

**А. П. Ранський**

**ОРГАНІЧНА ХІМІЯ І  
ЕКОЛОГІЯ**

---

**ЧАСТИНА 3**

---

**ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ**

Міністерство освіти і науки України  
Вінницький національний технічний університет

А. П. Ранський

# **ОРГАНІЧНА ХІМІЯ І ЕКОЛОГІЯ**

**Частина 3**

**ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ**

Навчальний посібник

Вінниця  
ВНТУ  
2022

УДК 378.147(075)

P22

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол № 3 від 28.10.2021 р.)

Рецензенти:

**Г. М. Розанцев**, доктор хімічних наук, професор

**В. Г. Петрук**, доктор технічних наук, професор

**Н. О. Діденко**, кандидат хімічних наук, доцент

**Ранський, А. П.**

P22      Органічна хімія і екологія: В 3-х частинах. Частина 3. Функціональні похідні : навчальний посібник / Ранський А. П. – Вінниця : ВНТУ, 2022. – 99 с.

ISBN 978-966-641-893-0

Навчальний посібник містить методи добування, будову, фізичні і хімічні властивості карбонових кислот, гетерофункціональних (галоген-сульфо-, гідрокси-, аміно-) карбонових кислот, нітрогенвмісних органічних сполук, гетероароматичних та металоорганічних сполук. Екологічні питання органічної хімії стосуються способів знешкодження деяких високотоксичних органічних сполук, а також характеристики їх токсичності.

УДК 547(075)

ISBN 978-966-641-893-0

© А. Ранський, 2022

## ЗМІСТ

<b>Частина 1 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ. АЛІФАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ.....</b>	<b>3–119</b>
<b>Частина 2 АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ. ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ.....</b>	<b>123–249</b>
<b>Частина 3 ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ.....</b>	<b>251</b>
<b>4.6 Монокарбонові кислоти.....</b>	<b>255</b>
4.6.1 Класифікація. Номенклатура.....	255
4.6.2 Методи добування.....	256
4.6.3 Будова карбоксильної групи.....	258
4.6.4 Фізичні властивості.....	258
4.6.5 Хімічні властивості.....	259
4.6.6 Екологічні питання.....	264
<b>4.7 Дикарбонові кислоти.....</b>	<b>269</b>
4.7.1 Класифікація. Номенклатура.....	269
4.7.2 Методи добування.....	270
4.7.3 Фізичні властивості.....	271
4.7.4 Хімічні властивості.....	272
4.7.5 Екологічні питання.....	274
<b>4.8 Сульфокислоти.....</b>	<b>278</b>
4.8.1 Класифікація. Номенклатура.....	278
4.8.2 Методи добування.....	278
4.8.3 Фізичні властивості.....	279
4.8.4 Хімічні властивості.....	279
4.8.5 Екологічні питання.....	281
<b>4.9 Галогенкарбонові кислоти.....</b>	<b>284</b>
4.9.1 Класифікація. Номенклатура.....	284
4.9.2 Методи добування.....	284
4.9.3 Будова галогенмонокарбонових кислот.....	285
4.9.4 Хімічні властивості.....	286
4.9.5 Екологічні питання.....	287
<b>4.10 Гідроксикислоти.....</b>	<b>290</b>
4.10.1 Класифікація. Номенклатура.....	290
4.10.2 Методи добування.....	291
4.10.3 Будова гідроксикислот.....	291
4.10.4 Фізичні властивості.....	293
4.10.5 Хімічні властивості.....	293
4.10.6 Екологічні питання.....	295
<b>4.11 Амінокислоти.....</b>	<b>298</b>
4.11.1 Класифікація. Номенклатура.....	298
4.11.2 Методи добування.....	298
4.11.3 Будова амінокислот.....	299
4.11.4 Фізичні властивості.....	300
4.11.5 Хімічні властивості.....	301

4.11.6 Екологічні питання.....	303
<b>4.12 Нітросполуки.....</b>	<b>306</b>
4.12.1 Класифікація. Номенклатура.....	306
4.12.2 Методи добування.....	306
4.12.3 Будова нітрогрупи.....	307
4.12.4 Фізичні властивості.....	308
4.12.5 Хімічні властивості.....	308
4.12.6 Екологічні питання.....	311
<b>4.13 Аміни.....</b>	<b>314</b>
4.13.1 Класифікація. Номенклатура.....	314
4.13.2 Методи добування.....	315
4.13.3 Будова амінів.....	317
4.13.4 Фізичні властивості.....	318
4.13.5 Хімічні властивості.....	318
4.13.6 Екологічні питання.....	324
<b>4.14 Ароматичні діазо- та азосполуки.....</b>	<b>327</b>
4.14.1 Класифікація. Номенклатура.....	327
4.14.2 Методи добування.....	327
4.14.3 Будова діазосполук.....	328
4.14.4 Фізичні властивості.....	329
4.14.5 Хімічні властивості.....	329
4.14.6 Азосполуки як барвники.....	333
4.14.7 Екологічні питання.....	334
<b>4.15 Гетероароматичні сполуки.....</b>	<b>336</b>
4.15.1 Класифікація. Номенклатура.....	336
4.15.2 Будова гетероароматичних сполук.....	336
4.15.3 Методи добування.....	337
4.15.4 Хімічні властивості.....	338
4.15.5 Екологічні питання.....	340
<b>4.16 Металоорганічні сполуки.....</b>	<b>342</b>
4.16.1 Класифікація. Номенклатура.....	342
4.16.2 Методи добування.....	343
4.16.3 Фізичні властивості.....	344
4.16.4 Хімічні властивості.....	344
4.16.5 Екологічні питання.....	345

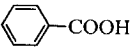
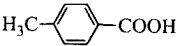
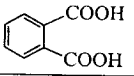

## 4.6 Монокарбонові кислоти

Монокарбоновими кислотами називають похідні вуглеводнів, до складу яких входить одна карбоксильна група ( $-\text{COOH}$ ).

### 4.6.1 Класифікація. Номенклатура

Загальна формула карбонових кислот  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ . Залежно від природи та будови радикалу R вони бувають: насичені та ненасичені, ароматичні, тощо. Карбонові кислоти утворюють гомологічні ряди. Назви деяких карбонових кислот та їх фізичні константи наведено у табл. 4.20.

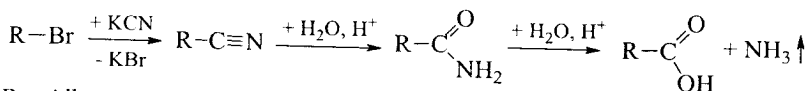
Таблиця 4.20 – Назви і фізичні константи деяких карбонових кислот

Формула	Номенклатура		$T_{\text{пл}},$ °C	$pK_a^{25}$
	тривіальна	IUPAC		
$\text{HCOOH}$	мурашина	метанова	101	3,75
$\text{CH}_3\text{COOH}$	оцтова	етанова	118	4,76
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	пропіонова	пропанова	141	4,89
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	масляна	бутанова	165	4,82
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	ізомасляна	2-метилпропанова	154	4,84
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	валеріанова	пентанова	187	4,86
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	капронова	гексанова	205	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	акрилова	пропенова	142	4,26
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	олеїнова	9-октадекенова	–	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	пальметинова	гексадеканова	–	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	стеаринова	октадеканова	–	
	бензойна	бензолкарбонова	249	4,17
	п-толуїлова	4-метил-бензолкарбонова	–	
	фталева	1,2-бензол-дихарбонова	207	2,95, (5,40)
	терефталева	1,4-бензол-дихарбонова	300 (субл.)	3,54, (4,50)

До сих пір дуже поширені тривіальні назви деяких карбонових кислот, які наведені у табл. 4.20. Назва за номенклатурою IUPAC: вуглеводень (включно з атомом карбону карбоксильної групи) + суфікс *-ова* + *кислота*:



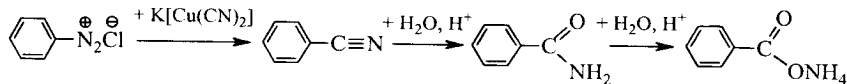
Гідроліз нітрилів жирного та ароматичного ряду відбувається за схемою:



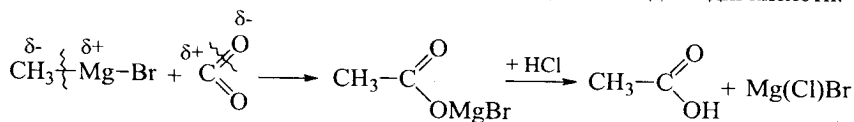
де R = Alk

Особливістю методу є те, що в результаті реакції відбувається подовження вуглеводневого ланцюга.

Нітрили ароматичного ряду добувають через діазосполуки:

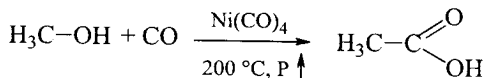


Взаємодією магнійорганічних сполук із оксидом карбону(IV) добувають солі карбонових кислот, при підкисленні яких виділяють відповідні кислоти:

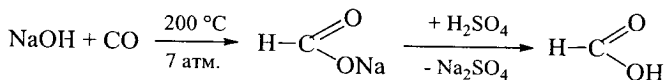


Наведені вище способи є найбільш загальними та універсальними для добування карбонових кислот, але існують і інші специфічні, важливі методи добування, подані нижче.

