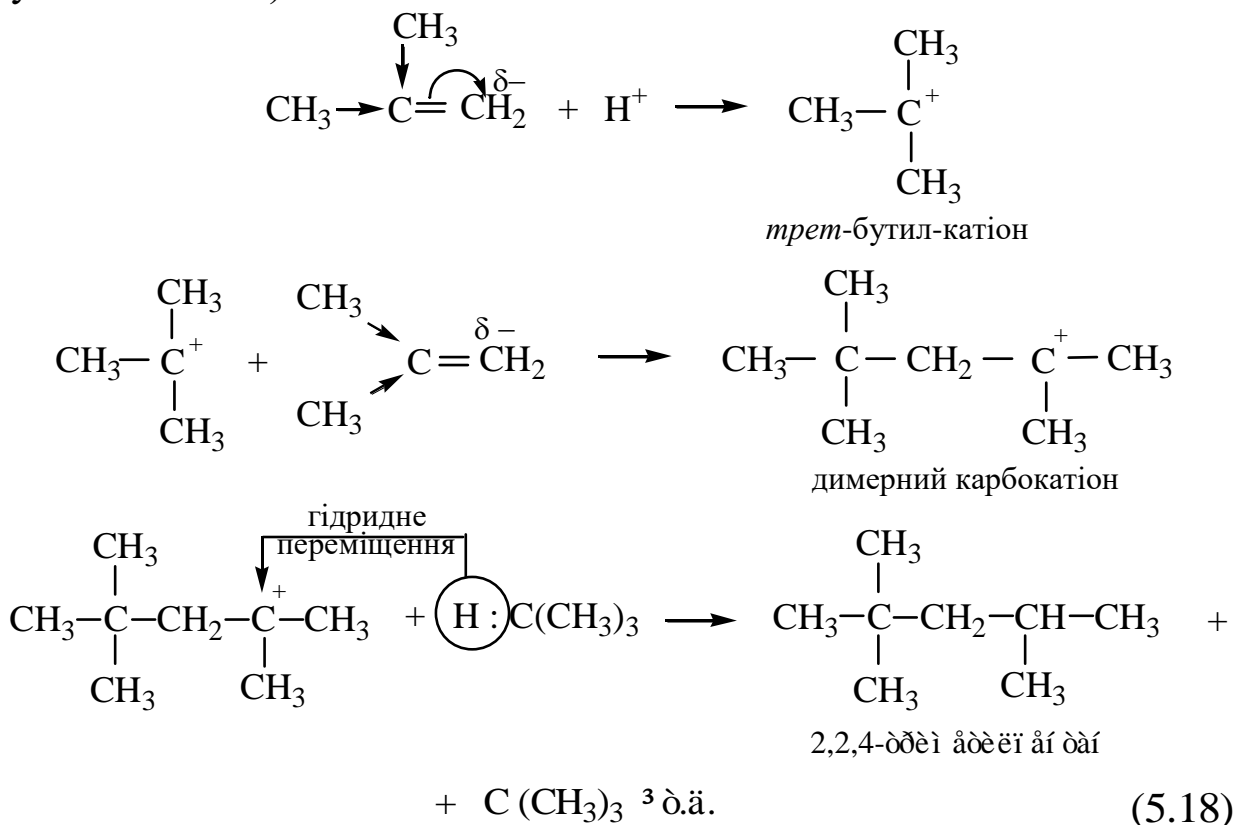
Оскільки 1-бром-2-пропіл є більш стабільним радикалом завдяки делокалізації, він домінує в реакційній масі та взаємодіє з HBr:



**4. Гідратація алкенів** відбувається в присутності мінеральних кислот, найчастіше сульфатної, за правилом Марковникова.



**5. Алкілювання алкенів.** Реакцію широко використовують для одержання розгалужених алканів, у першу чергу, для синтетичного моторного палива. Реакція відбувається в присутності мінеральних кислот, наприклад сульфатної, і третинних алканів (алкілюючих агентів):

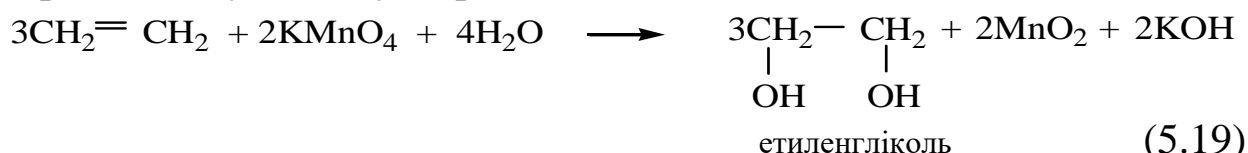




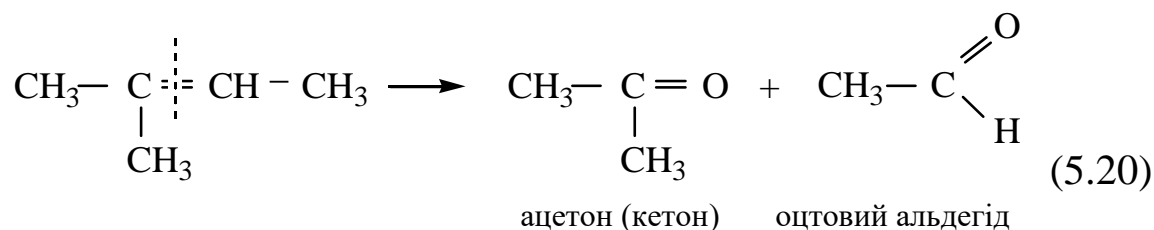
### 5.3.2 Окиснення алкенів

Алкени легко окиснюються і, залежно від природи окисника й умов реакції, утворюють різні продукти: епоксиди, гліколі, альдегіди, кетони та карбонові кислоти.

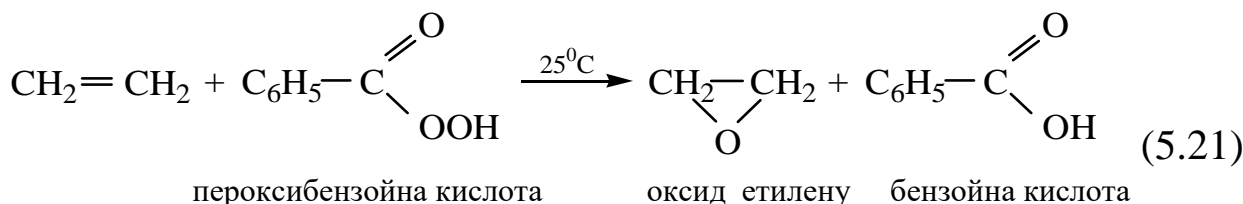
*Окиснення розчином  $KMnO_4$ .* Під час окиснення алкенів у нейтральному або слаболужному середовищі розведеним розчином перманганату калію утворюються гліколі:



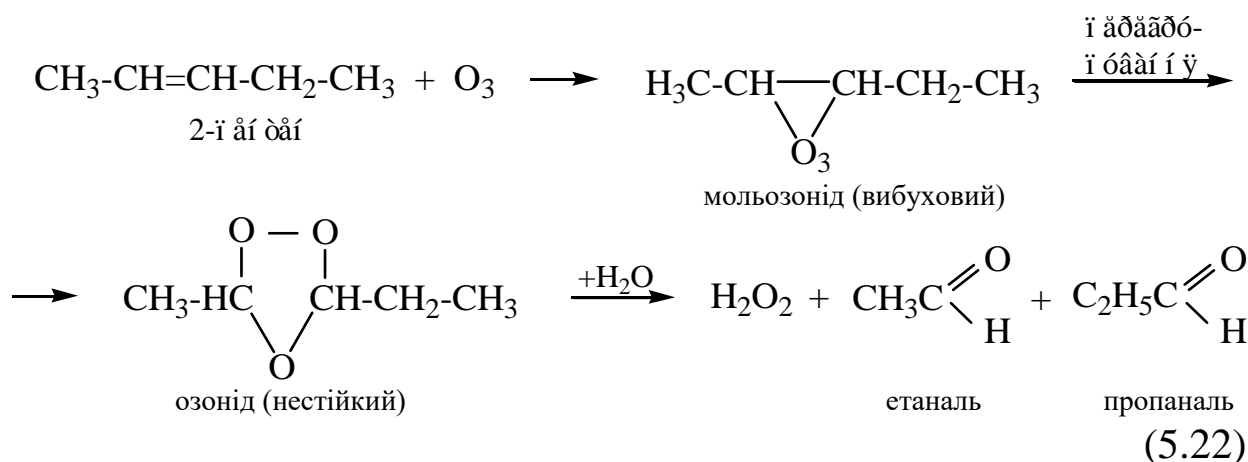
*Дія сильних окисників (конц. розчин  $KMnO_4$ ,  $CrO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ).* Під час нагрівання спостерігається розщеплення подвійного зв'язку й утворення кетонів, альдегідів чи карбонових кислот:



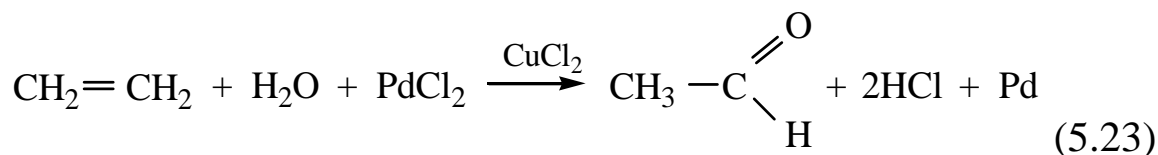
*Окиснення органічними пероксидами (реакція М. Прилежаєва):*



*Реакція озонування (К. Гаррієс)* відбувається селективно за подвійним зв'язком з утворенням, у результаті, пероксиду, альдегідів і кетонів.



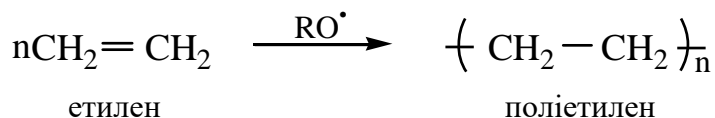
Окиснення в присутності солей паладію. Цей спосіб використовують у промисловості для синтезу оцтового альдегіду з етилену:



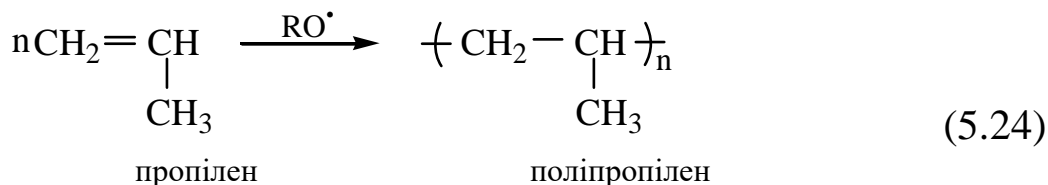
### 5.3.3 Реакції полімеризації

Молекули алкенів здатні приєднуватися за певних умов одна до одної з розкриттям  $\pi$ -зв'язків та утворенням димерів, тримерів тощо (реакція олігомеризації) або високомолекулярних сполук – полімерів. Утворення полімеру з великої кількості молекул мономера називається *реакцією полімеризації*.

Наприклад, під дією радикальних ініціаторів або під час нагрівання з етилену синтезують поліетилен з  $n$ -ною кількістю ланок мономерного етилену в полімері:



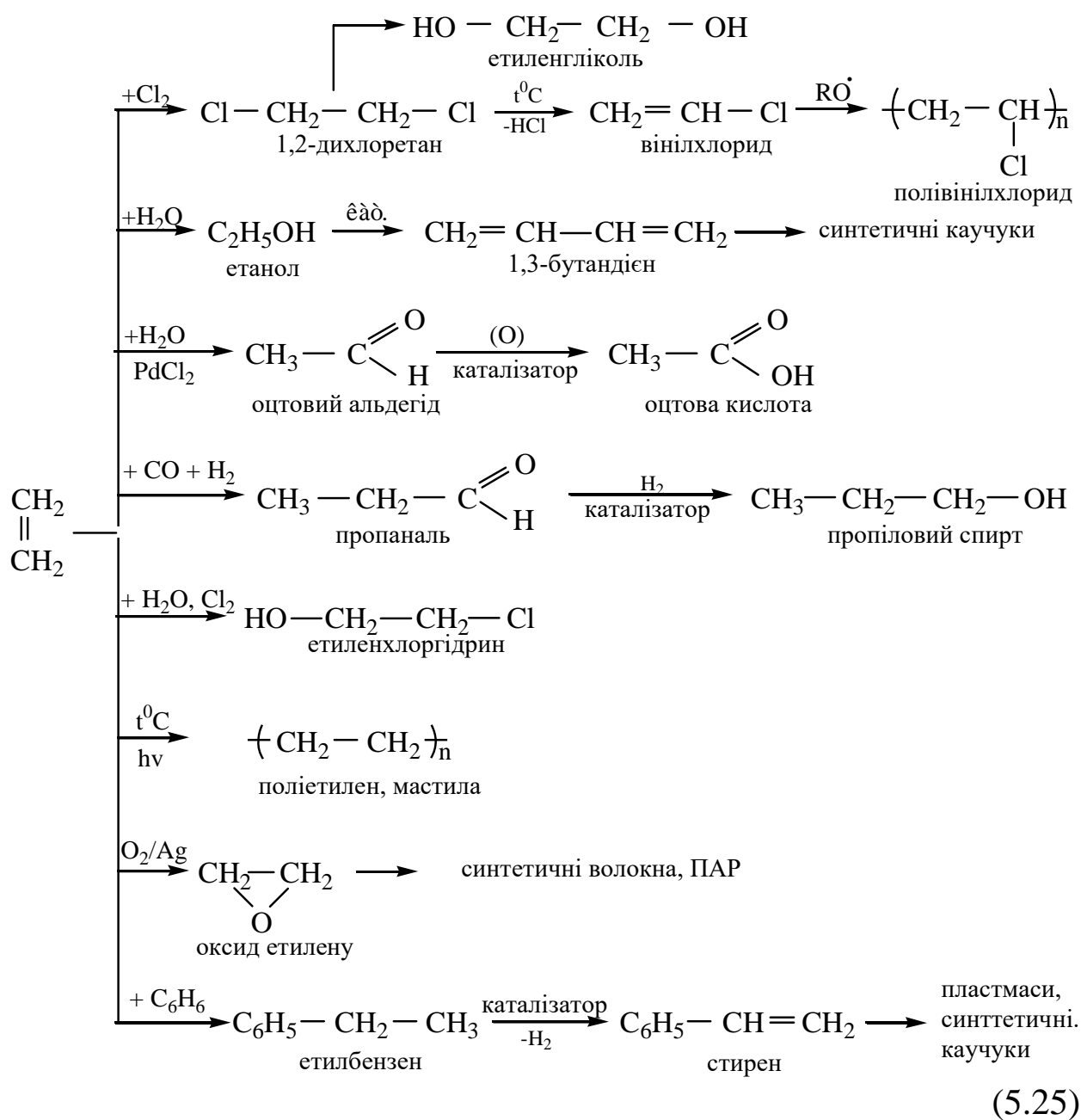
Аналогічно проходить утворення інших поліолефінів, наприклад поліпропілену:



Ініціаторами полімеризації є кислоти, пероксиди, метали тощо. Реакцію полімеризації реалізують також під дією температури, різноманітного опромінення.

Полімери на основі алкенів мають високі механічні властивості, що зумовлює їх значне застосування в різних галузях людського життя.