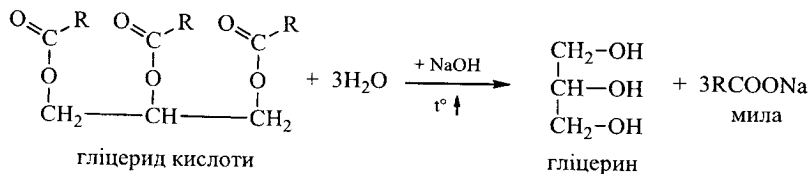
Карбонілювання спиртів (оксосинтез) є промисловим методом добування оцтової кислоти:



або мурашиної кислоти за схемою:



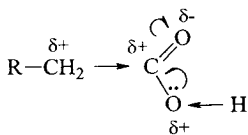
Лужний гідроліз гліцеридів насичених та ненасичених карбонових кислот відбувається за схемою:



де R – вуглеводневий радикал, найчастіше, пальмітинової (C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COOH), стеаринової (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH) або олеїнової (C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH) кислот.



### 4.6.3 Будова карбоксильної групи



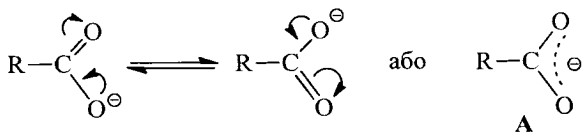
За рахунок взаємного впливу карбонільної та гідроксильної груп їх хімічний характер у складі карбоксильної групи різко змінюється порівняно з альдегідами та спиртами:

– додаткове «стягування» вільної електронної пари атома оксигену гідроксильної групи на атом карбону карбонільної групи (C=O)

послаблює його електрофільні властивості. Це призводить до того, що стають неможливими характерні для альдегідів та кетонів реакції нуклеофільного приєднання, полімеризації, тобто зв'язок C=O стає пасивним;

– наявність р,π-супряження в карбоксильній групі різко підвищує полярність зв'язку O←H та міцність зв'язку C—O. Це приводить до значного збільшення кислотних властивостей гідроксильної групи у складі карбоксильної групи.

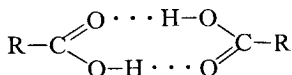
Для карбоксильного аніона характерним є вирівнювання зарядів, за наведеною схемою утворення мезомерного карбоксилат-аніона А:



Таке «вирівнювання» електронної густини збільшує термодинамічну стійкість мезомерного аніона А, що є причиною легкої дисоціації протону, тобто прояву кислотних властивостей.

### 4.6.4 Фізичні властивості

Перші чотири представника ряду насичених карбонових кислот – рідини, які змішуються з водою у будь-яких пропорціях. Кислоти C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> – маслянисті рідини з невисокою розчинністю у воді. Вищі кислоти (> C<sub>10</sub>) – тверді речовини, що практично не розчиняються у воді. Фізичні властивості карбонових кислот значною мірою залежать від ступеню їх асоціації в розчинах, тобто від міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. Карбонові кислоти в рідкому та твердому стані, в основному, знаходяться у вигляді циклічних димерів:



Звідси і більш високі температури плавлення та температури кипіння порівняно, наприклад, із спиртами та алкілгалогенідами подібної молекулярної маси (див. табл. 4.20).

#### 4.6.5 Хімічні властивості

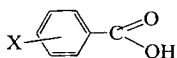
Кислотні властивості залежать від структури вуглеводневого радикалу і природи замісників у ньому. Електронодонорні замісники дестабілізують карбоксилат-аніон і зменшують кислотні властивості, тоді як електроноакцепторні замісники делокалізують негативний заряд у карбоксилат-аніоні, підвищують його стійкість і кислотні властивості (табл. 4.21).

Таблиця 4.21 – Залежність  $pK_a$  карбонових кислот від I-ефекту замісників

Кислота	$pK_a$	Вплив замісника: $\pm I$ -ефект
$H_3C \rightarrow CH_2 - COOH$	4,89	+
$H - CH_2 - COOH$	4,76	0
$F \leftarrow CH_2 - COOH$	2,58	-
$Cl \leftarrow CH_2 - COOH$	2,86	-
$Br \leftarrow CH_2 - COOH$	2,90	-
$I \leftarrow CH_2 - COOH$	3,17	-
$CH_2 = CH \leftarrow CH_2 - COOH$	4,34	-

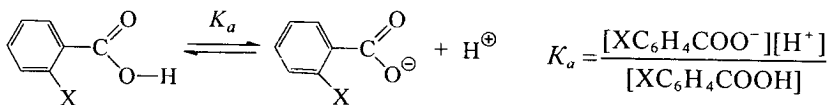
Для арилкарбонових кислот, загалом, вплив електроноакцепторних та електронодонорних замісників на силу кислот такий же, як і в ряду жирних кислот (див. табл. 4.22).

Таблиця 4.22 – Залежність  $pK_a$  арилкарбонових кислот від впливу замісників в бензеновому ядрі

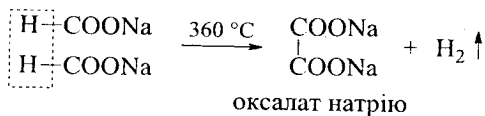


Положення замісника в бензеновому ядрі	Тип і природа замісника X				
	$NH_2-$	$CH_3-$	$HO-$	$Cl-$	$NO_2-$
орто-	4,97	3,91	2,97	2,92	2,16
мета-	4,78	4,27	4,06	3,82	3,47
пара-	4,92	4,36	4,48	3,98	3,41

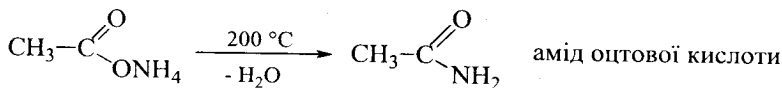
Для порівняння  $pK_a$  бензойної кислоти становить 4,17. Якщо замісники знаходяться в орто-положенні відносно  $COOH$ -групи, то спостерігається аномальне збільшення сили кислот, що можна пояснити утворенням внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, тобто впливом замісника на здатність карбоксильної групи дисоціювати за кислотним типом:



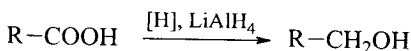




Потрібно відзначити, що при нагріванні амонійних солей карбонових кислот утворюються амід:

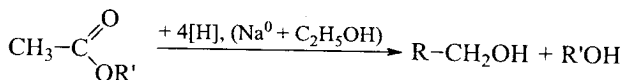


Реакції відновлення аліфатичних та ароматичних карбонових кислот відбуваються важко. Але під дією тетрагідроалюмінату літію  $\text{LiAlH}_4$  вони досить легко відновлюються до відповідних спиртів:

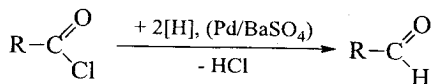


Похідні карбонових кислот відновлюються значно легше:

– відновлення естерів за Буво-Бланом (1903 р.):

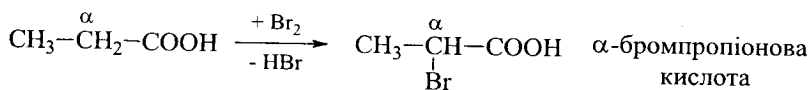


– відновлення хлорангідридів за Роземундом (1918 р.):

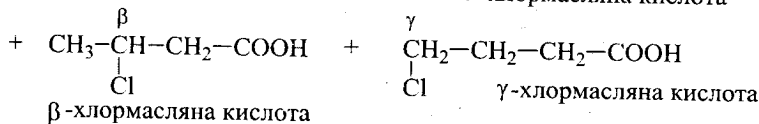
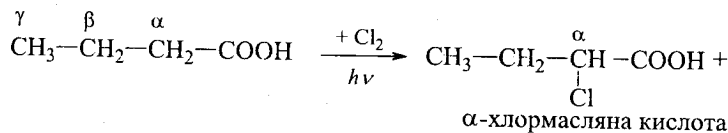


Реакції за участю вуглеводневих радикалів

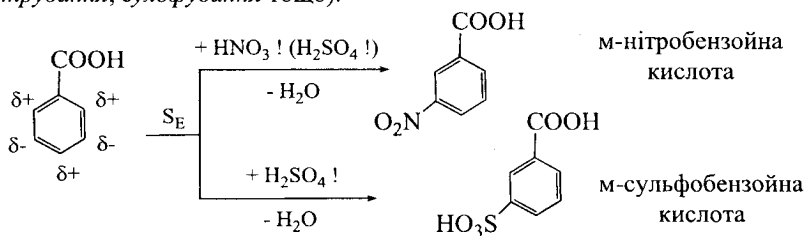
1. При галогенуванні аліфатичних карбонових кислот відбувається заміщення атома гідрогену на галоген, що знаходиться в  $\alpha$ -положенні відносно карбоксильної групи, на галоген



В умовах радикального процесу утворюється суміш  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -похідних:

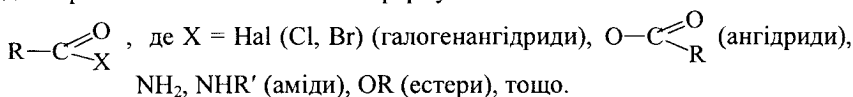


2. В ароматичних карбонових кислотах карбоксильна група є потужним акцептором електронів, який орієнтує електрофіл у мета-положення ароматичного ядра в реакціях електрофільного заміщення (галогенування, нітрування, сульфування тощо):



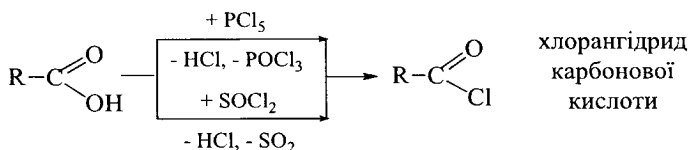
*Функціональні похідні карбонових кислот*

При перетворенні карбоксильної групи добувають функціональні похідні карбонових кислот загальної формули:

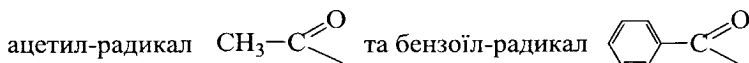


Реакційна здатність похідних карбонових кислот визначається +M; -I-ефектами замісника X: чим більші електроноакцепторні властивості замісника X, тим більш реакційноздатними є функціональні похідні карбонових кислот.

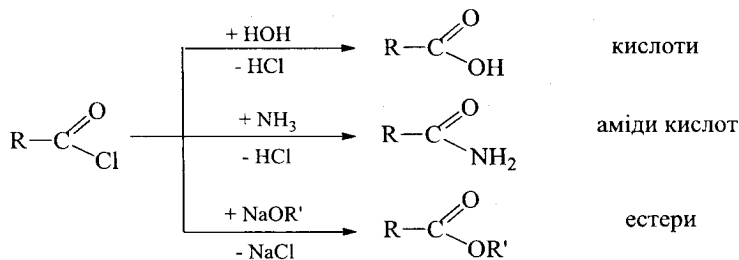
1. Галогенангідриди карбонових кислот добувають за схемою:

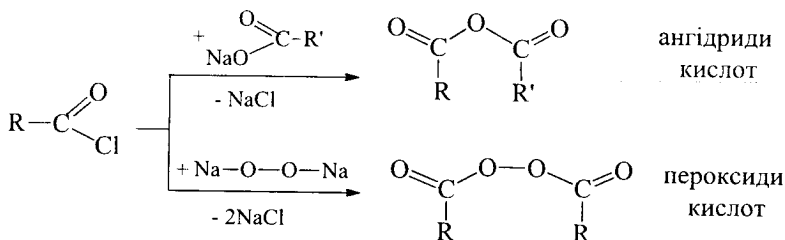


Найбільш поширеними ацильними радикалами є:

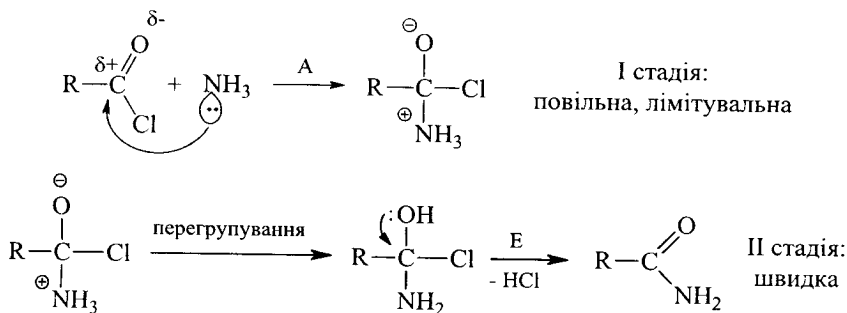


Галогенангідриди – надзвичайно реакційноздатні сполуки, мають широке застосування як ацилювальні засоби:

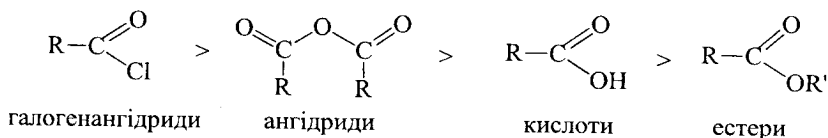




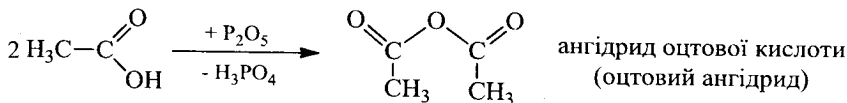
Як правило, це реакції нуклеофільного заміщення атома галогену, які відбуваються за механізмом приєднання-відщеплення (A-E):



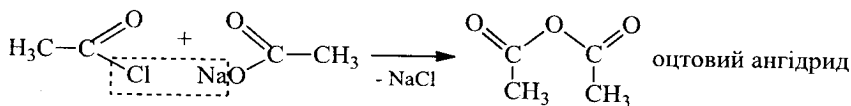
За активністю ацилювальні засоби можна розмістити в такий ряд:



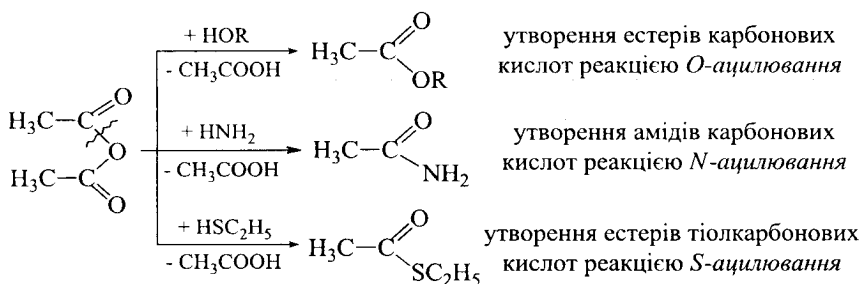
2. Ангiдриди карбонових кислот добувають дегідратацією кислот при дії дегідратувальних агентів  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , або  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ :



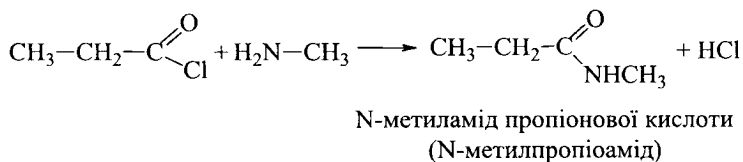
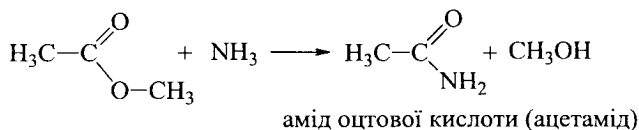
або взаємодією хлорангiдридів кислот і солей карбонових кислот:



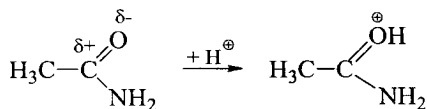
Ангiдриди кислот, завдяки сильній поляризації зв'язку  $\text{C}=\text{O}$ , теж виступають як досить сильні ацилювальні засоби:



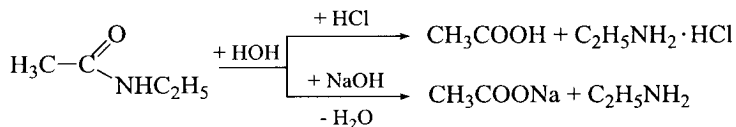
3. Аміді карбонових кислот добувають взаємодією ацилюючих агентів з аміаком, або його похідними:



Оскільки неподільна електронна пара атома нітрогену бере участь у супряженні (+M-ефект), то аміді, на відміну від амінів, не мають основних властивостей. Лише в сильнокислому середовищі вони здатні протонуватись, переважно, за атомом кисню карбамідної групи:



Під дією води в кислому та лужному середовищах аміді гідролізуються до кислот та амінів:



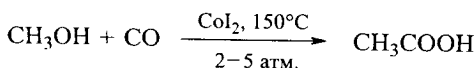
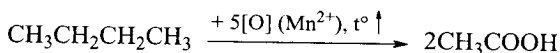
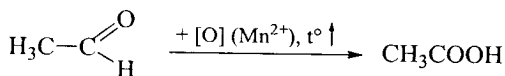
#### 4.6.6 Екологічні питання

Екологічні питання пов'язані з виробництвом та використанням карбонових кислот і їх похідних в хімічній промисловості та сільському госпо-

дарстві. Наведемо деякі найважливіші карбонові кислоти та їх характеристики.

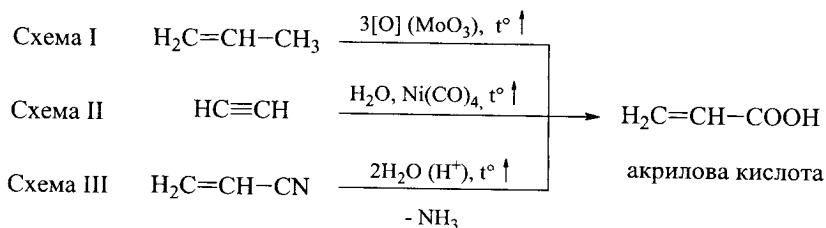
*Мурашина (метанова) кислота* – рідина з різким запахом та сильною подразливою дією. Змішується у всіх співвідношеннях з водою, спиртом і діетиловим етером. Форміати аргентуму і плюмбуму(II) не розчинні у воді. Кислота має бактерицидні властивості, тому використовується при консервуванні фруктових соків, для дезинфекції ємностей для пива і вина. Форміат алюмінію використовують для обробки тканин.