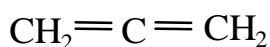
## 5.4 Практичне застосування етилену



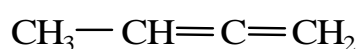
## РОЗДІЛ 6. ДІЄНОВІ ВУГЛЕВОДНІ (АЛКАДІЄНИ)

Дієновими вуглеводнями (алкадієнами або дієнами) називають вуглеводні з відкритим ланцюгом, які містять два подвійних зв'язки. Загальна формула алкадієнів  $C_nH_{2n-2}$  і за номенклатурою ІУРАС вони мають суфікс *-дієн* (заміна суфікса *-ан* на *-адієн*). За розташуванням подвійних зв'язків один відносно одного алкадієни поділяють на: *кумуляовані, спряжені та ізольовані*.

*Кумульовані (алленові) дієни* – це сполуки, які містять подвійні зв'язки біля одного атома карбону:

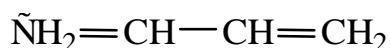


пропадієн, аллен



бутадієн-1,2, метилаллен

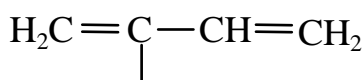
*Спряжені (кон'юговані) дієни* – це сполуки, у яких подвійні зв'язки розділені одним простим зв'язком:



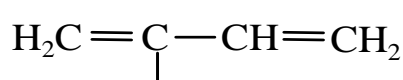
бутадієн-1,3; дивініл



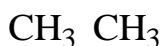
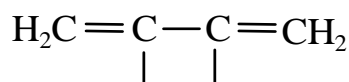
пентадієн-1,3; піперилєн



2-метилбутадієн-1,3; ізопрєн



2-хлорбутадієн-1,3; хлоропрен

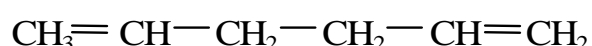


2,3-диметилбутадієн-1,3

*Дієни з ізольованими подвійними зв'язками* – це вуглеводні, подвійні зв'язки яких розділені між собою більш ніж одним простим зв'язком.



пентадієн-1,4



гексадієн-1,5



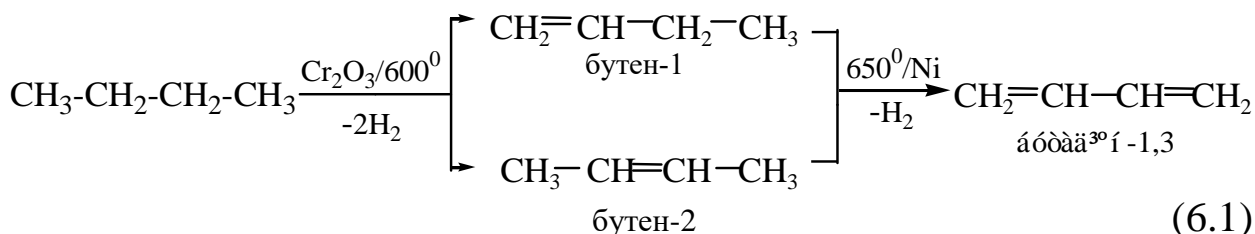
3-метилгептадієн-1,6

Найбільш важливий тип алкадієнів – *спряжені дієни* (бутадієн-1,3 або дивініл, ізопрєн і т. д.).

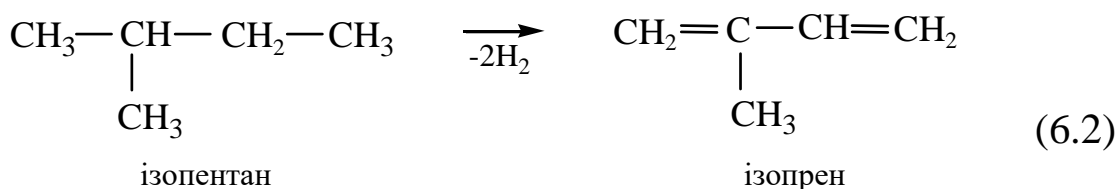
## 6.1. Методи одержання

### Дегідрування алканів або їх сумішей з алкенами

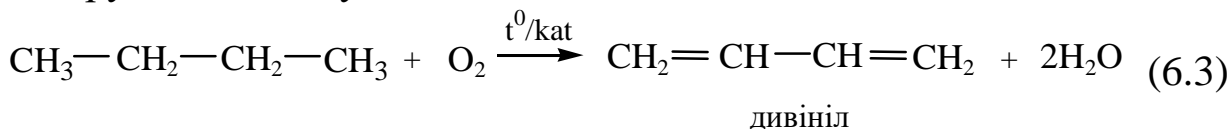
У промисловості дієнові вуглеводні зі спряженими зв'язками у великих масштабах отримують дегідруванням бутану (із супутних газів нафти) чи, переважно, бутан-бутенової фракції продуктів переробки нафти (піроліз або каталітичний крекінг алканів):



З ізопентан-ізоаміленової фракції – продуктів піролізу нафти – отримують ізопрен:

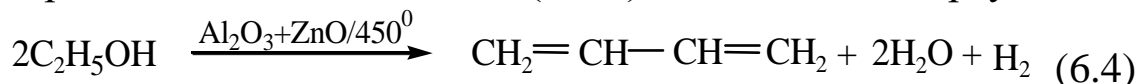


Реакція дегідрування ендотермічна, тобто проходить з поглинанням тепла. Більш прогресивним й економічним методом отримання алкадієнів з продуктів переробки нафти нині є окиснювальне дегідрування в одну стадію:

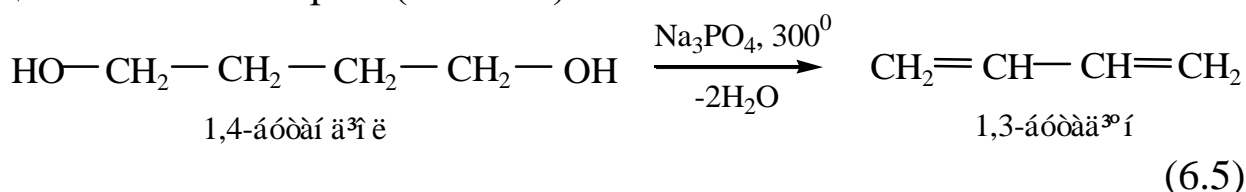


### Дегідратація спиртів

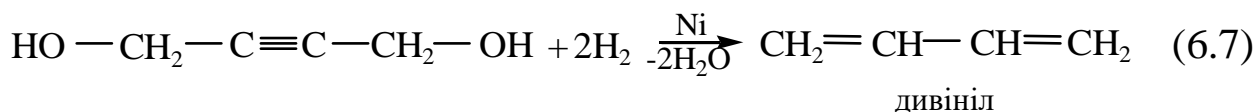
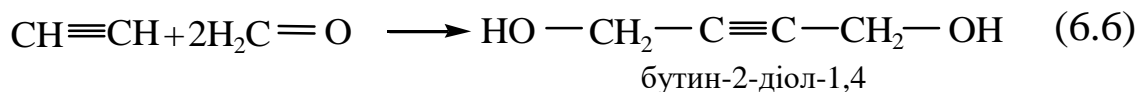
Першим промисловим методом отримання дивінілу був метод, який розроблений С.В. Лебедевим (1932), з етилового спирту:



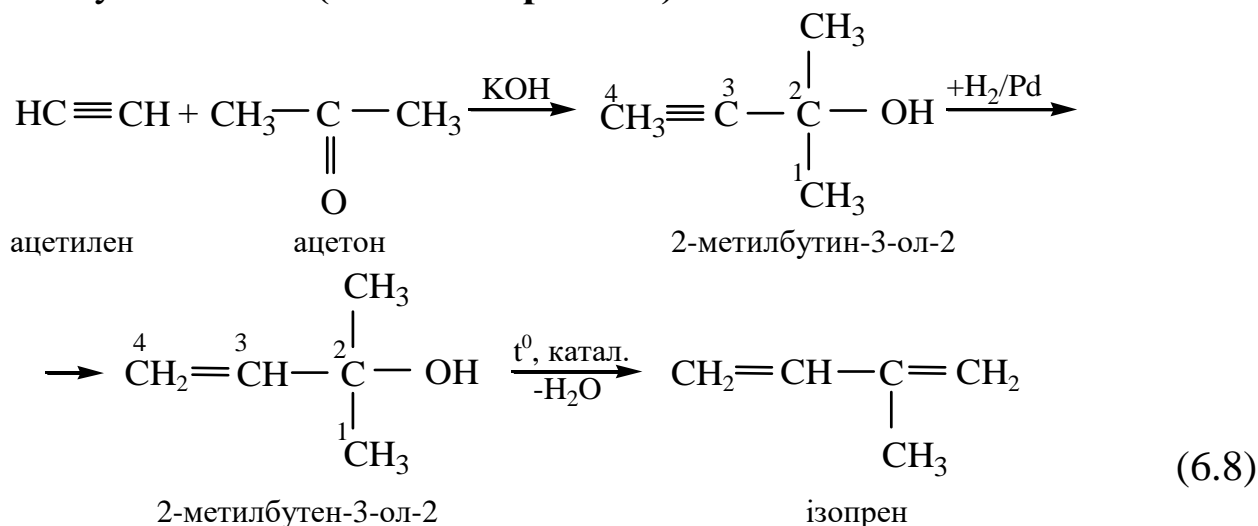
Отримав поширення метод синтезу алкадієнів дегідратацією двохатомних спиртів (гліколів):



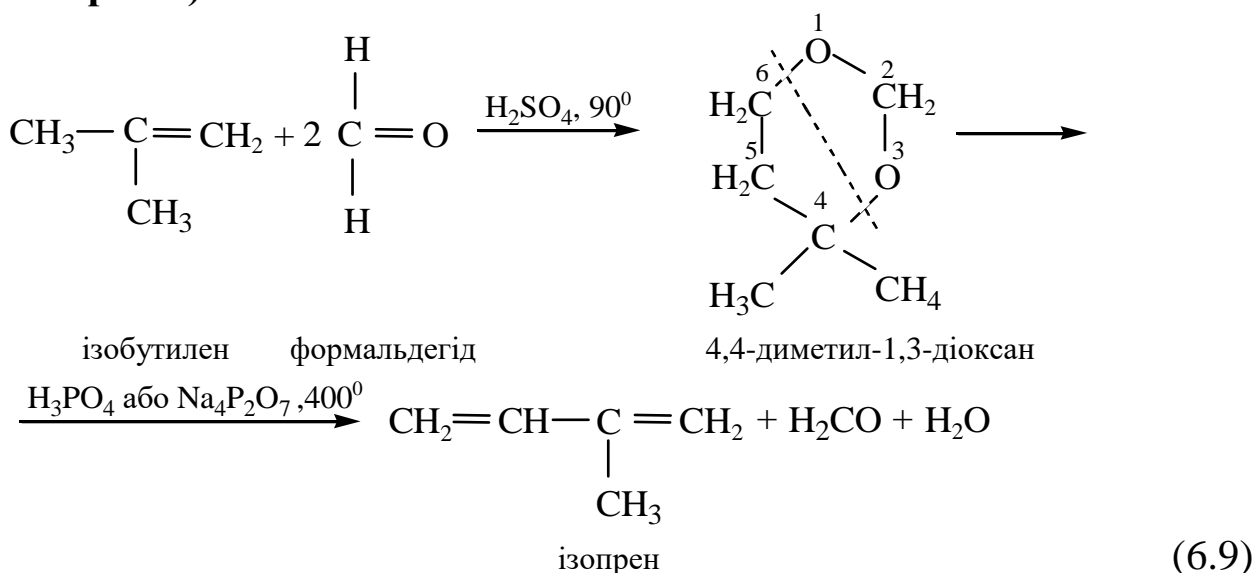
Спочатку бутандіол отримували реакцією конденсації ацетилену й формальдегіду (В. Реппе):



Аналогічно ізопрен отримують з ненасиченого спирту 2-метилбутен-3-ол-2 (**А.Е. Фаворський**):



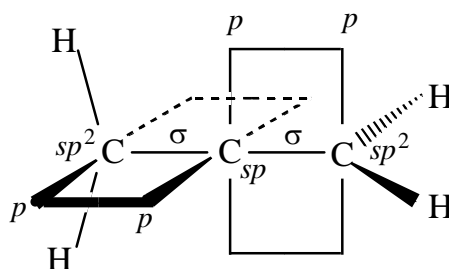
Більш перспективним промисловим методом отримання ізопрену є метод отримання з ізобутилену і формальдегіду (**реакція Г. Прінса**):



## 6.2 Фізичні властивості

Алкадієни – гази (дивініл, аллени – C<sub>3</sub>; C<sub>4</sub>), інші – рідини.

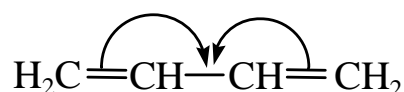
У молекулі аллена (пропадієна) два π-зв'язки розташовуються під кутом 90° один до одного:



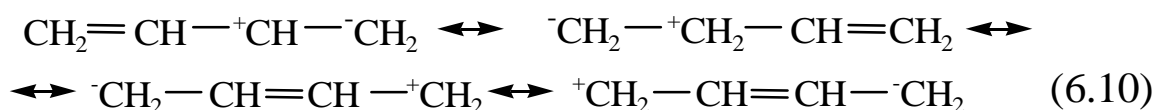
Для алкадієнів зі спряженими подвійними зв'язками характерні аномально високі показники заломлення світла, що вказує на високу електронну поляризацію молекули.

Порівнюючи експериментальні й розрахункові значення теплоти гідрування спряжених дієнів, можна зробити висновок, що спряжені сполуки завжди мають меншу енергію гідрування, ніж теоретично розраховані, на 13–16 кДж/моль. Це свідчить про те, що під час утворення спряжених сполук виділяється більше енергії, ніж під час утворення неспряжених сполук того ж складу, тобто спряжені системи є більш стабільними. Цю різницю енергії називають енергією спряження (резонансу).

Методом електроннографії встановлено, що всі атоми карбону бутадієну лежать в одній площині, а два  $\pi$ -зв'язки утворюють спільну електронну хмару бічним перекриттям  $p$ -АО другого й третього атомів карбону. Така делокалізація  $\pi$ -електронів збільшує стійкість молекули й називається вирівнюванням зв'язку. При цьому зменшується довжина зв'язку  $C_2-C_3$  (0,148 нм замість 0,154 нм в алканів), тобто спостерігається своєрідне стиснення (скорочення) зв'язку  $C_2-C_3$ . Схематично це показують за допомогою класичних структурних формул:



або резонансних структур:



### 6.3 Хімічні властивості

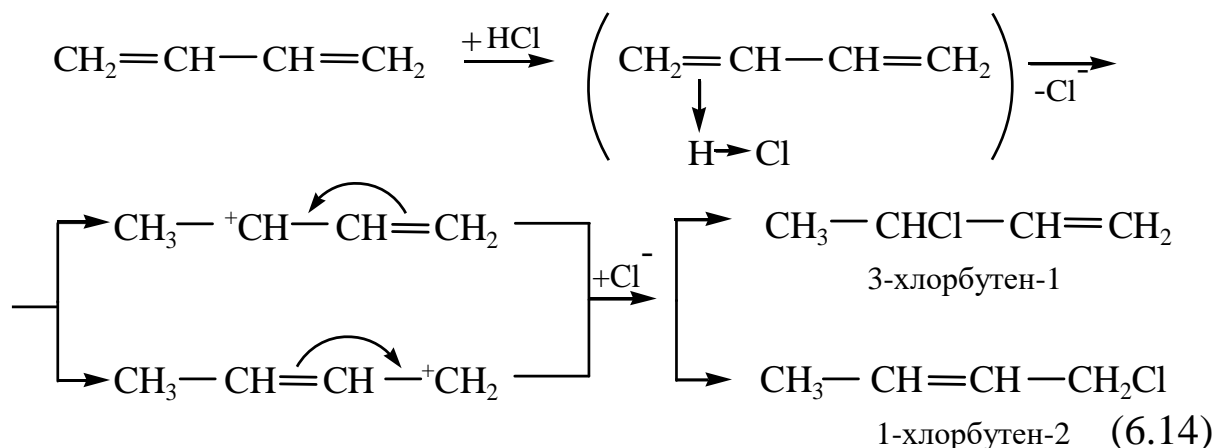
#### 6.3.1 Реакції приєднання

Особливості будови алкадієнів дозволяють їм вступати в реакції приєднання в положення 1,4 або 1,2.



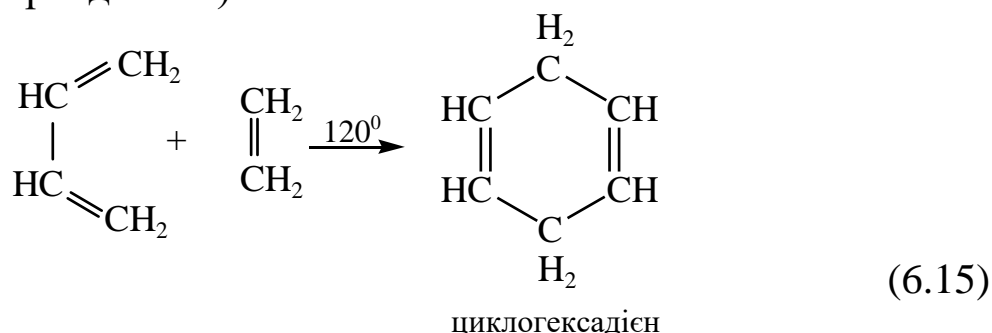


логічно до дії галогенів. У випадку електрофільного приєднання реакція починається з електрофільної атаки протоном  $\pi$ -електронної хмари одного з подвійних зв'язків, у результаті чого утворюється нестійкий  $\pi$ -комплекс, який швидко переходить у спряжений карбокатион, що зображений двома резонансними структурами:

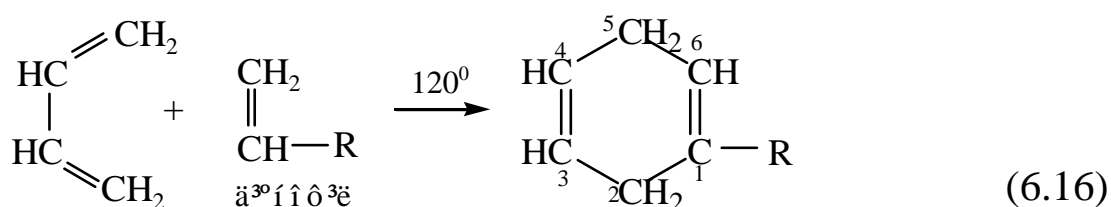


### 6.3.2. Дієновий синтез (реакція О. Дільса–К. Альдера, 1926)

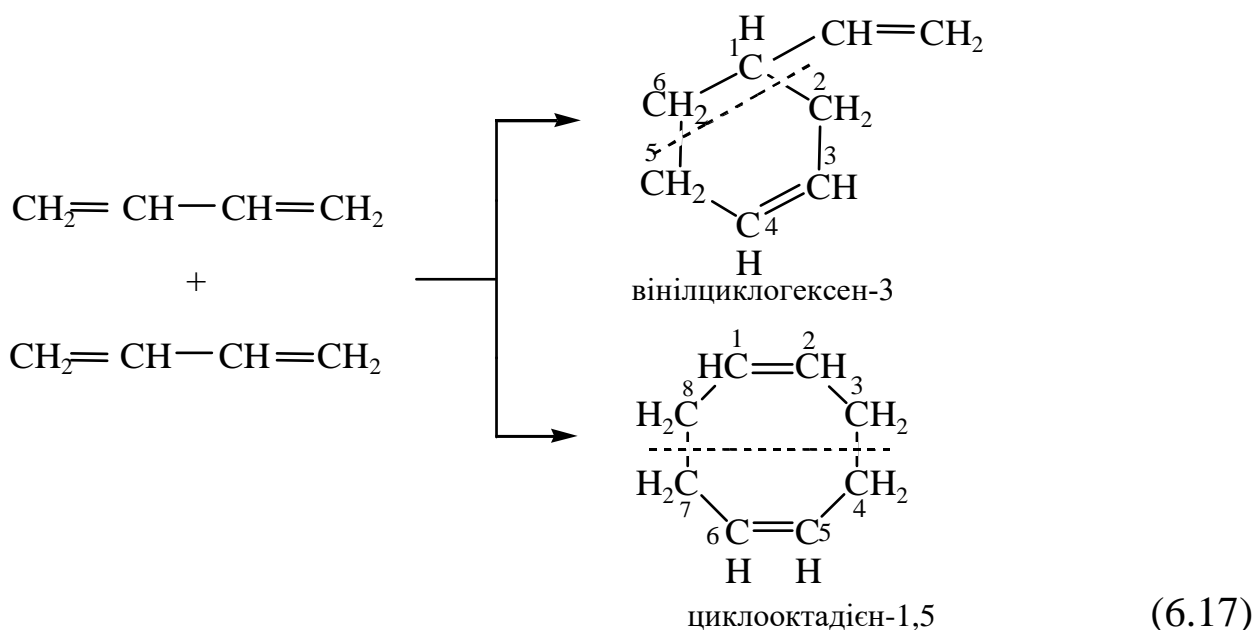
Реакція дієнового синтезу – це приєднання спряжених алкадієнів до алкенів або алкінів з утворенням циклічних сполук (реакції циклоприєднання):



Реакції дієнового синтезу легко протікають, якщо алкени містять електроноакцепторні групи ( $-\text{NO}_2$ ;  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ;  $-\text{COH}$ ;  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{R}$ ). Такі алкени називаються дієнофілами:

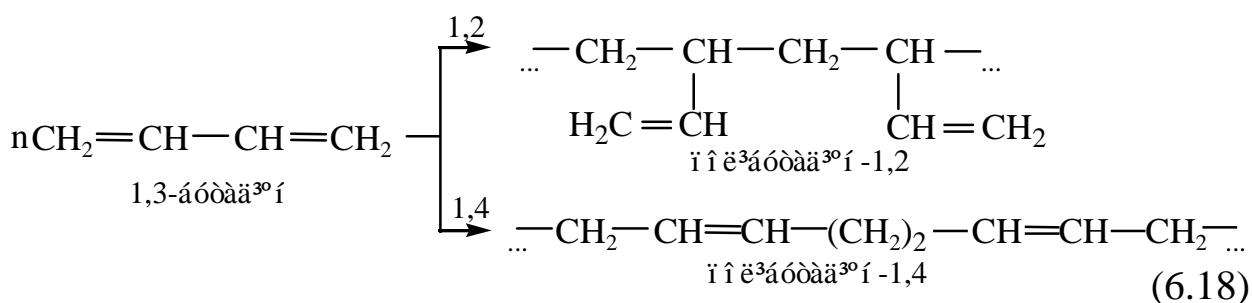


Частковим випадком реакції дієнового синтезу є реакції димеризації алкадієнів-1,3:



### 6.3.3 Полімеризація алкадієнів

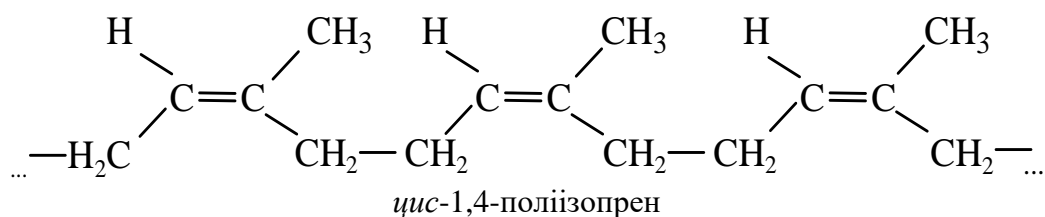
Алкадієни-1,3 можуть полімеризуватися за радикальним, аніонним, катіонним і аніонно-радикальним механізмами. Більш практичне значення мають радикальний та іонний механізми. При цьому дієни вступають у реакцію полімеризації в положеннях 1,4- або 1,2. У реальних системах приєднання в 1,4- і 1,2-положеннях проходить одночасно, особливо за радикальним механізмом:



Продукти полімеризації алкадієнів-1,3 називають синтетичними каучуками.

Залежно від механізму реакції полімеризації, процес ініціюють органічними пероксидами, лужними металами або металоорганічними сполуками.

Важливим є те, що з'являється можливість отримувати стереорегулярний тип полідієнів (синтетичних каучуків). Так, у випадку ізопрену на каталізаторах Циглера–Натта утворюється *цис*-конфігурація поліізопрену – аналога натурального каучуку:



Дієнові каучуки розділяють на натуральні й синтетичні.

**Натуральний каучук** – природний ненасичений полімер ізопрену-1,4 в *цис*-формі з молекулярною масою від 15 тис. до 500 тис., добувають із соку тропічних дерев (гевея бразильська та ін.).

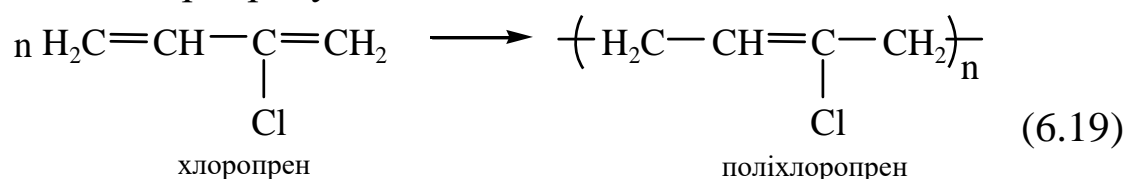
Ланки ізопрену приєднані один до одного в положення 1,4. *транс*-Форма існує у вигляді гутаперчі.

**Синтетичні каучуки** – аналоги натурального каучуку, отримують синтетичним шляхом з алкадієнів-1,3.

**Бутадієнові каучуки (СКБ)** – отримують із бутадієну-1,3 в присутності пероксидних ініціаторів або каталізаторів аніонної полімеризації. Відомі бутадієнові каучуки з 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*- і 1,2-будовою. Це каучуки загального призначення.

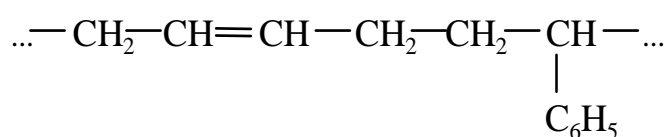
**Ізопреновий каучук (СКІ)** – отримують полімеризацією ізопрену в присутності комплексних елементорганічних сполук Al, Li, V і т. д., (каталізаторів Циглера–Натта –  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  з  $\text{TiCl}_4$ ). За своїми властивостями цей каучук не поступається натуральному.

**Хлоропреновий каучук (наїрит)** – отримують полімеризацією хлоропрену:

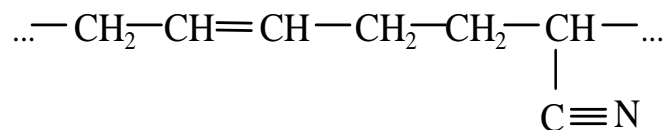


Велике практичне застосування із синтетичних каучуків отримали співполімери алкадієнів-1,3 з іншими вінільними мономерами.

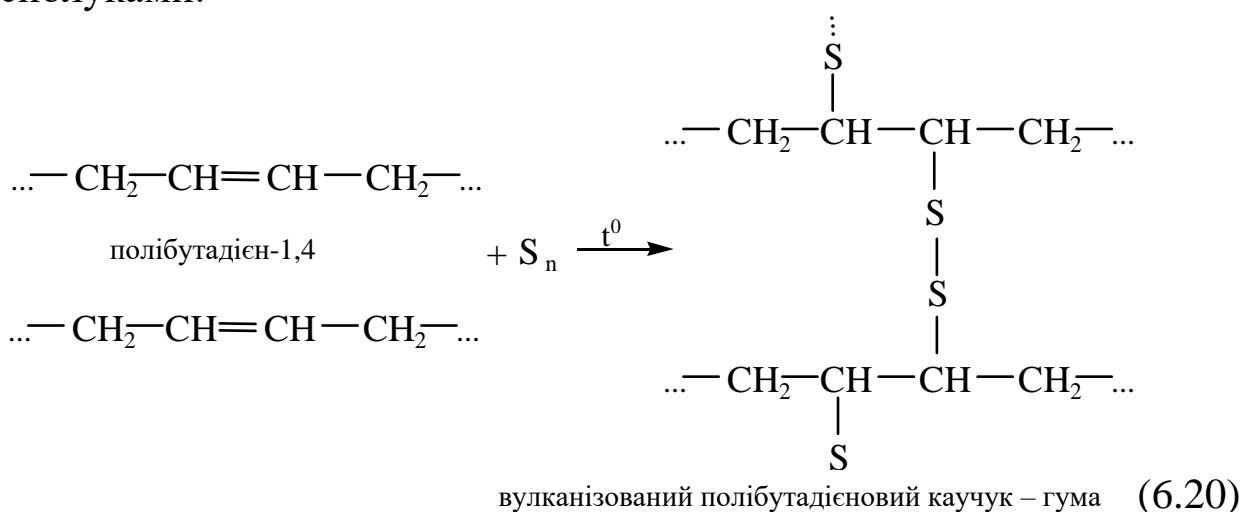
**Бутадієнстирольні каучуки (БСК)** – отримують співполімеризацією бутадієну-1,3 і стирену, мають будову макроланцюга й містять приблизно 20–60 % зв'язаного стирену:



**Бутадієннітрильний каучук (БНК)** – отримують співполімеризацією бутадієн-1,3 й акрилонітрилу (до 40 % зв'язаного акрилонітрилу):



Практичне значення має процес вулканізації каучуків (перетворення їх в гуми). Сутність вулканізації полягає в утворенні нових поперечних (мостикових) зв'язків між полімерними ланцюгами. Вулканізацію здійснюють сіркою, пероксидними та іншими сполуками:

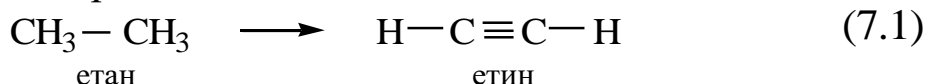


Гуми, на відміну від каучуків, нерозчинні в органічних розчинниках і володіють меншою еластичністю.

## РОЗДІЛ 7. АЛКІНИ, АЦЕТИЛЕНОВІ ВУГЛЕВОДНІ

Ацетиленовими вуглеводнями або алкінами називаються вуглеводні, що містять у молекулі один чи більше потрійних зв'язків  $-C\equiv C-$ .

За систематичною (IUPAC) номенклатурою алкіни називають, замінюючи в алканах суфікс *-ан* на *-ин* (*-ін*). Головний ланцюг повинен включати потрійний зв'язок:



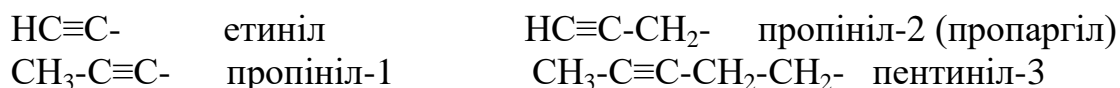
Нумерація ланцюга починається з того кінця, до якого ближче знаходиться потрійний зв'язок. За раціональною номенклатурою алкіни називають як похідні ацетилену (табл. 7.1). Ізomerи алкінів відрізняються ізомерією вуглецевого ланцюга й положенням  $-C\equiv C-$  зв'язку.

Таблиця 7.1

Представники алкінів

Структурна формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Етин	Ацетилен
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	Пропін	Метилацетилен
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	Бутин-1	Етилацетилен
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	Бутин-2	Диметилацетилен
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	Пентин-1	Пропілацетилен
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	Пентин-2	Метилетилацетилен
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	3-Метилбутин-1	Ізопропілацетилен
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	Бутадіїн	Діацетилен

Залишки алкінів-радикали утворюються за рахунок додавання суфікса *-іл* до назви вуглеводню.