*Оцтову (етанову) кислоту* в промисловості добувають каталітичним окисненням ацетальдегіду або н-бутану в присутності Mn-каталізаторів; із метанолу і CO у присутності CoI<sub>2</sub>:

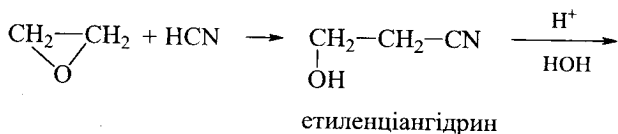


Оцтову кислоту використовують як розчинник, для добування етилацетату, оцтового ангідриду, хлороцтової кислоти. Її 9% розчин використовують під назвою «харчовий оцет».

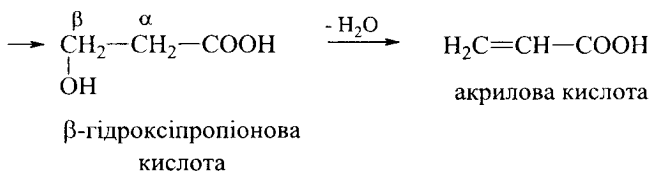
*Акрилову (пропен-2-ову) кислоту* в промисловості добувають газозфазним окисненням пропілену, карбонілюванням ацетилену і гідролізом акрилонітрилу розведеною сульфатною кислотою:



або взаємодією оксиду етилену та синильної кислоти через стадію утворення етиленціангідрину:







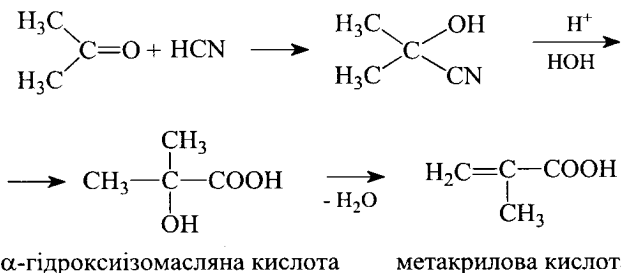
При гідролізі акрилонітрилу (схема III) використовують велику кількість сульфатної кислоти, яка не лише підвищує вартість вихідної сировини та технологічного обладнання, а й створює суто екологічну проблему з очищення «кислих» промислових стоків. За порівнянням економічних затрат на добування акрилатних мономерів за схемами II та III вони на 10–30% вищі, ніж при прямому окисненні пропілену (схема I). При проведенні процесу за схемою I відсутні високотоксичні викиди. Супутні газу процесу окиснення мають у своєму складі невелику кількість CO<sub>2</sub>, пропілену та пропану, які використовують як паливо. Побічний продукт процесу – оцтову кислоту – використовують як товарний продукт.

Акрилова кислота легко полімеризується з утворенням високомолекулярної поліакрилової кислоти:



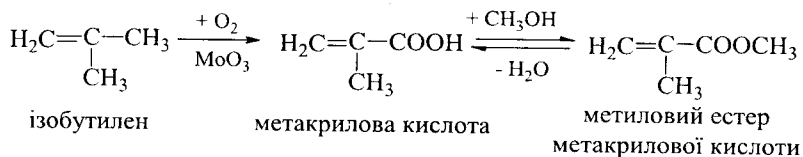
Полімерні естери акрилової кислоти, які використовуються для добування плівкоутворюючих речовин та зв'язуючих речовин в пластмасах, добувають за методом Реппе. При цьому використовують HCl та хлориди, а також токсичний CO і тетракарбоніл нікелю. Цей процес має малі можливості для поліпшення технології та зменшення собівартості готової продукції.

Метакрилову (2-метилпропен-2-ову) кислоту в промисловості добувають дегідратацією α-оксиізомасляної кислоти, яку, в свою чергу, добувають з ацетону ціангдринним методом:



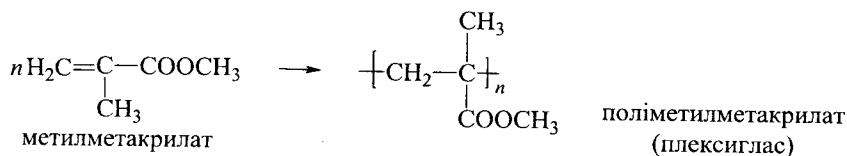
Недоліком методу є токсичність як самої реакційної маси та продуктів реакції, так і відходів виробництва, а також високий вихід побічного продукту – сульфату амонію. Вихід солей в 2 рази перевищує вихід метилметакрилату.

Більш економічним є процес газозфазного окиснення ізобутилену до метакрилової кислоти з наступною стадією естерифікації:



Процес економічний, має незначні газові викиди та водні стоки. Наведемо економічні дані процесу виробництва 1 т метилметакрилату: ізобутилену 1,28 т; каталізатора  $\text{MoO}_3$  – 4,2 кг; інгібітора – 1,7 кг; електроенергії 1300 кВт·год; водяної пари – 2,1 т; охолоджувальної води (рецикл) 320 м<sup>3</sup>; регенерованого тепла 1,9·10<sup>6</sup> ккал. Цей метод має значні як економічні, так і екологічні переваги у синтезі метилметакрилату порівняно з ацетонціангідринним методом.

Полімери на основі естерів, наприклад, метилметакрилату, використовують у виробництві склоподібних пластичних мас – органічного скла (плексиглас), а саму полімеризацію при цьому можна проілюструвати такою схемою:



### Питання для самоконтролю

1. Навести схему каталітичного окиснення етилового спирту до оцтової кислоти.
2. Відзначити особливості гідролізу нітрилів жирного та ароматичного ряду до відповідних карбонових кислот.
3. Пояснити будову карбоксильної групи та обґрунтувати хімічні властивості карбонових кислот.
4. Обґрунтувати кислотні властивості аліфатичних і ароматичних кислот залежно від впливу електронодонорних та електроноакцепторних замісників у їх складі.
5. Навести схему реакції переестерифікації природних тригліцеридів (ріпакової, соняшникової, кукурудзяної олій) з метою отримання відновлювального палива «Біодизель».
6. Навести приклади реакцій електрофільного заміщення ( $S_E$ ), що характерні для ароматичних карбонових кислот.
7. Навести рівняння реакції отримання та хімічних властивостей хлорангідридів аліфатичних карбонових кислот.

8. Навести рівняння реакцій отримання оцтового ангідриду. Чим обумовлене застосування ангідридів карбонових кислот як ацелювальних засобів?

9. Навести рівняння реакції двостадійного гідролізу амідів карбонових кислот.

10. Обґрунтувати та пояснити токсикологічні властивості акрилової, метакрилової кислот та полімерів на їх основі.

### Література до теми лекції

#### Самостійна робота

1. Збірник рейтингових завдань з органічної хімії / під ред. А. П. Ранського. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2007. – С. 142–144.

#### Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Рема-не Х. – М. : Химия, 1979. – С. 389–426.

2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. 393–413, 726–735.

3. Черных В. П. Лекции по органической химии / В. П. Черных – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. 267–279.

#### Додаткова література

1. Грандберг И. И. Органическая химия / И. И. Грандберг. – М. : Высшая школа, 1987. – С. 286–300.

2. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М. : Мир, 1974. – С. 551–578.

3. Штеменко Н. І. Органічна хімія та основи статичної біохімії / Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. – Дніпропетровськ : Видавництво ДНУ, 2003. – С. 307–325.

4. Охрана окружающей среды в нефтехимической и химической промышленности / Е. Н. Мокрый, Х. З. Котович, В. В. Гуменецкий, О. И. Гринив ; под ред. Е. Н. Мокрого. – Львов : ЛГУ, 1989. – С. 105–107.

## 4.7 Дикарбонові кислоти

Дикарбонові кислоти – це похідні вуглеводнів, до складу яких входить дві карбоксильні групи ( $-\text{COOH}$ ).

### 4.7.1 Класифікація. Номенклатура

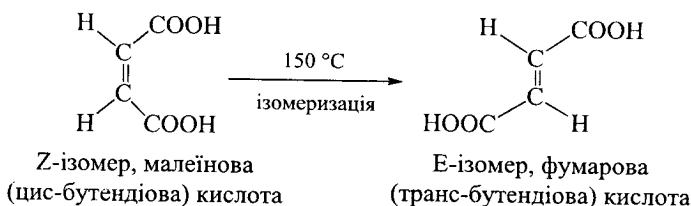
Загальна формула дикарбонових кислот насиченого аліфатичного ряду:  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ . Перші представники насичених дикарбонових кислот ( $n = 0 \div 4$ ) наведені в табл. 4.23.

Таблиця 4.23 – Назви та фізичні константи деяких дикарбонових кислот

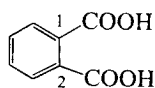
Формула	n	Номенклатура		T <sub>пл.</sub> , °C	K <sub>a</sub> <sup>1</sup>	K <sub>a</sub> <sup>2</sup>	k <sub>S</sub> <sup>20</sup> , г/100 г H <sub>2</sub> O
		тривіальна	IUPAC				
HOOC–COOH	0	щавлева	етандіова	189,5	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	8,6
HOOC–CH <sub>2</sub> –COOH	1	малюнова	пропандіова	135,6	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	73,5
HOOC–(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> –COOH	2	бурштинова	бутандіова	185,0	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	5,8
HOOC–(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> –COOH	3	глутарова	пентандіова	97,5	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	63,9
HOOC–(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> –COOH	4	адипінова	гександіова	153,0	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	1,5

Назва за номенклатурою IUPAC: *вуглеводень* + закінчення *-діова* + *кислота*.