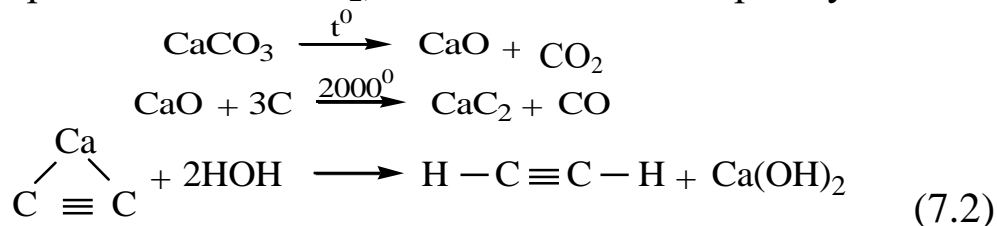


## 7.1 Методи одержання

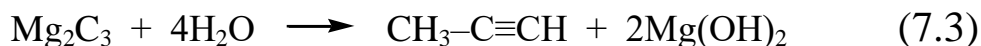
Ацетилен широко застосовують у промисловому синтезі, його виробляють у значних масштабах.

### Промислові методи одержання

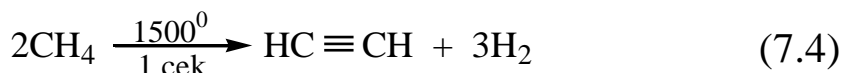
**1. З карбїду кальцію (карбїдний метод),** шляхом випалювання вапняку й подальшого спікання з вугіллям (коксом) за 2000°C утворюється карбїд кальцію  $\text{CaC}_2$ , який піддається гідролізу:



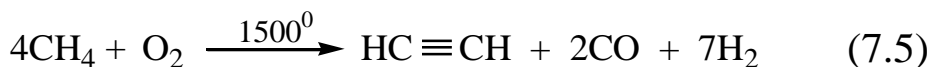
Карбїд магнію утворює пропін:



### 2. Піроліз алканів (метану або нафтових фракцій):



Перспективним методом є окислювальний піроліз метану:

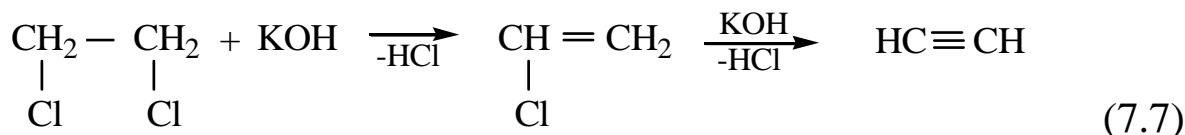


Під час піролізу нафтових фракцій (бензину, гасу) утворюється ацетилен за температури 1200–1500°C:



### Лабораторні методи одержання

**1. Відщеплення гідрогенгалогенїду від дигалогеналканів або галогеналканів (дегідрогалогенування).** За підвищених температур у присутності спиртових розчинів концентрованого лугу утворюються алкіни:



**2. Реакції алкілування ацетилену через металоорганїчні сполуки.** Атоми гідрогену в ацетилені можуть бути заміщені на атоми металів з утворенням ацетиленїдів, які під час дії алкілгалогенїдів перетворюються у відповідні алкіни:

$$\begin{aligned} \text{HC} \equiv \text{CH} + \text{CH}_3\text{MgI} &\xrightarrow{-\text{CH}_4} \text{HC} \equiv \text{CMgI} \xrightarrow[-\text{MgI}_2]{+\text{CH}_3\text{I}} \text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_3 \xrightarrow[-\text{CH}_4]{+\text{CH}_3\text{MgI}} \\ &\longrightarrow \text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CMgI} \xrightarrow[-\text{MgI}_2]{+\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3 \end{aligned} \quad (7.9)$$

Алкіни  $C_2-C_4$  – гази,  $C_5-C_{16}$  – рідини, починаючи із  $C_{17}$  – тверді речовини. у цілому їх фізичні властивості схожі на властивості алканів й алкенів. Значення густини й показники заломлення в алкінів значно вищі, ніж в алкенів й алканів. Алкільні групи поляризують потрійний зв'язок більшою мірою, ніж подвійний, і атом карбону в ацетилену має більшу електронегативність.

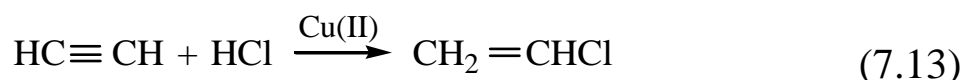
Diagram illustrating the formation of the sigma bond in propyne ( $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ). The left part shows the overlap of  $sp$  hybrid orbitals from the two carbon atoms to form a sigma bond, with partial positive charges ( $\delta^+$ ) on the terminal hydrogens and partial negative charges ( $\delta^-$ ) on the carbons. The right part shows the resulting molecular structure with bond lengths (146 pm, 121 pm, 106 pm) and bond angles ( $180^\circ$ ).

135





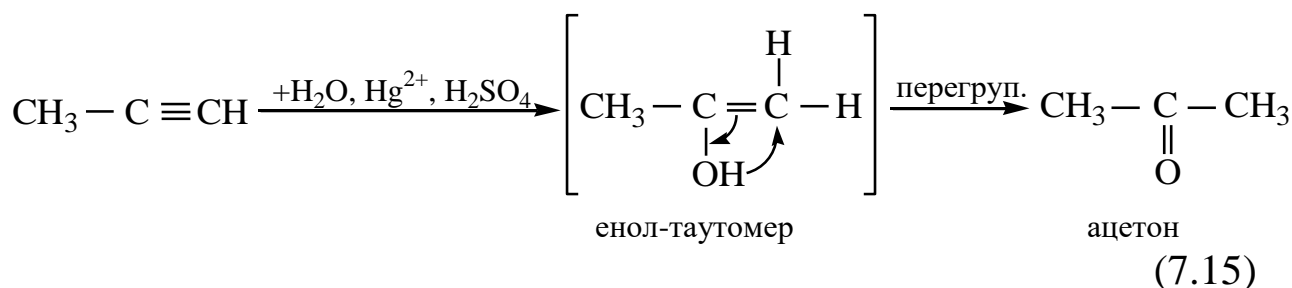
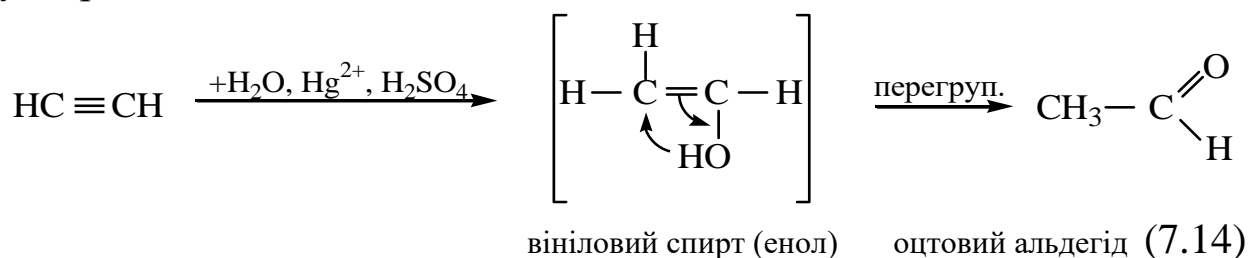
Наступна реакція лежить в основі одного з перших промислових методів синтезу хлорвінілу з ацетилену:



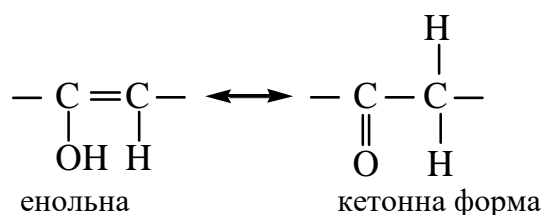
### Приєднання нуклеофільних реагентів ( $A_N$ )

Приєднання нуклеофільних реагентів (вода, спирти) протікає в присутності каталізаторів – солей  $\text{Cu(II)}$  або  $\text{Hg(II)}$ .

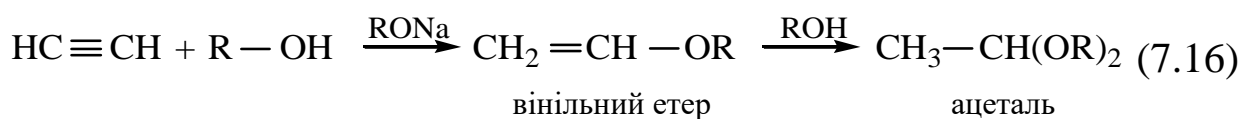
**1. Гідратація (М. Кучеров, 1881).** Ацетилен під час гідратації утворює оцтовий альдегід, інші алкіни дають кетони:



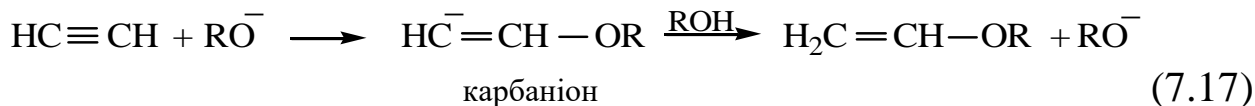
Структура з  $\text{OH}$ -групою за подвійного зв'язку називається енолом. Структурні ізомери, що існують у рівновазі, називаються таутомерами, а така ізомерія називається таутомерією:



**2. Приєднання спиртів.** Спирти приєднуються до алкінів у присутності солей  $\text{Cu(II)}$  та  $\text{Hg(II)}$ , а також алкоксидів (алкоголятів):



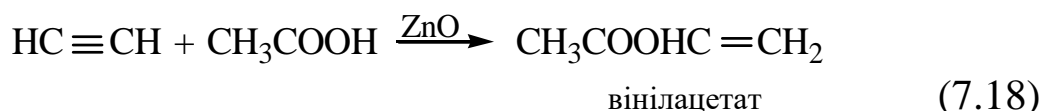
Механізм даної реакції полягає в приєднанні нуклеофільного реагенту  $\text{RO-}$ , що утворюється з алкоголяту, до потрійного зв'язку:



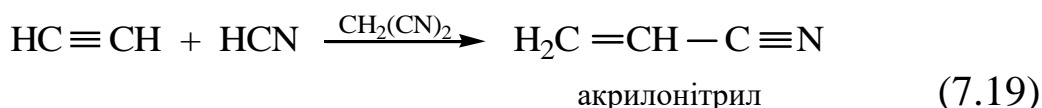
Одержаний карбаніон відриває атом гідрогену від молекули спирту, перетворюючись у відповідний етер.

### 3. Приєднання кислот

Приєднання оцтової кислоти приводить до утворення вінілацетату, який має промислове значення для виробництва полімерів (ПВА):

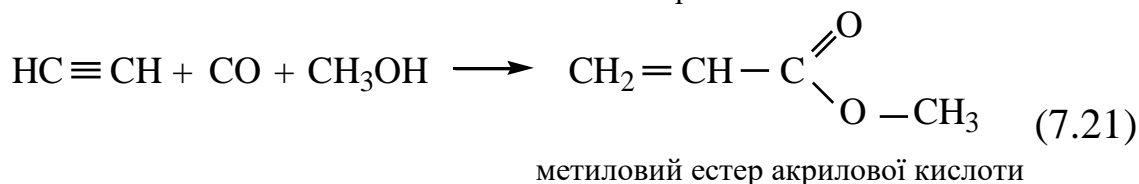
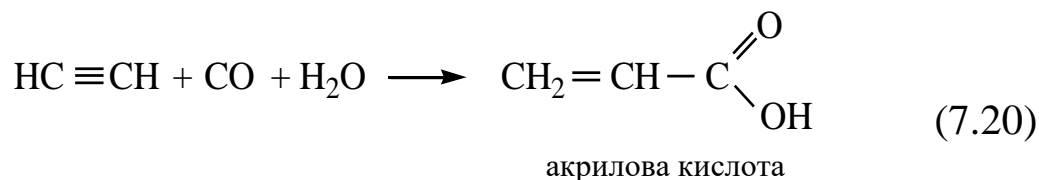


Приєднання ціанідної кислоти. У результаті реакції утворюється мономер – акрилонітрил (нітрил акрилової кислоти), що широко застосовують для синтезу полімерів і каучуків:



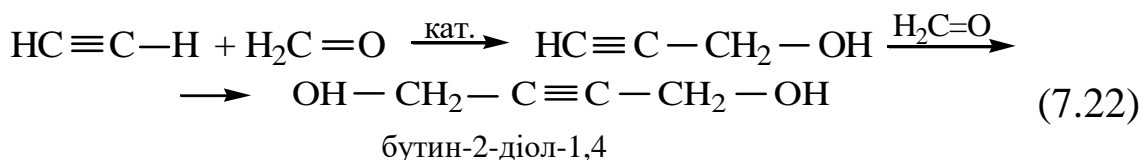
**4. Карбонілювання алкінів (Реппе) – введення карбонільної групи =C=O.**

У присутності нікелевих каталізаторів типу  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  алкіни взаємодіють з оксидом карбону CO з утворенням ненасичених кислот або їх похідних:

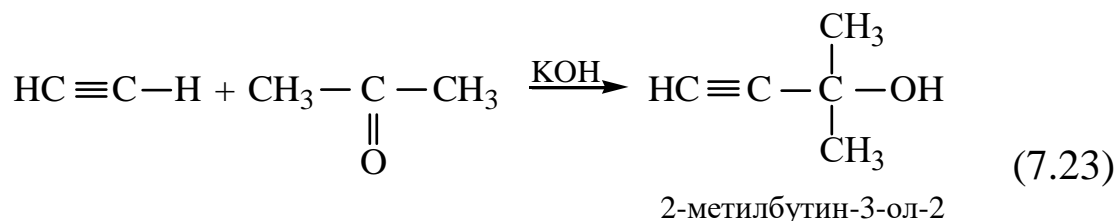


### Приєднання альдегідів і кетонів

Приєднання формальдегіду (Реппе) протікає в присутності ацетиленіду купруму:



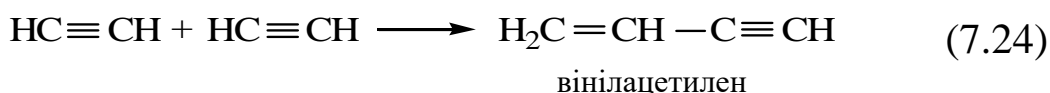
Приєднання кетона в присутності кристалічних лугів (**реакція Фаворського**):



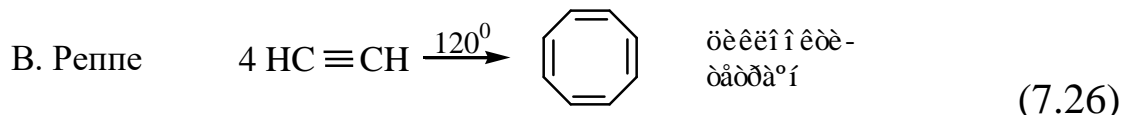
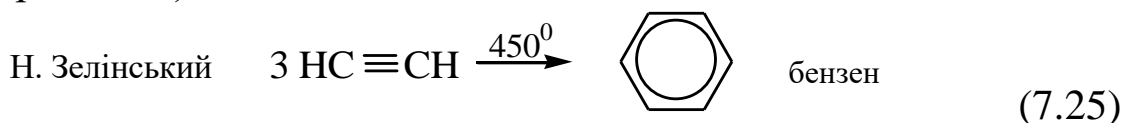
### 7.3.2 Реакції полімеризації

До реакції оліго-, полімеризації умовно можна віднести реакції димеризації, циклоолігомеризації і безпосередньо істинної полімеризації алкінів.

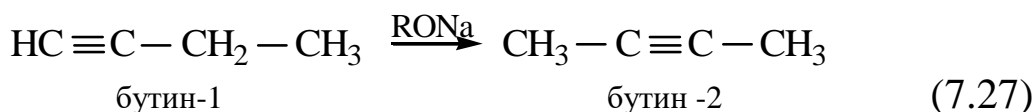
*Реакція димеризації.* Ацетилен у присутності каталізатора  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  в кислому середовищі утворює вінілацетилен:



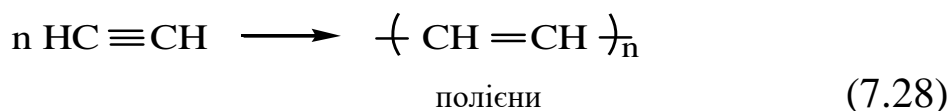
*Реакція циклоолігомеризації* (утворення циклічних тримерів, тетрамерів тощо):



*Ізомеризація* алкінів у присутності спиртових розчинів лугу:

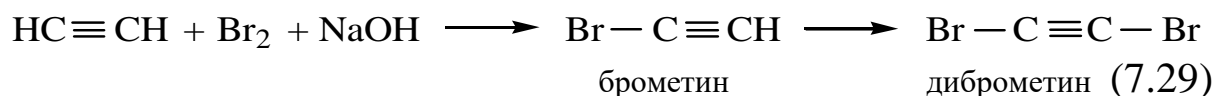


*Реакція полімеризації.* У присутності ініціаторів або метало-органічних каталізаторів з ацетилену утворюються спряжені полієни (від грец. *поліс* – багато), які застосовують як органічні напівпровідники. Макромолекула (від грец. *макрос* – великий) полієну складається практично тільки з атомів карбону, що сполучені між собою спряженими подвійними зв'язками:



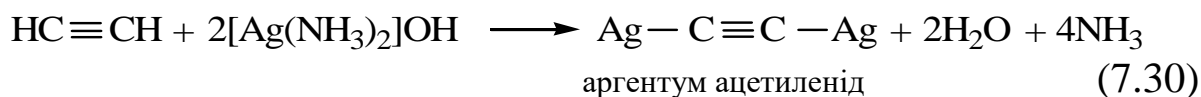
### 7.3.3 Реакції заміщення

**1. Заміщення гідрогену галогенами ( $S_E$ ).** У лужному середовищі ацетилен і його гомологи галогенують за реакцією:



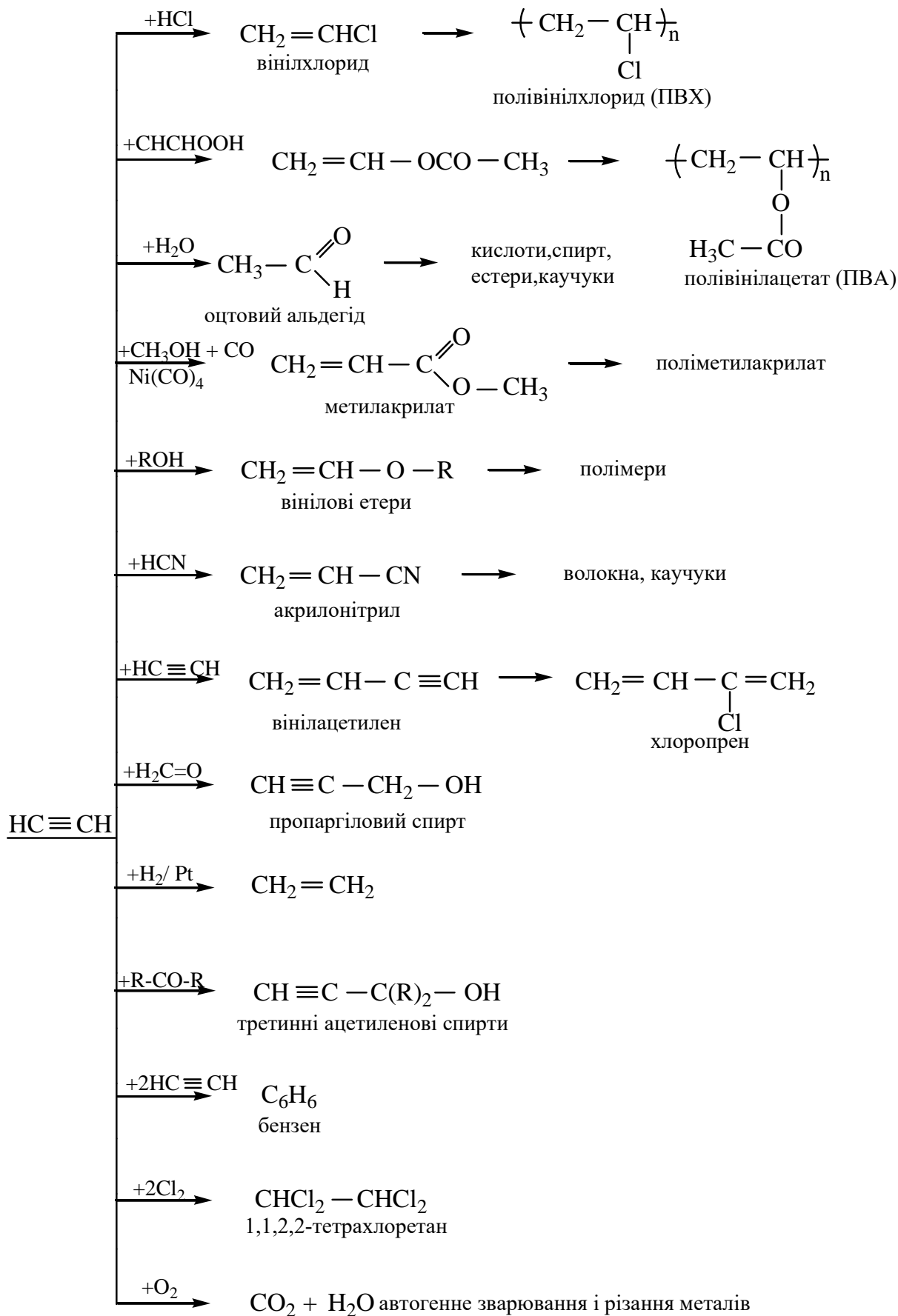
Продукти галогенування ацетилену, як правило, є нестабільними й самозаймаються на повітрі (проявляють пірофорні властивості).

**2. Реакція металування** ацетилену – введення металу в молекулу органічної сполуки обробкою аміачним розчином аргентуму з утворенням ацетиленіду аргентуму:



Продукти металування ацетилену, переважно, є нестабільними й вибухають від струсу, проявляють бризантні властивості.

## 7.4 Промислове використання ацетилену



(7.31)

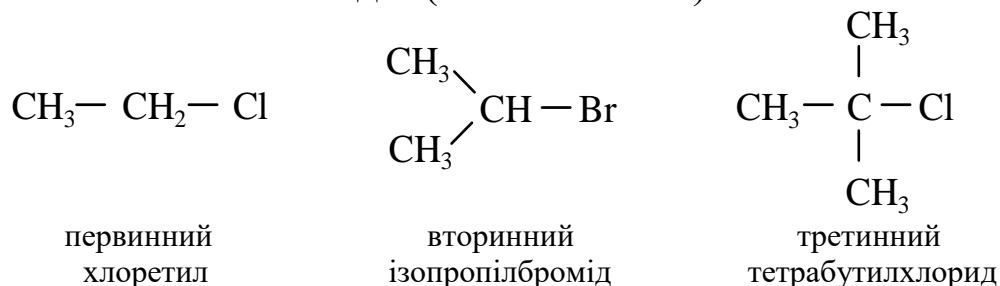
## РОЗДІЛ 8. ГАЛОГЕНОПОХІДНІ АЛІФАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

(галогеналкани, алкілгалогеніди, галоїдні алкіли)

Галогенопохідними вуглеводнями називаються сполуки, у яких один або більше атомів гідрогену заміщені атомами галогену (F, Cl, Br, I). В основу класифікації галогенопохідних закладено поділ їх на *моногалогенопохідні* й *полігалогенопохідні*. У свою чергу, кожна із цих двох груп ділиться на *насичені* та *ненасичені* галогенопохідні.

### 8.1 Моногалогенопохідні насичених вуглеводнів

Загальна формула насичених моногалогенопохідних  $C_nH_{2n+1}Hal$ . Атом галогену може знаходитися біля первинного, вторинного або третинного атома карбону. Тому розрізняють *первинні*, *вторинні* або *третинні* галогенопохідні (галогеналкіли):



Назви галогеналканів утворюють за правилами раціональної або систематичної номенклатури. За раціональною номенклатурою назва утворюється за рахунок додавання до назви алкільного радикалу назви галогену (табл. 8.1).

За систематичною номенклатурою заміщення галогени належать виключно до замісників префікса і, відповідно, назви галогеналканів утворюються додаванням до назви вихідних сполук префіксів *флуоро-*, *хлоро-*, *бромо-* або *йодо-*. Замісники перелічують в алфавітному порядку, а атоми карбону в найдовшому ланцюзі нумерують таким чином, щоб сума локантів була найменшою. За систематичною радикально-функціональною номенклатурою назви галогенопохідних утворюють додаванням закінчення *-флуорид*, *-хлорид*, *-бромід* або *-йодид*. Наприклад:

$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-CH_3$	2-хлоропентан
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CHBr-CH_3$	2-бромо-4-метилпентан
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CHCl-CH_3$	2-метил-4-хлоропентан
$CH_3Cl$	метилхлорид
$(CH_3)_3CCl$	трет-бутилхлорид

Таблиця 8.1

Назви моногалогенопохідних вуглеводнів		
Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
$\text{CH}_3\text{-Cl}$	Хлорометан	Хлористий метил
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$	Хлоретан	Хлористий етил
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$	Бромпропан	Бромистий пропіл
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	2-Хлоропропан	Хлористий ізопропіл
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-1-хлоропропан	Хлористий ізобутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{-CH-Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-2-хлоропропан	Хлористий <i>трет</i> -бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\   \qquad \qquad   \\ \text{Br} \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	4-Метил-2-бромпентан	Метилізобутил-бромометан

Для насичених галогеналкілів в ізомерії вуглеводневого ланцюга додається ізомерія положення атома галогену й загальна кількість ізомерів зростає. Крім того, їм характерний прояв оптичної ізомерії.

### 8.1.1 Методи одержання

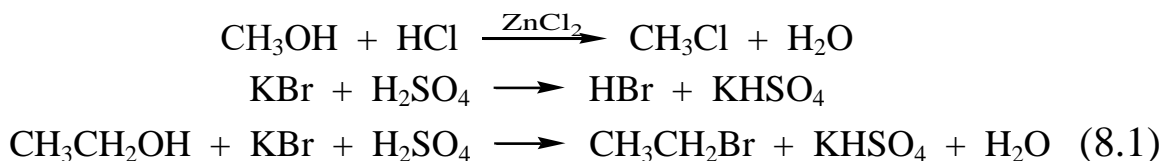
Галогенопохідні вуглеводнів отримують прямим галогенуванням вуглеводнів, приєднанням галогенів або гідрогенгалогенідів до алкенів і алкінів шляхом заміщення функціональних груп на галоген.

**1. Галогенування вуглеводнів і його механізм** на прикладі метану викладено в розділі 4.4. Найбільш легко заміщується гідроген біля третинного атома карбону, важче – біля вторинного.

**2. Приєднання галогенів і галогеноводнів** до алкенів викладено в розділі 5, до алкінів – у розділі 7, до алкадієнів – у розділі 6.

**3. Заміщення функціональних груп галогенами.** Галогеном можна заміщувати групу -ОН у спиртах, використовуючи для цього різні галогеновмісні реагенти.

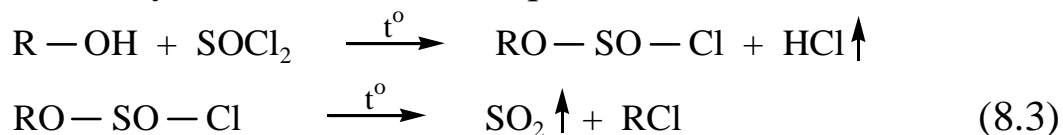
Дія гідрогенгалогенідів відбувається в кислому середовищі під час його додавання або застосування інших сполук, з яких він утворюється безпосередньо в реакційному середовищі (*in statu nascendi* – у момент виділення):



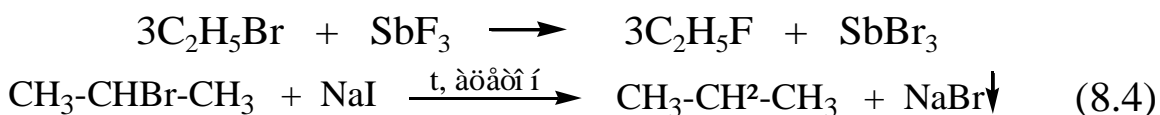
Дія галогенідів фосфору. Ефективними галогенуючими реагентами є галогеніди фосфору: трихлорид і пентахлорид фосфору (відповідно  $\text{PCl}_3$  і  $\text{PCl}_5$ ) і  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{PI}_3$ :



Дія тіонілхлориду  $\text{SOCl}_2$ . Застосування хлористого тіонілу зручне тим, що всі побічні продукти реакції – це розчинні у воді гази, які легко вилучаються під час нагрівання:



Заміщення одного галогену на інший. Цю реакцію застосовують, як правило, для синтезу йодо- і флуоропохідних з більш доступних хлоро- та бромопохідних. Для цього використовують солі  $\text{SbF}_3$ ;  $\text{HgF}_2$ ;  $\text{AgF}$ ;  $\text{NaI}$  і т. д.:

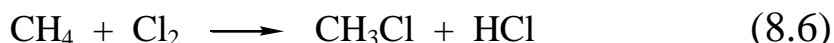


### Способи одержання хлористого метилу

1. Взаємодія метилового спирту й хлористого водню в газовій чи рідкій фазі в присутності каталізатора (хлористий цинк на носії):



2. Хлорування метану:



3. Взаємодія метилацетату та хлористого водню:



### 8.1.2 Фізичні властивості галогеналканів

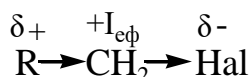
Фізичні властивості галогеналканів залежать від природи атома галогену та структури вуглеводневого радикала. Це – гази або рідини. Зі збільшенням атомної маси галогену й молекулярної



маси вуглеводневого залишку (алкільної групи) зростають температура кипіння і густина.

Крім того, енергія зв'язку C-Hal залежить від природи галогену й у ряді F, Cl, Br, вона відповідно зменшується – 443, 328, 279 і 240 кДж/моль.

Зв'язок C-Hal у галогеналкілах відрізняється високою полярністю, оскільки атом галогену володіє більшою електронегативністю в порівнянні з атомом карбону і електронна густина цього зв'язку зміщується в бік галогену:



Поляризація зв'язку C-Hal збільшується для галогенів у ряду  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ . Пониження електронної густини на атомі карбону, безпосередньо зв'язаного з галогеном, визначає високу реакційну здатність галогенопохідних у реакціях нуклеофільного заміщення  $\text{S}_\text{N}$  і відщеплення E. Їх ще називають алкілюючими агентами (агенти, за допомогою яких вводять алкільні групи в молекули різних органічних сполук).

### 8.1.3 Хімічні властивості

#### Реакції нуклеофільного заміщення ( $\text{S}_\text{N}$ )

Дія нуклеофільних реагентів (аніонів і нейтральних молекул з неподіленими парами електронів) на галогеналкіли приводить до заміщення атома галогену. Реакція  $\text{S}_\text{N}$  протікає виключно в розчинах, де енергія розриву зв'язку C-Hal значно менша, ніж у газовій фазі. Швидкість процесу  $\text{S}_\text{N}$  залежить від будови вуглеводневого залишку, природи галогену, активності нуклеофільного реагенту, величини  $\delta+$ -заряду на атомі карбону, просторової будови сполук, стабільності проміжних карбокатионів і природи розчинника.