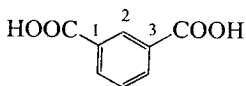
Із ненасичених дикарбонових кислот найбільше значення мають геометрично ізомерні малеїнова та фумарова кислоти, які можна легко розділити за рахунок їх різної розчинності у воді:



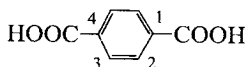
Серед ароматичних дикарбонових кислот найбільше значення мають фталеві кислоти:



фталєва (1,2-бензен-дикарбонова кислота)



ізофталєва (1,3-бензен-дикарбонова кислота)



терефталєва (1,4-бензен-дикарбонова кислота)

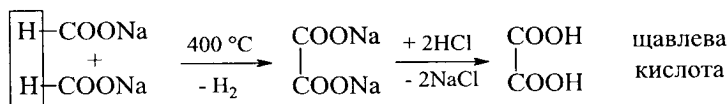
## 4.7.2 Методи добування

Насичені дикарбонові кислоти добувають тими же найбільш поширеними методами, що і монокарбонові:

- окисненням спиртів та альдегідів;
- гідролізом нітрилів;
- через магнійорганічні сполуки, тощо.

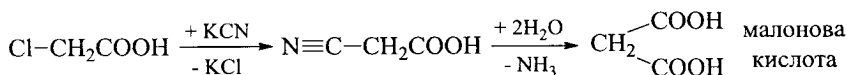
Розглянемо специфічні методи добування дикарбонових кислот.

### 1. Щавлева кислота

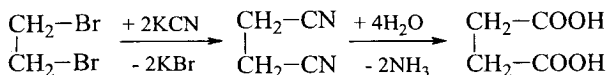
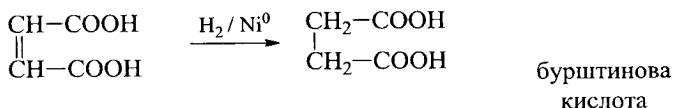


форміат натрію

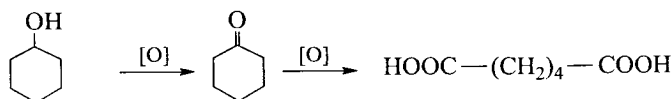
### 2. Малонова кислота



### 3. Бурштинова кислота



### 4. Адипінова кислота



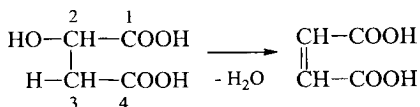
циклогексанол

циклогексанон

адипінова кислота

Метод має промислове значення, каталізатор – нафтенат  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$

Ненасичені кислоти добувають дегідратацією яблучної кислоти:

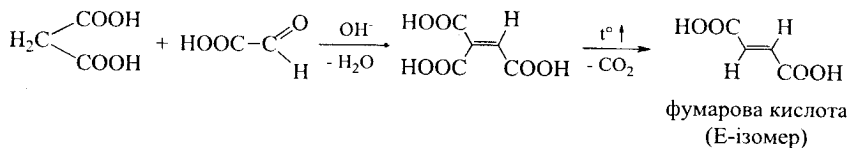


гідроксибутанова  
(яблучна) кислота

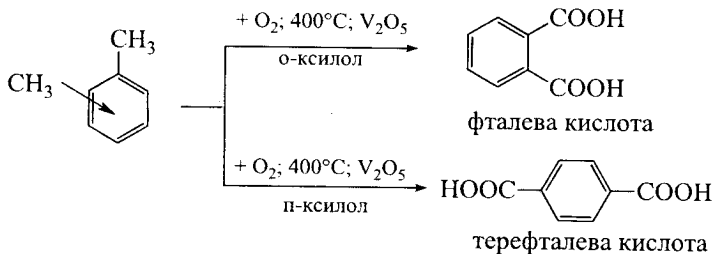
малеїнова кислота  
(Z-ізомер)

Реакція відбувається через стадію утворення малеїнового ангідриду з подальшим його гідролізом

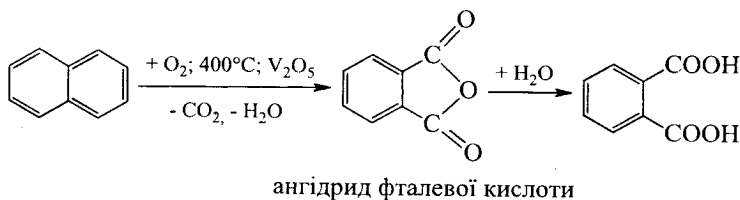
або конденсацією глюксалевої та маленової кислот:



Ароматичні кислоти добувають каталітичним окисненням ксилолів киснем повітря:

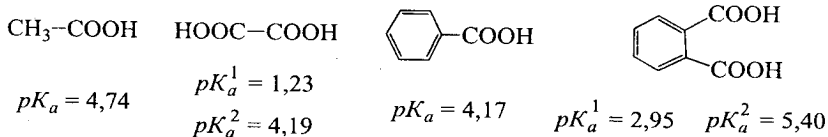


або окисненням нафталіну:



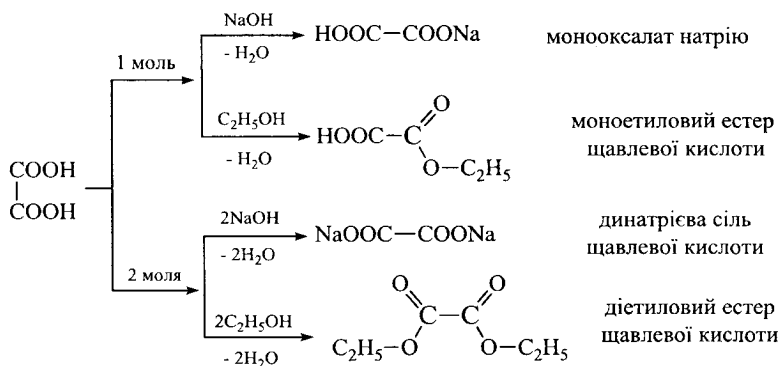
### 4.7.3 Фізичні властивості

Дикарбонові кислоти аліфатичного та ароматичного ряду – тверді кристалічні речовини із різною розчинністю у воді. Насичені кислоти із парним числом атомів карбону мають більш високу температуру плавлення, ніж сусідні гомологи з непарним числом атомів карбону. Їх розчинність у воді значно більша, ніж насичених карбонових кислот з парним числом атомів карбону (див. табл. 4.23). Ізофталева кислота добре розчинна у воді, тоді як фталева та терефталева кислоти мало розчинні. Дикарбонові насичені та ароматичні кислоти сильніші, ніж монокарбонові, що пояснюється взаємним впливом карбоксильних груп, особливо в орто-положенні ароматичних кислот:



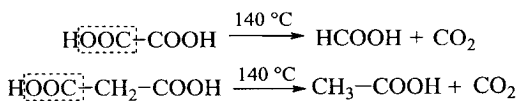
#### 4.7.4 Хімічні властивості

Дикарбонові кислоти переважно мають хімічні властивості одноосновних кислот. Але наявність двох карбоксильних груп сприяє утворенню двох рядів похідних, наприклад, середніх та кислих солей, повних або неповних естерів, тощо:

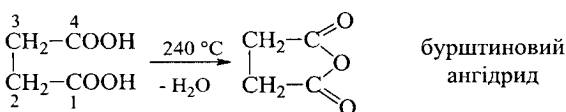


#### Відношення насичених дикарбонових кислот до нагрівання

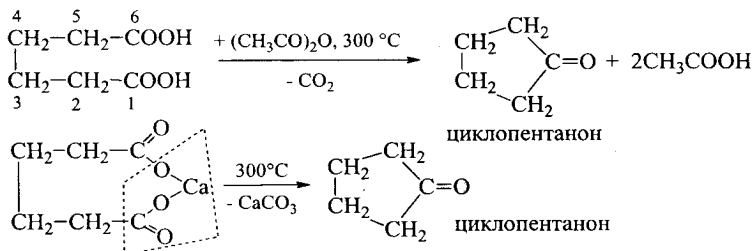
Щавлева та маленова кислоти легко декарбоксілюються завдяки сильній поляризації C-C-зв'язку під впливом електроноакцепторних карбоксильних груп:



1,4- та 1,5-дикарбонові кислоти дегідратуються з утворенням внутрішніх ангідридів кислот:

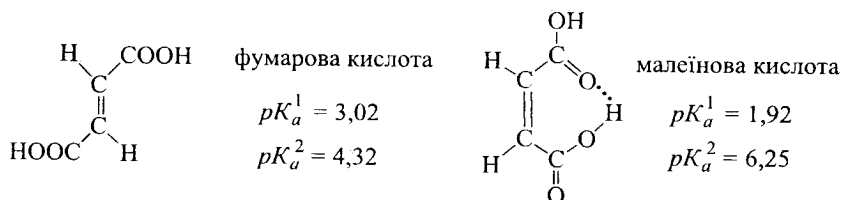


1,6- та 1,7-дикарбонові кислоти або їх кальцієві та барієві солі при нагріванні утворюють циклічні кетони:

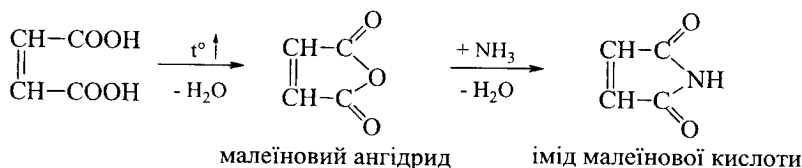


### Хімічні властивості ненасичених кислот

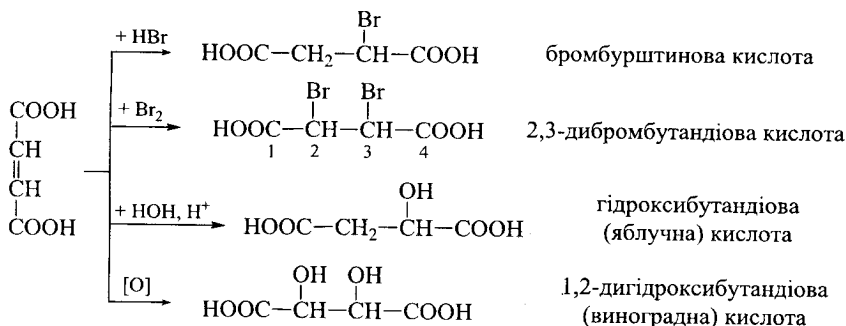
Кислотні властивості малеїнової та фумарової кислот суттєво відрізняються завдяки значному впливу карбоксильних груп через  $\pi$ -зв'язки, або через просторовий ефект у випадку малеїнової кислоти:



Малеїнова кислота легко утворює циклічний малеїновий ангідрид та імід малеїнової кислоти:



### Реакції за подвійним зв'язком:

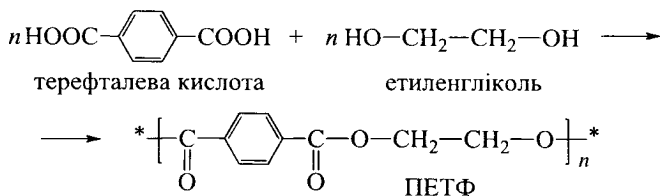


Ароматичні дикарбонові кислоти утворюють кислі та середні солі, повні та неповні естери, аміди кислот. Фталева кислота при нагріванні легко втрачає воду з утворенням фталевого ангідриду, який при взаємодії із амоніаком утворює фталімід:





Виробництво поліестерових смол на основі діолів (двоатомних спиртів) і дикарбонових кислот або їх естерів, можна подати на прикладі добування поліетилентерефталату (ПЕТФ):



ПЕТФ використовують у великих кількостях для виробництва поліестерних тканин (лавсану) та харчової упаковки (ПЕТ-пляшок).

#### 4.7.5 Екологічні питання

Екологічні питання пов'язані, перш за все, з виробництвом та використанням великої кількості полімерних матеріалів на основі дикарбонових кислот. За відсутності державної політики утилізації відходів виробництва та використання полімерних матеріалів, насамперед, харчової тари – ПЕТ-пляшок тощо, це завдає докількію суттєвої шкоди, призводить до забруднення ґрунтів та природних вод, а при їх несанкціонованому спалюванні – ще й повітря.

*Терефталева кислота і терефталонітрил* широко використовуються для добування поліестерових волокон, пластмас, синтетичних смол, пластифікаторів та інших матеріалів. Виробництво терефталевої кислоти незмінно зростає, і терефталонітрил застосовують не лише як вихідну сполучку для синтезу теплостійких матеріалів, а і як сировину для добування терефталевої кислоти.

В промисловості терефталеву кислоту добувають:

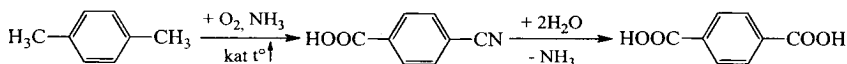
- окисненням п-ксилолу нітратною кислотою;
- окисненням п-ксилолу киснем повітря (одно- або двостадійне виробництво).

Одностадійний процес окиснення п-ксилолу повітрям відбувається в розчині оцтової кислоти в присутності солей кобальту і мангану, активованих йонами бромю. Вихід складає 95%.

Двостадійний процес окиснення п-ксилолу охоплює стадії:

- окиснення киснем повітря в розчині оцтової або пропіонової кислоти в присутності  $\text{CoBr}_2$  або  $\text{MnBr}_2$ ;
- окиснення п-толуїлової кислоти киснем повітря в присутності бромованих продуктів ацетальдегіду або альдегіду пропіонової кислоти.

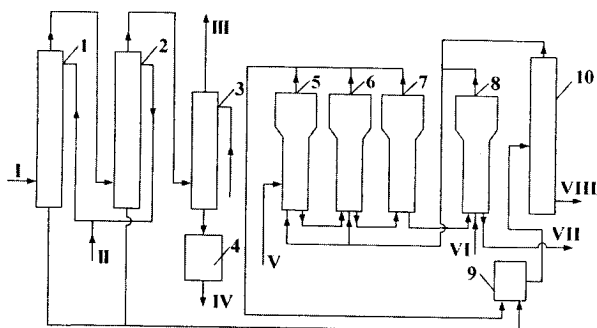
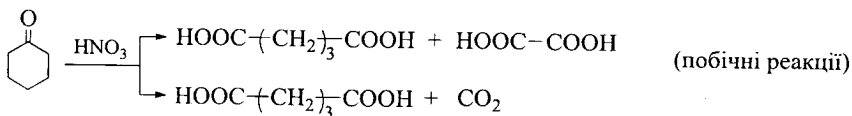
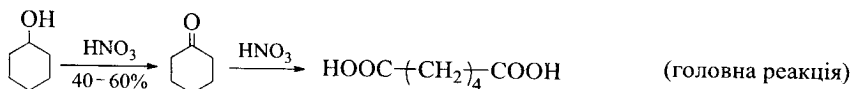
Розроблено метод добування терефталевої кислоти окислювальним амонілізом за схемою:



Каталізатор процесу – оксид металу з високим вмістом кисню. При цьому добувають терефталеву кислоту високої чистоти. Основні побічні продукти –  $\text{CO}_2$  та  $\text{CO}$ . Витратні коефіцієнти на 1 т терефталевої кислоти: п-ксилол – 0,705 т; пара – 8,7 т; охолоджувальна вода –  $276 \text{ м}^3$ ; демінералізована вода –  $4,2 \text{ м}^3$ ; електроенергія – 110 кВт/ч; паливо – 333 тис. ккал. Наведені дані свідчать, що добування терефталевої кислоти методом окислювального амонілізу не потребує значних капітальних затрат, тобто є економічним з високим виходом продукту і характеризується відсутністю значних побічних продуктів, які забруднюють довкілля і викликають корозію технологічного обладнання.

В колишньому СРСР (до 1992 року) було розроблено екологічно досконалий мікробіологічний метод добування терефталевої кислоти із п-ксилолу за допомогою активної культури *Nocardia*.

На рис. 4.12 наведена технологічна схема регенерації нітратної кислоти і виділення нижчих дикарбонових кислот ( $\text{C}_3$ – $\text{C}_6$ ), що утворюються при отриманні адипінової кислоти окисненням циклогексанолу:



*Устаткування:* 1, 2 – абсорбційні колони; 3 – колона лужної абсорбції; 4 – збірник розведеної нітратної кислоти із абсорбційних колон та випарні апарати; 5-8 – випарні апарати; 9 – збірник розведеної нітратної кислоти із абсорбційних колон та випарні апарати; 10 – ректифікаційна колона. *Матеріальні потоки:* I – реакційні газ; II – вода на зрошення абсорбційної колони; III – інертні газ; IV – відпрацьований луг; V – маточний розчин; VI – вода; VII – дикарбонові кислоти на естерифікацію; VIII – нітратна кислота на окиснення

Рисунок 4.12 – Технологічна схема регенерації нітратної кислоти і виділення дикарбонових кислот

Газова суміш разом з оксидами нітрогену I, які виділяються із ємностей свіжої нітратної кислоти та проміжних ємностей, які містять нітратну кислоту, уловлюється у абсорбційних колонах 1 та 2, які працюють за принципом протитока газу та рідини. У процесі абсорбції оксидів нітрогену підтримують температуру 20...30 °С. Внаслідок абсорбції оксидів нітрогену утворюється 20...25% нітратна кислота, яка надходить до збірника нітратної кислоти 9.

Гази, очищені від оксидів нітрогену, надходять до колони лужної абсорбції 3, яку зрошують 10%-ним розчином лугу. Промиті лугом газу III, що містять N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> та CO, викидаються в атмосферу. Відпрацьований розчин лугу IV збирається у збірнику 4 і подається до цеху демінералізації води. Маточний розчин V надходить до безперервно діючої трикорпусної випарної станції 5–7. В кожний із випарних апаратів подають потрібну кількість кислого конденсату із випарного апарату 8. Випарювання відбувається у вакуумі при температурі приблизно 100 °С. Вторина (сокова) пара із випарних апаратів 5–7 подається до збірника нітратної кислоти 9, звідки вона разом із розведеною нітратною кислотою з абсорбційних колон 1 та 2 надходить до ректифікаційної колони 10. Концентрування нітратної кислоти проводять у вакуумі (0,13...0,17 МПа) при температурі 79...90 °С. Із куба колони виводять 55% нітратну кислоту VIII, яку далі використовують у процесі окиснення циклогексанолу. Для повного виділення нітратної кислоти плав карбонових кислот подають у випарний апарат 8, звідки виводять розплав дикарбонових кислот VII, який містить адипінову, шавлеву, глутарову та бурштинову кислоти, невеликі кількості нітратної кислоти, каталізатора та до 20...28% води.