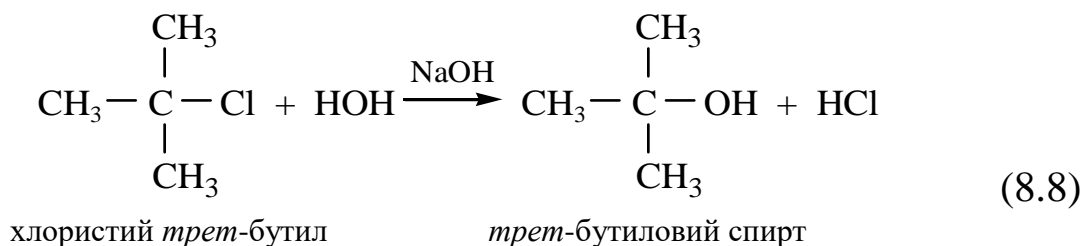
Установлено, що реакція  $\text{S}_\text{N}$  для галогеналкілів протікає за двома механізмами:  $\text{S}_\text{N}1$  і  $\text{S}_\text{N}2$ .

**Реакція заміщення першого порядку  $\text{S}_\text{N}1$**  спостерігається для третинних галогенопохідних. Поняття “**перший порядок**” або **мономолекулярний** говорить про те, що швидкість реакції пропорційна до концентрації тільки одного з реагентів (галоїдалкілу)

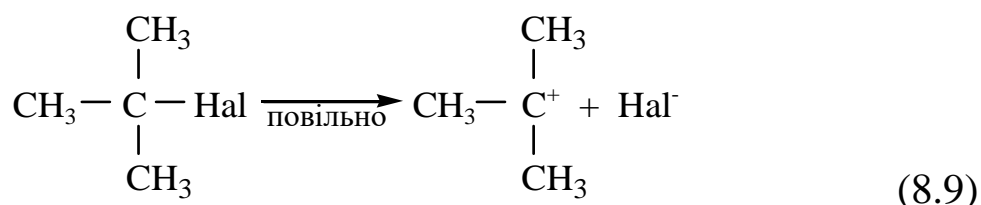
$$\text{швидкість} = k[\text{R-Hal}],$$

а від концентрації нуклеофілу не залежить.

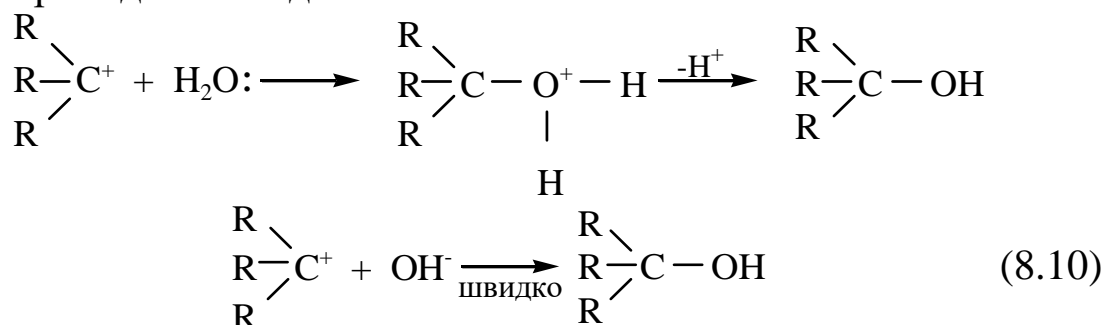
Розглянемо вказані реакції на прикладі гідролізу галогенопохідних. Так, у випадку третинного похідного реакція мономолекулярного нуклеофільного заміщення  $S_N1$  протікає у дві стадії:



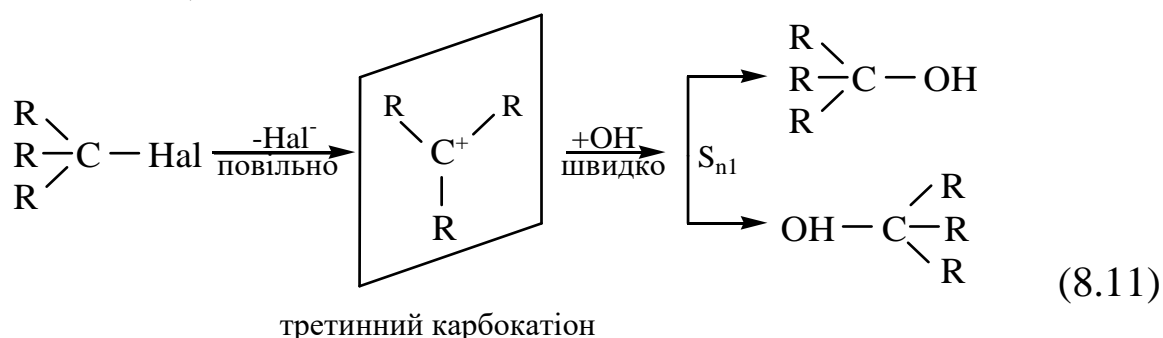
Перша стадія – іонізація (дисоціація зв'язку C-Cl) під дією молекул розчинника протікає з малою швидкістю і є лімітуючою стадією всього процесу:



Друга стадія – взаємодія карбокатиону з нуклеофільним реагентом проходить швидко:



Саме тому швидкість процесу визначає перша, повільніша стадія – іонізація:



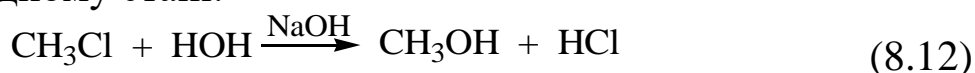
Під час іонізації галогеналкілу утворюється третинний карбокатион плоскої будови, який піддається атаці нуклеофільного реагенту ( $\text{OH}^-$  або  $\text{H}_2\text{O}$  як спереду, так і ззаду. Тому, у випадку асиметричного атома карбону (усі R – різні замісники) проходить часткова зміна конфігурації, наприклад, з S- на R- або навпаки і утво-

рюється рацемат. Поняття про оптичну ізомерію (R-, S-) і рацемат подано в розділі 3.

**Реакція нуклеофільного заміщення другого порядку S<sub>N</sub>2** (бімолекулярна реакція) характерна для первинних галогенопохідних. Швидкість цієї реакції залежить від концентрації двох компонентів реакції: галогеналкілу й нуклеофільного реагенту:

$$\text{швидкість} = k[\text{R-Hal}][\text{OH}^-]$$

Механізм цієї реакції полягає в одночасному (синхронному) розщепленні (ослабленні) зв'язку C-Hal й утворенні нового зв'язку C-OH<sup>-</sup> у перехідному стані:



Атака нуклеофільним реагентом OH<sup>-</sup> протікає з боку, протилежного атому галогену. У перехідному стані карбокатион має плоску будову, де три гідрогени лежать в одній площині і до якої перпендикулярні зв'язки HO<sup>-</sup>·C·Cl:



У результаті реакції S<sub>N</sub>2 має місце зміна конфігурації молекули (обернення конфігурацій) у випадку наявності асиметричного атома карбону, наприклад із S-ізомеру утворюється R- і навпаки. Реакція S<sub>N</sub>2 належить до стереоспецифічних реакцій.

За теорією МО перехідний стан за механізмом S<sub>N</sub>2 виникає внаслідок перекривання вищої зайнятої молекулярної орбіталі нуклеофілу OH<sup>-</sup> і нижчої вільної молекулярної орбіталі молекули галогеналкілу. Розрахунками показано, що енергія утворення активного комплексу перехідного стану є найменшою тоді, коли нуклеофіл атакує молекулу галогеналкілу з протилежного боку щодо групи, яка заміщується.

На реакцію S<sub>N</sub>2 великий вплив здійснюють стеричні (просторові) перешкоди. Так, алкільні групи в центрі реакції заважають наближенню нуклеофілу. Тому третинні галогеналкіли не реагують за механізмом S<sub>N</sub>2. Механізм S<sub>N</sub>1 можливий у випадку сполук, які утворюють досить стійкі карбокатиони (третинні карбокатиони).

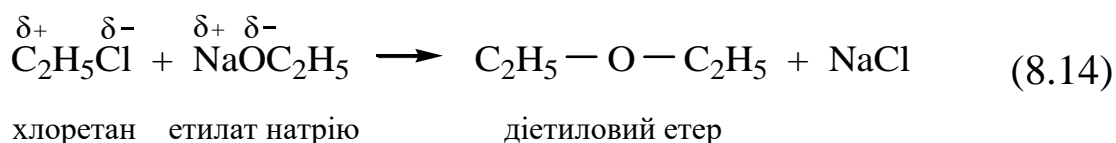
Для вторинних галогеналкілів реакція заміщення проходить дещо важче, ніж  $S_N1$  або  $S_N2$ , і порядок реакції дробний.

За здатністю до заміщення галогени розташовуються в ряд:  $I > Br > Cl$ , який збігається з рядом збільшення енергії відповідних зв'язків C-Hal.

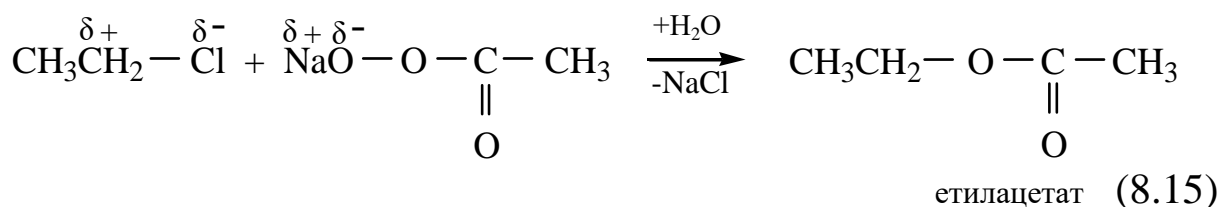
Реакції нуклеофільного заміщення знаходять широке застосування в органічному синтезі. Реакція гідролізу розглянута вище.

## Інші реакції нуклеофільного заміщення

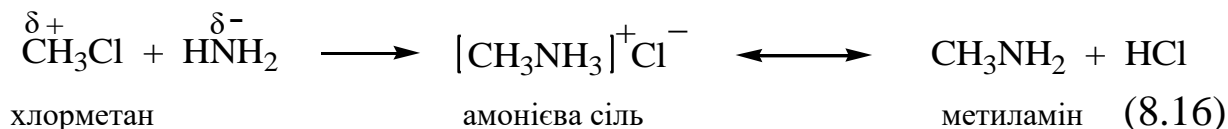
**Утворення етерів (реакція О. Вільямсона):**



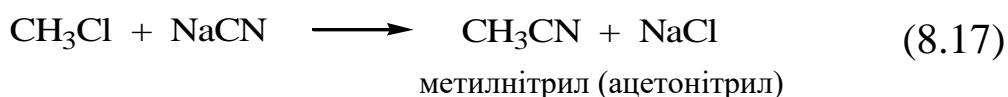
*Утворення естерів:*



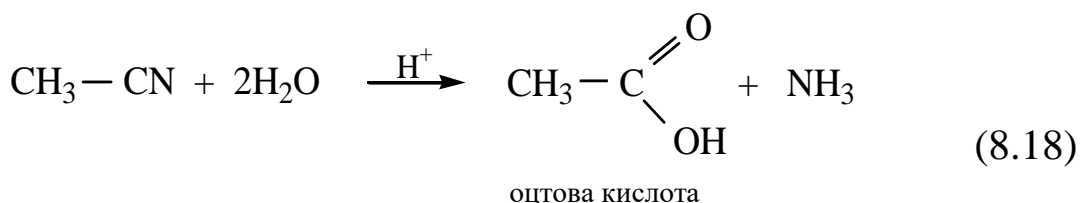
*Амоноліз* – одержання амінів й амонієвих солей, або алкілування амінів:



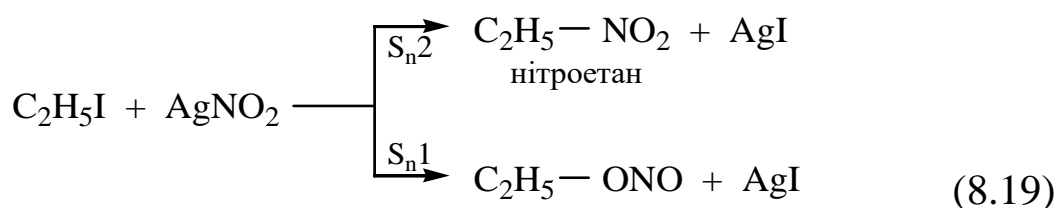
*Утворення ціанідів (нітрилів, реакція Г. Кольбе):*



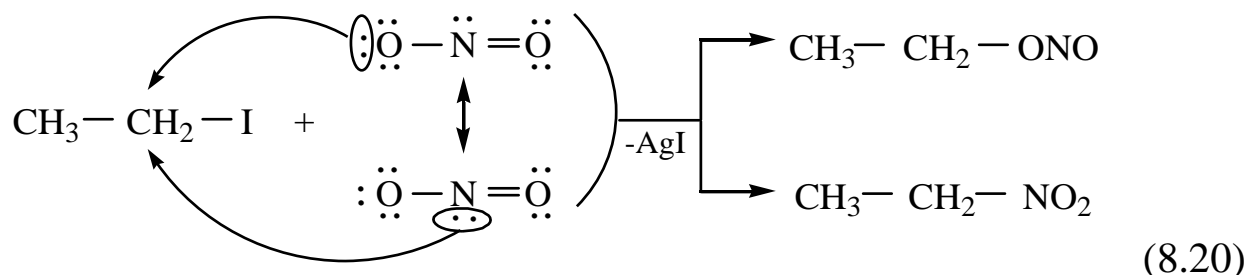
Нітрили служать джерелом отримання карбонових кислот:



*Утворення нітросполук і естерів нітритної кислоти:*



У цій реакції нуклеофіл  $\text{NO}_2^-$  проявляє подвійну реакційну здатність (амбідентні властивості), тобто може приєднувати алкіл по нітрогену ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) або оксигену ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ).

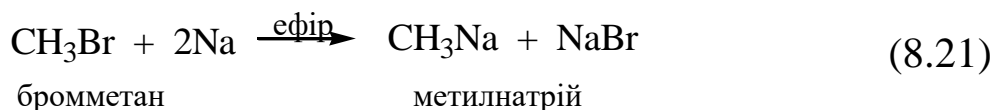


**Реакції заміщення галогену гідрогеном (відновлення галогеналкілів).**

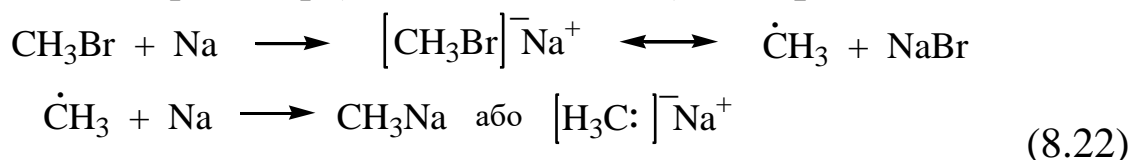
Відновлення галогеналкілів воднем представлено в розділі 4.

**Реакція заміщення галогену металами.**

Змінюючи умови реакції, можна отримувати металорганічні сполуки:

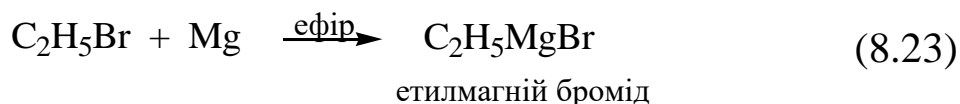


Реакція починається з перенесення електрона від атома натрію (сильного електронодора) на галогеналкіл (**П. Шоригін**):



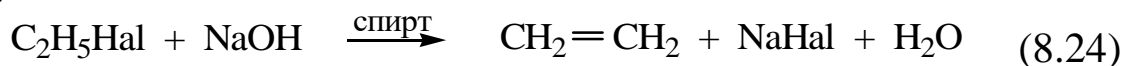
Ковалентний зв'язок C-Na приблизно на 47 % має характер іонного зв'язку (для порівняння зв'язок C-K на 51 %).

Під час дії на галогеналкіли таких металів, як магній, утворюються магнійорганічні сполуки – реактиви Гриньяра:



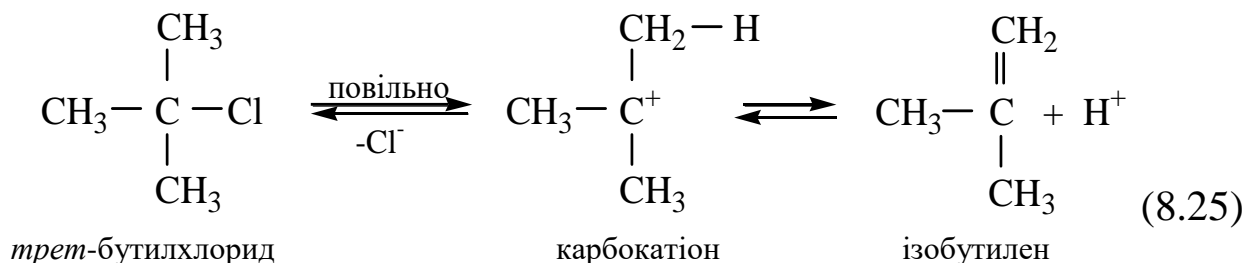
**Реакції відщеплення (елімінування) атома галогену (E)**

Часто разом з нуклеофільним заміщенням у галогеналкілах проходять паралельно реакції дегідрогалогенування (відщеплення) з утворенням алкенів (конкуренція реакцій заміщення і відщеплення):



Реакції відщеплення бувають мономолекулярні (першого порядку) E1 або бімолекулярні (другого порядку) E2 і проходять під дією концентрованих розчинів сильних основ.

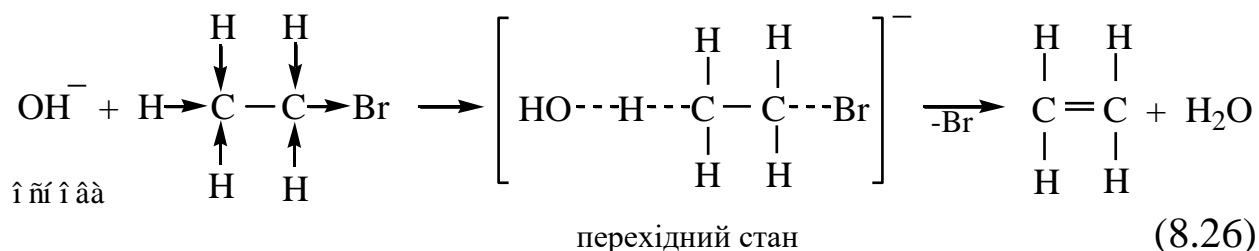
**Реакція відщеплення E1.** Швидкість процесу визначається повільною стадією – іонізацією, потім швидкий розпад карбокатиона на алкен і протон, який зв'язується нуклеофугом ( $\text{Cl}^-$ ):



Застосування іонізуючого розчинника й розгалуженість вуглеводневого радикалу сприяють протіканню реакції за механізмом E1. Швидкість цієї реакції залежить від концентрації тільки галогеналкілу. Реакція E1 зазвичай супроводжується реакцією  $\text{S}_{\text{N}}1$ :

$$\text{швидкість} = k[\text{R-Hal}]$$

**Реакція відщеплення E2.** У присутності основи відрив протона і відщеплення галогена проходить одночасно без утворення проміжної сполуки через перехідний стан. У перехідному стані нуклеофіл утворює зв'язок з протоном біля  $\beta$ -карбону й одночасно розривається зв'язок C-Hal ( $\beta$ -відщеплення).



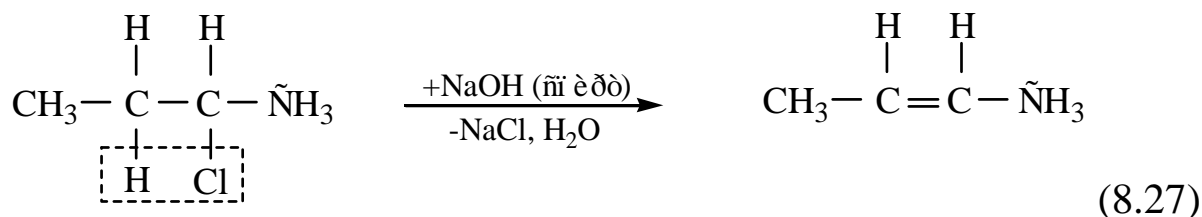
Такий взаємодії нуклеофілу з водородом біля  $\beta$ -атома карбону сприяє *-I-ефект* галогену за рахунок якого поляризується зв'язок C-H. Швидкість цієї реакції виражається рівнянням:

$$\text{швидкість} = k[\text{R-Hal}][\text{Nu}].$$

Реакція E2, зазвичай, супроводжується реакцією  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

Реакція відщеплення галогеноводнів підпорядковується *правилу Зайцева*: найбільш легко відщеплюється водород у вигляді водородгалогеніду від найменш водородизованого атома карбону

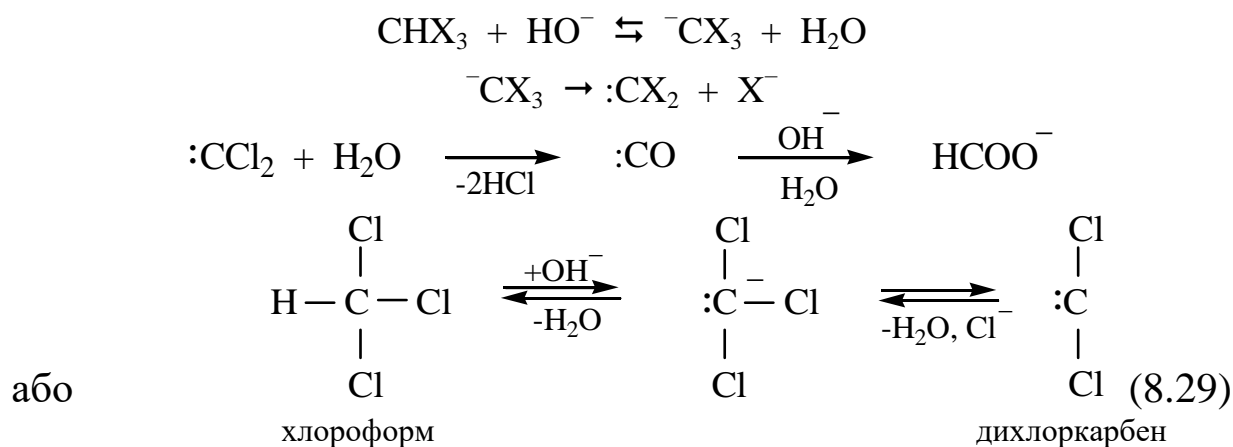
або утворюється більш розгалужений, енергетично вигідний (з максимальною кількістю замісників біля подвійного зв'язку) алкен:



У разі сильної основи проходить відщеплення  $\alpha$ -атома гідрогену галогеналкілу ( $\alpha$ -відщеплення). Це характерно для тригалогенметанів (сольволіз галоформів):



Реакція проходить з проміжним утворенням дигалогенкарбену:  $\text{CX}_2$  за механізмом:



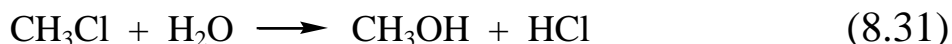
### Хімічні властивості хлорметану

**1. Галогенування.** Метилхлорид хлорується в рідкій або газовій фазі до метиленхлориду й далі до хлороформу та чотирихлористого карбону:

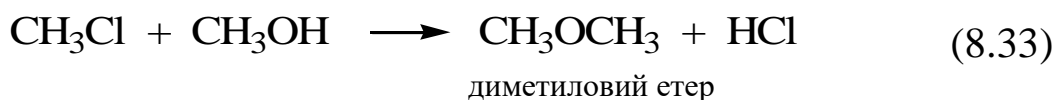
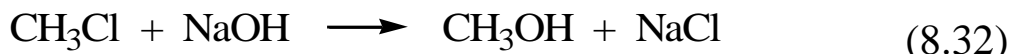


Рідкофазне хлорування проходить в середовищі інертного розчинника за ініціювання, наприклад, фотохімічного. Газофазне хлорування може проходити в об'ємі при 400–500°C і дво-, трикратному надлишку хлорметану або на каталізаторі за 200–300°C. В останньому випадку відношення хлористого метилу й хлору може бути близьким до стехіометричного. В аналогічних умовах проходить йодування і бромовання.

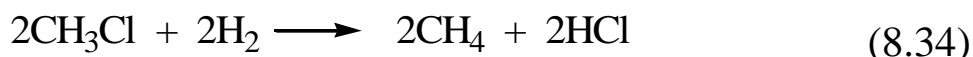
**2. Гідроліз.** У рідкому стані хлористий метил у присутності вологи повільно гідролізується в метиловий спирт і гідрогенхлорид:



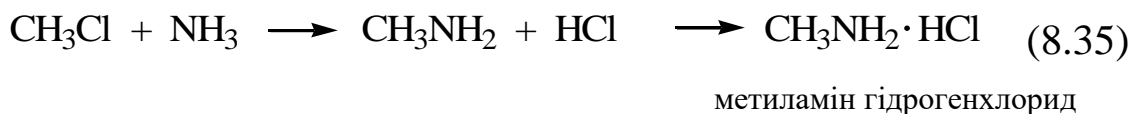
Під час контакту з лугами гідроліз іде з великою швидкістю, при цьому утворюється метанол і диметиловий етер:



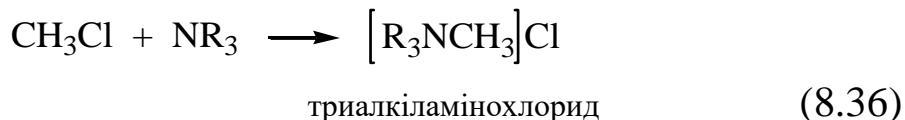
**3. Відновлення.** Під час дії водню в присутності каталізаторів (Pd, Pt) хлорметан відновлюється до метану:



**4. Амінування.** Хлористий метил реагує з аміаком у спиртовому розчині чи в газовій фазі. Залежно від умов реакції, можуть утворюватися в різному співвідношенні метиламін, диметиламін, триметиламін і тетраамонійхлорид, а також гідрохлориди амінів:



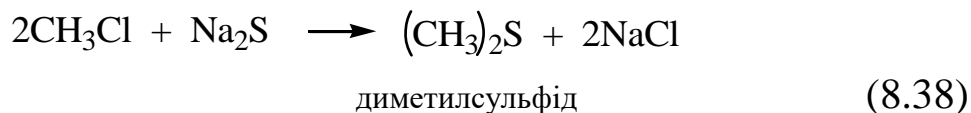
З третинними амінами метилхлорид дає четвертинні похідні:



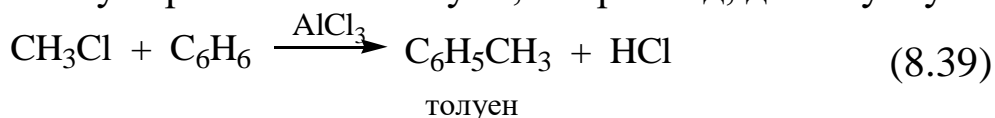
**5. Ціанування.** З ціанідами металів хлористий метил утворює метилнітрил:



**6. Дія сульфиду натрію.** Під час взаємодії хлористого метилу із сульфідом натрію (чи калію) утворюється диметилсульфід:

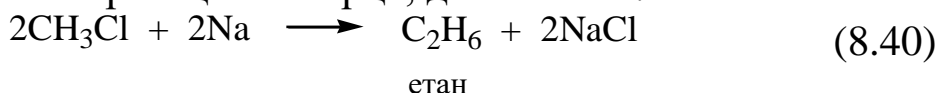


**7. Алкілювання.** У присутності хлористого алюмінію хлористий метил алкілує ароматичні сполуки, наприклад, до толуену:





**8. Дія натрію.** У сухому ефірному розчині хлорметан реагує з металічним натрієм за реакцією Вюрца, даючи етан:



**9. Дія магнію.** Під час дії магнію в безводному діетиловому етері утворюється метилмагній хлорид (**реактив Гриньяра**):



**10. Дія оксиду карбону (I).** Хлористий алюміній каталізує реакцію хлористого метилу й монооксиду карбону з утворенням ацетилхлориду:



#### 8.1.4 Галузі застосування насичених галогенопохідних

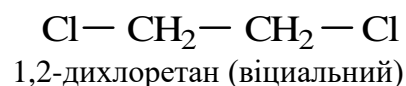
**Хлористий метил** застосовують в основному для добування метилхлорсиланів у виробництві силоксанів, тетраметилсвинцю, метилцелюлози, у менших кількостях для добування четвертинних амонієвих сполук. У великих кількостях його використовують як розчинник у процесі добування бутилкаучуку.

Найбільш важливою сферою застосування **хлористого етилу** є одержання одного з розповсюджених антидетонаторів для бензину – тетраетилсвинцю. Хлористий етил – дуже потрібна сировина для виробництва таких полімерних матеріалів, як етилцелюлоза, бутилкаучук, кремнійорганічні сполуки. Використовують його також як етилюючий агент у виробництві етилмеркаптану, у медицині – як анестезуючий засіб, а також для екстрагування жирів, олій як холодоагент та для інших цілей.

#### 8.2 Полігалогенопохідні алканів

У молекулах галогенопохідних можуть знаходитися два, три й більше атомів одного або різних галогенів.

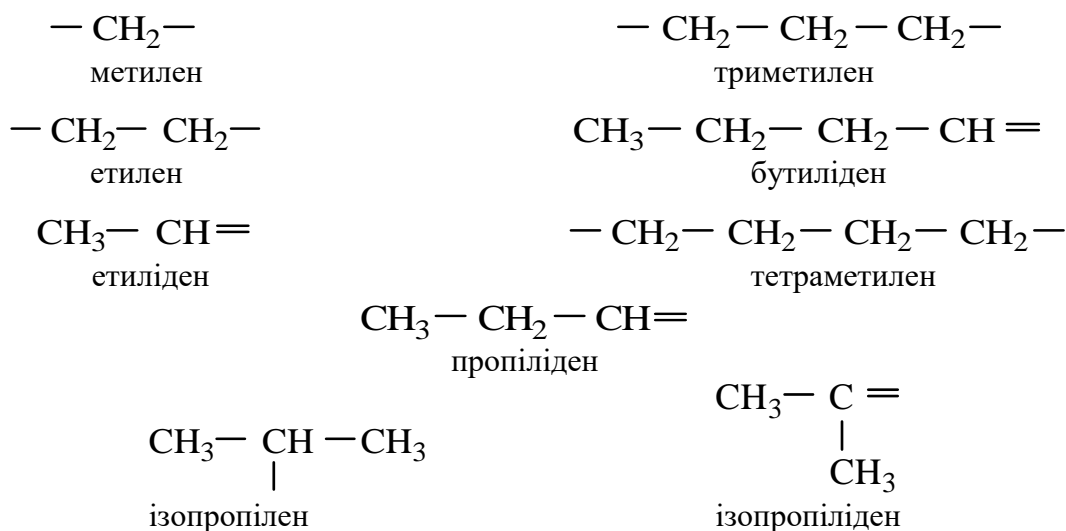
Галогенопохідні, у яких два атоми галогену знаходяться біля одного атома карбону, називаються гемінальними (1,1-похідні). За наявності атомів галогенів біля суміжних атомів карбону галогенопохідні називаються віцінальними (1,2-похідні):



Таблиця 8.2

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Дихлорметан	Хлористий метилен
$\text{CHCl}_3$	Трихлорметан	Хлористий метилідін (хлороформ)
$\text{CCl}_4$	Тетрахлорметан	Чотирехлористий карбон
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$	1,2-Дихлоретан	Хлористий етилен
$\text{CHCl}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	1,1,2-Трихлоретан	Хлористий-1-етаніл-2-іліден
$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$	1,1,1,2-Тетрахлоретан	Хлористий 1-етаніл-2-ілідін
$\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$	1,1,2,2-Тетрахлоретан	Хлористий ацетилен

Назви полігалогенопохідних за номенклатурою IUPAC (табл. 8.2) не відрізняються від назв моногалогенопохідних. Часто використовують раціональну номенклатуру. Назви радикалів, які при цьому застосовуються:



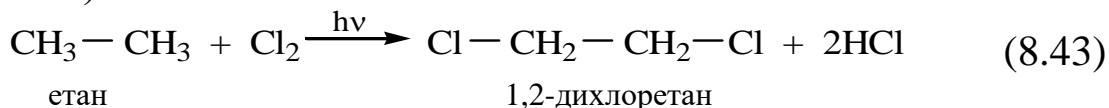
Збережені тривіальні назви: хлороформ  $\text{CHCl}_3$ , бромформ  $\text{CHBr}_3$ , йодоформ  $\text{CHI}_3$ , чотирехлористий карбон  $\text{CCl}_4$ , дихлоркарбен:  $(\text{CCl}_2)$ , фреони  $\text{CF}_n\text{Cl}_{4-n}$ .