Розплав дикарбонових кислот використовують для виділення індивідуальних дикарбонових кислот (естерифікація метанолом, розділення естерів дистиляцією та омилення диметилкових естерів).

Із суміші дикарбонових кислот в результаті естерифікації метилциклогексанолом чи іншими спиртами (C<sub>9</sub>–C<sub>10</sub>) можна добути цінний пластифікатор. Приблизний склад кислот (в %): глутарова – 50, адипінова – 24, бурштинова – 15, шавлева – 8, нітратна – 3.

Естерифікацію метилциклогексанолом проводять при 160...170 °С у присутності сульфатної кислоти до досягнення значення кислотного числа реакційної маси не нижче 5. Після цього при залишковому тискові 150 мм. рт. ст. відганяють залишок метилциклогексанолу, а сирий естер піддають тонкій дистиляції при 208...210 °С та залишковому тискові 10 мм. рт. ст.

### Питання для самоконтролю

1. У чому полягають суттєві фізико-хімічні та просторові особливості maleїнової та fumarової кислот?
2. Які із ізомерних двоосновних ароматичних кислот найбільш широ-

ко використовуються в діяльності людини. Назвати галузі їх використання.

3. Навести найбільш поширені методи отримання малеїнової та фумарової кислот.

4. Навести умови отримання ароматичних дикарбонових кислот каталітичним окисненням вихідних органічних сполук.

5. Пояснити легкість декарбоксилювання 1,4- та 1,5- дикарбонових кислот при нагріванні. Навести відповідні реакції.

6. Пояснити легкість декарбоксилювання 1,6- та 1,7- дикарбонових кислот при нагріванні. Навести відповідні реакції.

7. Проаналізувати особливості хімічних реакцій подвійного зв'язку ненасичених аліфатичних карбонових кислот. Навести відповідні реакції.

8. Навести реакцію поліконденсації отримання поліетилентерефталату (ПЕТФ), галузі та екологічні проблеми його використання.

9. Навести промислові технології виробництва терефталевої кислоти та терефталонітрилу. Токсикологічні характеристики використання цих сполук та виробів із них.

10. Навести реакції, що характеризують найбільш поширені хімічні властивості ароматичних двоосновних карбонових кислот.

### Література до теми лекції

#### Самостійна робота

1. Збірник рейтингових завдань з органічної хімії / під ред. А. П. Ранського. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2007. – С. 145–149.

#### Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. 427–435.

2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. 414–422, 736–739.

3. Черных В. П. Лекции по органической химии / В. П. Черных – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. 280–288.

#### Додаткова література

1. Грандберг И. И. Органическая химия / И. И. Грандберг. – М. : Высшая школа, 1987. – С. 301–304.

2. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М. : Мир, 1974. – С. 860–873.

3. Штеменко Н. І. Органічна хімія та основи статичної біохімії / Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. – Дніпропетровськ : Видавництво ДНУ, 2003. – С. 326–332.

4. Охрана окружающей среды в нефтехимической и химической промышленности / Е. Н. Мокрый, Х. З. Котович, В. В. Гуменецкий, О. И. Гринив ; под ред. Е. Н. Мокрого. – Львов : ЛГУ, 1989. – С. 117–120.

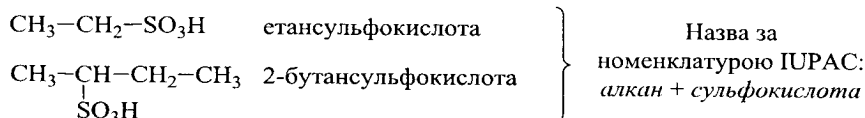
5. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. – М., Л. : Химия, 1964. – 178 с.

## 4.8 Сульфокислоти

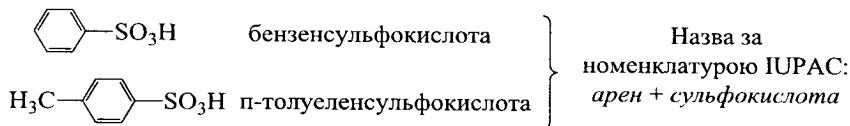
*Сульфокислоти* – це органічні сполуки, до складу яких входить сульфогрупа  $-\text{SO}_3\text{H}$ , сполучена із вуглеводневим радикалом.

### 4.8.1 Класифікація. Номенклатура

Загальна формула сульфокислот  $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ . Залежно від природи вуглеводневого радикалу  $\text{R}$  сульфокислоти можуть бути різної природи та будови. Якщо  $\text{R} = \text{Alk}$ , то маємо алкансульфокислоти:

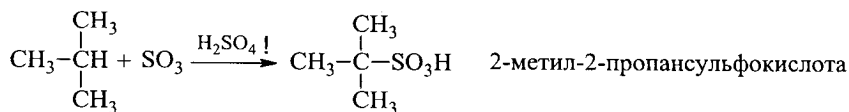


Якщо  $\text{R} = \text{Ar}$ , то маємо аренсульфокислоти:

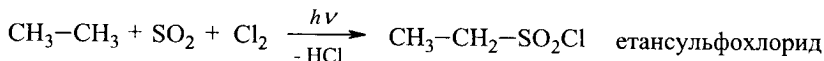
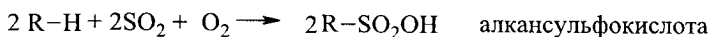


### 4.8.2 Методи добування

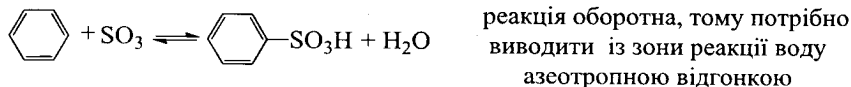
Пряме сульфування алканів, що містять третинний атом карбону, відбувається за допомогою концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , або олеуму:

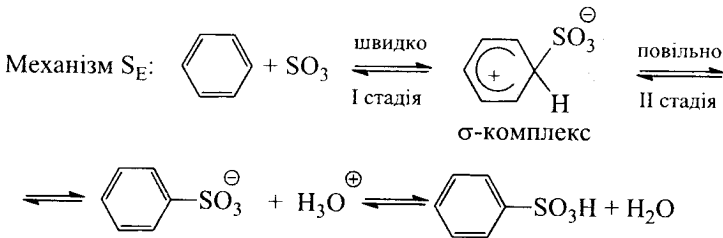


Практично використовують сульфоокиснення, або сульфохлорування алканів:



Пряме сульфування аренів концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (80–100%), або оксидом сульфуру (VI)  $\text{SO}_3$ :



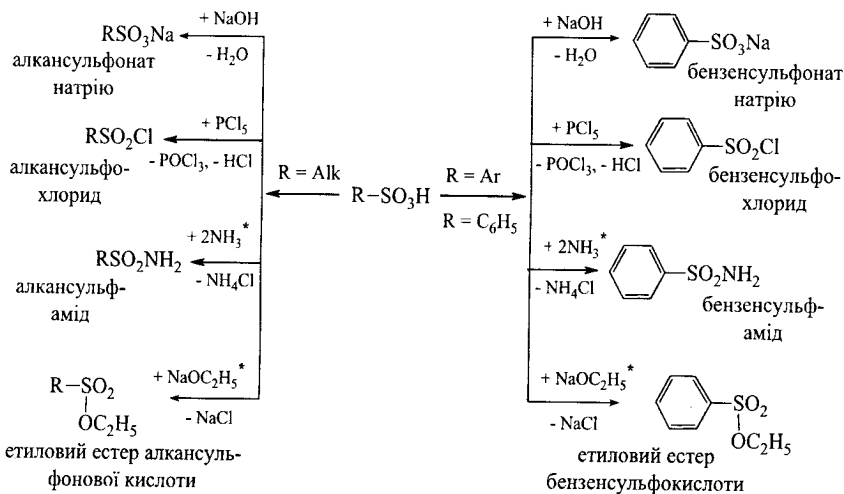


#### 4.8.3 Фізичні властивості

Органічні сульфокислоти – гігроскопічні кристалічні речовини, розчинні у воді. За силою вони наближаються до сульфатної кислоти і значно сильніші за карбонові кислоти.