Галогеновмісні сполуки, у яких усі атоми гідрогену заміщені на однакові атоми галогену, називають додаванням префікса *перфлуоро-*, *перхлоро-*, *пербромо-* або *перйодо-*. Наприклад:



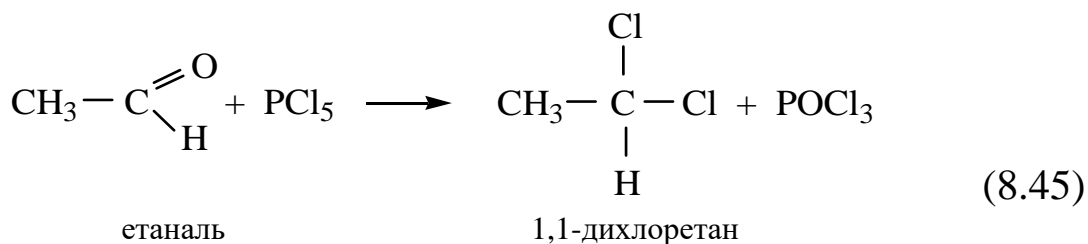
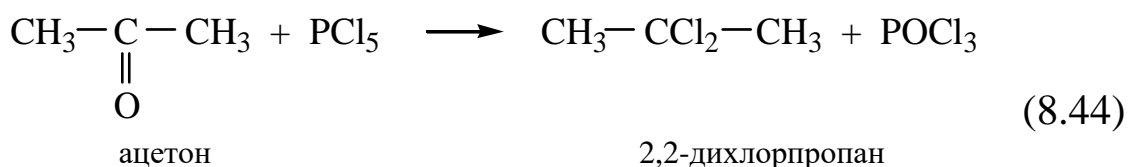
### 8.2.1 Методи одержання

**1. Полігалогенування алканів.** Особливості процесу полігалогенування алканів подібні до випадку їх моногалугенування (розділ 4.4.1):



**2. Приєднання галогенів до алкенів й алкінів** викладено в розділі 5, а алкінів – у розділі 7.

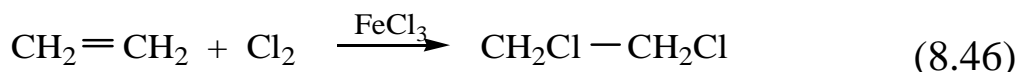
**3. Одержання з альдегідів і кетонів.** Під час дії сильних галогенуючих агентів ( $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SOCl}_2$ ) на альдегіди й кетони утворюються гемінальні вуглеводні:



**4. Заміщення гідроксильної групи на галоген.** За аналогією з моногалогенопохідними при дії на гліколі або інші багатоатомні спирти  $\text{HNaI}$ ,  $\text{PNaI}_3$ ,  $\text{PNaI}_5$ ,  $\text{SOCl}_2$  утворюються полігалогенопохідні.

#### *Способи одержання 1,2-дихлоретану*

1. Хлорування етилену в газовій чи рідкій фазі в присутності каталізатора:



Під час взаємодії газоподібного етилену з рідким хлором, крім продукту приєднання хлору за подвійним зв'язком (1,2-дихлоретану), утворюються також продукти заміщення – трихлоретан, тетрахлоретан, а також такі побічні продукти, як хлороформ, чотирихлористий карбон та вищі поліхлориди:

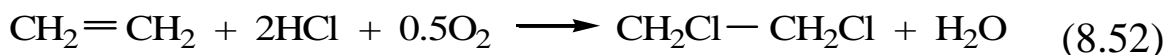




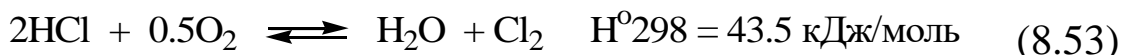
2. Хлорування етану в газовій фазі:



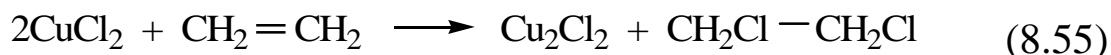
3. Окисне хлорування етану чи етилену в газовій фазі в киплячому шарі каталізатора Дікона ( $\text{CuCl}_2 / \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ), наприклад:



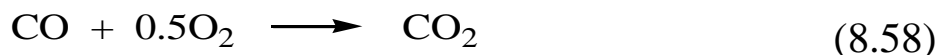
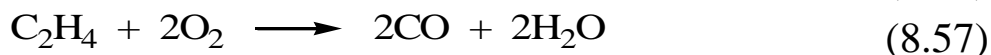
В її основі лежить відома реакція Дікона:



Під час адитивного оксихлорування етилену, яке проходить за відносно низької температури, механізм реакції змінюється і хлоруючим агентом є вже не хлор, а купрум (І) хлорид:

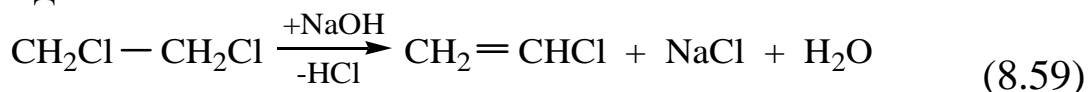


Але в реальних процесах беруть підвищені мольні співвідношення за киснем:  $\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=2:1:0,7$ . Цей надлишок кисню – 0,2 моль іде на реакцію повного та неповного окиснення етилену:

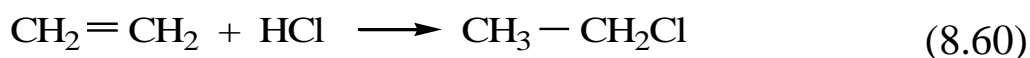


Низько- і висококиплячі фракції після ректифікації 1,2-дихлоретану-сирцю містять в основному поліхлориди етану (1,1,2-трихлоретан, 1,1,2,2-тетрахлоретан, хлороетан, дихлоретилени і под.). Після освітлення й осушки їх можна використати для одержання три- і перхлоретиленив.

Домішки, що утворюються в технічному продукті за умов промислового виробництва 1,2-дихлоретану: вінілхлорид:



хлористий етил:

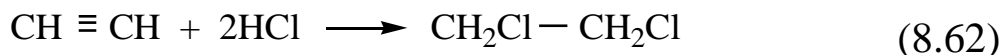


вініліденхлорид:

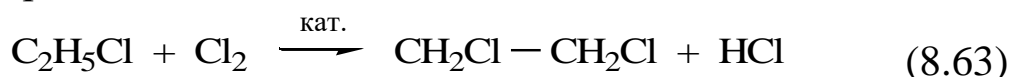


хлористий аліл, 1,2-дихлоретилен, трихлоретилен, 1,1,2-трихлоретан, 1,1,2,2-тетрахлоретан, хлороформ, чотирихлористий карбон.

Взаємодія ацетилену з гідрогенхлоридом у присутності нітроген діоксиду або з хлором у присутності чотирихлористого карбону в паровій фазі на змішаному катализаторі ( $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}/\text{FeCl}_3$ ):



Хлорування хлористого етилу хлором чи іншими агентами, що хлорують, наприклад  $\text{SbCl}_5$ :



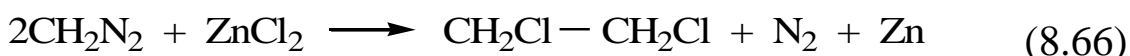
Синтез з 1,2-диброметану і стибій пентахлориду, узятото в кількості не менше 2 моль:



Взаємодія етиленгліколю з хлоридною кислотою, що димить, із хлоридами фосфору в присутності хлоридів цинку чи з тіонілхлоридом у піридині, наприклад:



Синтез із діазометану й хлористого цинку в ефірному розчині:



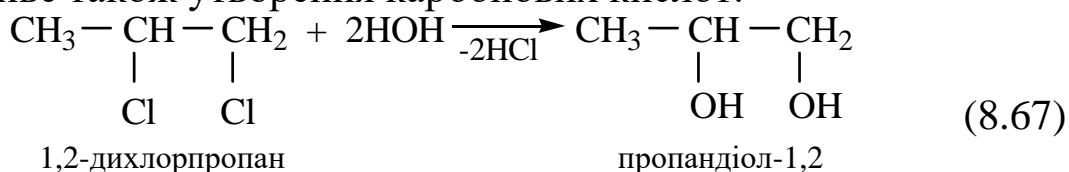
діазометан

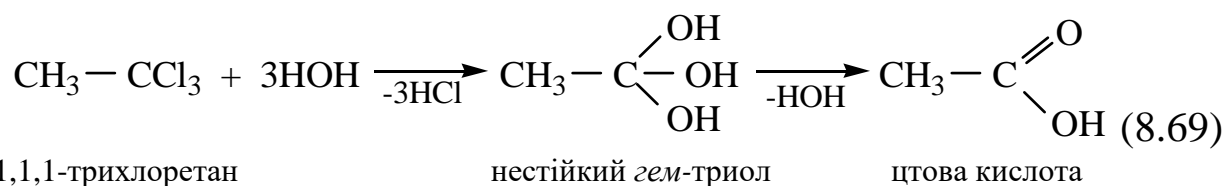
### 8.2.2. Фізичні й хімічні властивості

Як правило, полігалогенопохідні – це важкі маслянисті рідини (масла) або кристалічні речовини нерозчинні у воді.

У хімічному відношенні вони подібні до моногалогеналкілів, тобто вступають практично в ті ж реакції.

**Гідроліз полігалогенопохідних.** При цьому віцинальні похідні утворюють гліколі, а гемінальні утворюють альдегіди або кетони. Можливе також утворення карбонових кислот:

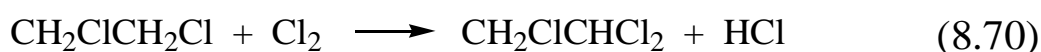




Ди- і полігалогенопохідні широко використовуються в різних галузях промисловості (розчинники, реагенти, холодоагенти й под.).

### Хімічні властивості 1,2-дихлоретану

**1. Галогенування.** 1,2-дихлоретан реагує з хлором у рідкій або паровій фазі в присутності ініціаторів радикальних процесів з утворенням 1,1,2-трихлоретану:



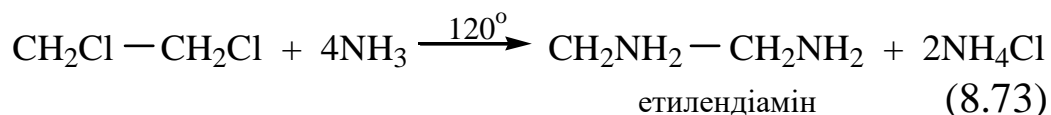
**2. Дегідрохлорування.** Під час дії спиртових чи водних розчинів лугів або за нагрівання вище 250°C від 1,2-дихлоретану відщеплюється гідрогенхлорид з утворенням вінілхлориду:



**3. Гідроліз.** Дія води в присутності кислот або лугів за 140–250°C і тиску до 4 МПа приводить до гідролізу 1,2-дихлоретану з утворенням етиленгліколю:



**4. Амінування.** У водному або спиртовому середовищі в присутності солей амонію 1,2-дихлоретан реагує з амоніаком, даючи етилендіамін:

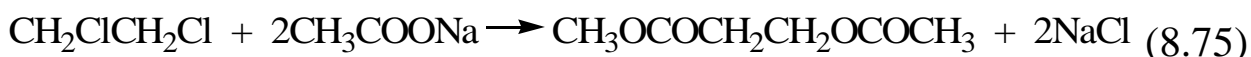


Поряд з первинним аміном можливе утворення вторинних і третинних амінів, а також одержання етиленіміну.

**5. Ціанування.** За взаємодії 1,2-дихлоретану із ціанідом натрію в спиртовому середовищі утворюється етандинітрил:



**6. Ентерифікація.** 1,2-дихлоретан реагує з ацетатом натрію з утворенням естеру – етиленглікольдіацетату:



**7. Алкілування.** У присутності каталізаторів Фріделя–Крафтса 1,2-дихлоретан реагує з бенzenом і його аналогами, даючи відповідні похідні, наприклад дифенілетилен:



Як фреони використовують  $\text{CCl}_3\text{F}$  фреон-11,  $\text{CHClF}_2$  фреон-22,  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$  фреон-14,  $\text{C}_2\text{ClF}_5$  фреон-15 і т. д. Промислові фреони позначаються марками (номерами), де остання цифра вказує кількість атомів флуору, передостання – атомів гідрогену-1, тобто 1 означає, що гідрогену немає, 2 – один атом гідрогену й т. д.

**1,2-Дихлоретан.** Найбільш важливою галуззю застосування 1,2-дихлоретану є одержання хлоровмісного мономера – вінілхлориду. 1,2-Дихлоретан використовують і як сировину у виробництві етилендіаміну, етиленгліколю, еластомерних матеріалів – тіоколів. Застосовують 1,2-дихлоретан у ряді галузей як розчинник, а також як фумігант і компонент в антидетонаторах. Поліконденсацією 1,2-дихлоретану з тетрасульфідом натрію отримують каучукоподібний полімер лінійної будови – полісульфідний каучук (тіокол). Із сульфідом і дисульфідом натрію з 1,2-дихлоретану отримують рідкі полісульфідні каучуки.

1,2-Дихлоретан можна використовувати для одержання полімерів. Наприклад, під час взаємодії дихлоретану з бенzenом у присутності безводного хлористого алюмінію утворюється 1,2-дифенілетан (дибензил). 1,2-дихлоретан та інші дигалоїдні похідні вуглеводнів при поліконденсації в умовах реакції Фріделя–Крафтса з ароматичними вуглеводнями утворюють жирно-ароматичні полімерні сполуки (поліариленалкілени). Поліконденсацію проводять за  $20\text{--}70^\circ\text{C}$  в присутності каталізатора – хлористого алюмінію. Залежно від умов, отримують або рідкі розчинні сполуки лінійної будови, або тверді нерозчинні каучукоподібні речовини (“зшиті” полімери). Рідкі поліарилалкени мають дуже низький тиск парів і порівняно високу термостійкість ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ), хімічно інертні. Вони здійснюють пластифікуючий вплив на полімери й синтетичні каучуки та добре