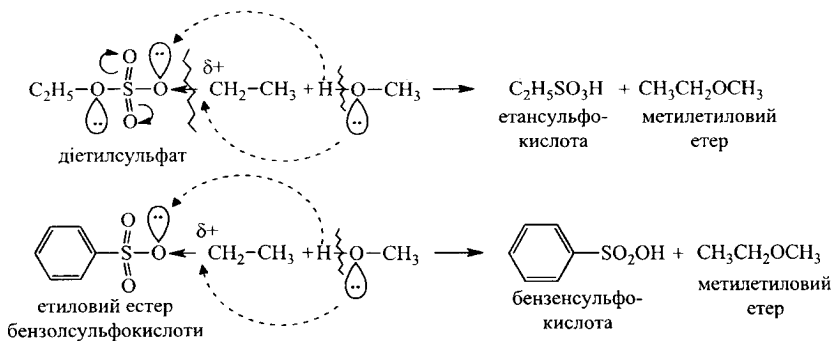
#### 4.8.4 Хімічні властивості

Реакції, що проходять з утворенням похідних за сульфогрупою:



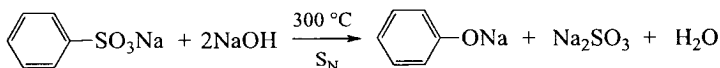
Деякі особливості та узагальнення:

- \* у випадку утворення естерів та амідів потрібно використовувати не сульфокислоту, а відповідний сульфохлорид;
- наведені реакції вказують на високу реакційну здатність як аліфатичних, так і ароматичних сульфокислот;
- естери, що утворюються, є дуже активними алкілувальними (електрофільними) реагентами (за своєю хімічною природою вони подібні до діетилсульфату):

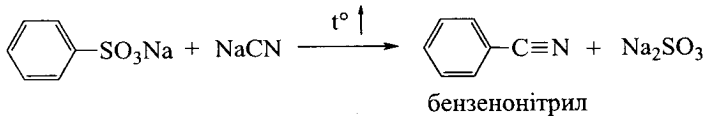


*Реакції заміщення сульфогрупи (характерні лише для ароматичних сульфокислот, що пов'язано з впливом ароматичного циклу):*

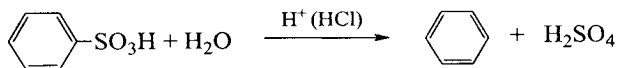
- лужне плавлення



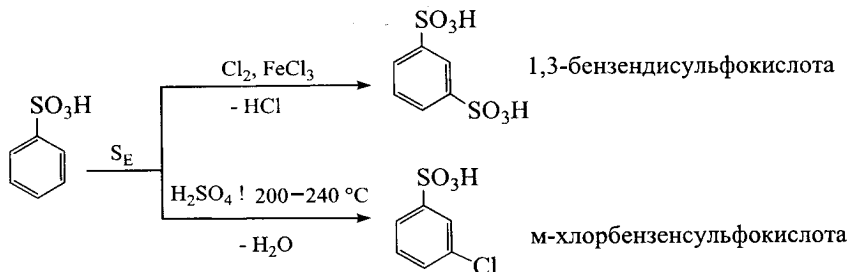
Аналогічно можна добути бензонітрил:



- гідроліз (десульфування) кислот:



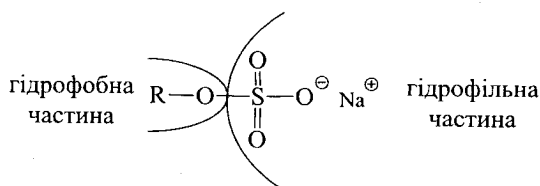
*Електрофільне заміщення в ароматичному ядрі:*



В наведених реакціях  $\text{SO}_3\text{H}$ -група – типовий замісник II роду, тобто м-орієнтант у реакціях електрофільного заміщення ( $\text{S}_E$ ).

#### 4.8.5 Екологічні питання

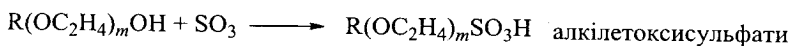
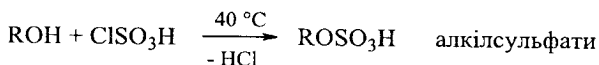
Натрієві солі алкансульфокислот є промисловими аніонними поверхнево-активними речовинами (ПАР), які широко використовують як мийні засоби:



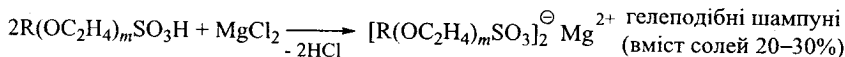
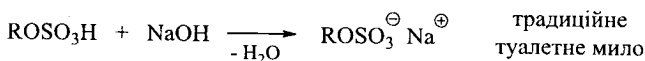
гідрофобна частина (алкільний радикал  $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{25}$ ) не розчинна у воді, а гідрофільна (полярна) – розчинна. Ці особливості визначають мийні властивості цих сполук, тому

екологічні питання їх використання у промисловості пов'язані, перш за все, з очищенням технічної води, забрудненої ПАР.

Первинні алкілсульфати і алкілетоксисульфати отримують сульфуванням вищих ( $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{15}$ ) аліфатичних спиртів  $\text{R--OH}$ , або їх етоксилатів –  $\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_m\text{OH}$  концентрованою сульфатною, хлорсульфоною кислотами, олеумом або газоподібним оксидом сульфуру(VI) за схемою:



Алкілсульфати та алкілетоксисульфати нейтралізують водними розчинами  $\text{NaOH}$ ,  $(\text{NH}_4\text{OH})$  або обробкою  $\text{MgCl}_2$ :

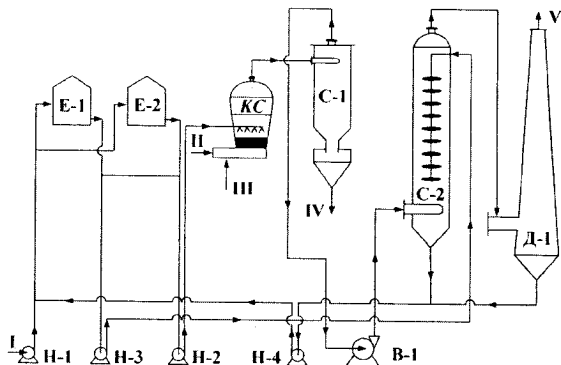


Реакція супроводжується виділенням газоподібного  $\text{HCl}$ ; реакція сульфування екзотермічна ( $\Delta\text{H} = -100 \div -180$  кДж/моль), тому може проходити з небажаним осмолюванням продуктів реакції, зменшенням їх виходу та утворенням побічних продуктів, що підлягають утилізації.

Ще однією особливістю створення косметичних засобів є досить жорсткі вимоги до їх якості, наприклад, кольору тощо. Тому промислові алкілсульфати та алкілетоксисульфати підлягають вибілюванню газоподібним хлором,  $\text{H}_2\text{O}_2$  та гіпохлоритом натрію. Такі допоміжні, але обов'язкові, технічні операції створюють додаткові вимоги до екологічно безпечних технологій виробництва синтетичних мийних засобів.



При добуванні синтетичних жирних кислот (СЖК) утворюється велика кількість сульфатних стоків, які утилізуються шляхом створення виробництва сульфату натрію (рис. 4.13).



*Устаткування:* Е-1/1- Е-1/2 – ємності сульфатної води; КС – сушарка киплячого шару; С-1 – батарейні циклони; С-2 –скруббер; Д-1 – димова труба; Н-1—Н-4 насоси; В-1 – димосос. *Матеріальні потоки:* І – сульфатні води в ємності; ІІ – паливо; ІІІ – повітря, ІV – гранульований сульфат натрію, V – димові гази.

Рисунок 4.13 – Технологічна схема установки отримання сульфату натрію утилізацією сульфатних стоків виробництва СЖК

Сульфатна вода закачується насосом Н-1 до буферних ємностей Е-1та Е-2, де одночасно відбувається відстоювання води від органічних кислот та неокисненого парафіну. Вода, що відстоялась, насосом Н-2 подається на розпилення до розподільних ґрат апарату КС. Під розподільні ґрати потрапляють гарячі димові гази від спалювання палива. У потоку димових газів відбувається випаровування розпиленої сульфатної води. Сухий сульфат натрію разом із димовими газами потрапляє у батарейні циклони С-1, де відокремлюється від димових газів і подається на розфасування у крафт-мішки.

Димові гази димососом В-1 відкачують з циклонів С-1 і подаються до вологого скрубера С-2, де від них відокремлюється підхоплений потоком дрібнокристалічний сульфат натрію. Скрубер С-2 зрошується сульфатною водою, що подається насосом Н-3 та відкачується назад до ємності Е-1 та Е-2 насосом Н-4. Димові гази проходять сухе та мокре очищення і скидаються через димову трубу у атмосферу.

### Питання для самоконтролю

1. На основі будови аліфатичних та ароматичних кислот обґрунтувати їх кислотні властивості. Навести реакції їх нейтралізації дією лугів.
2. Навести найбільш типові схеми отримання аліфатичних та ароматичних сульфокислот.

3. Навести механізм прямого сульфування ( $S_E$ ) бензену концентрованою сульфатною кислотою.
4. Проаналізувати та навести найбільш типові реакції аліфатичних сульфокислот.
5. Навести реакцію повного гідролізу бензенонітрилу.
6. Проаналізувати та навести найбільш типові реакції для ароматичних сульфокислот.
7. Навести механізм хлорування ( $S_E$ ) бензенсульфокислоти в присутності каталізаторів Льюїса.
8. Проаналізувати будову та механізм мийної дії натрієвих солей алкансульфокислот (ПАР) як ефективних сучасних мийних заходів.
9. Розглянути екологічну проблему використання промислових та побутових ПАР. Запропонувати можливі шляхи її вирішення.
10. Навести та коротко охарактеризувати технологічну схему утилізації сульфатних стоків при виробництві СЖК шляхом добування натрій сульфату.

### Література до теми лекції

#### Самостійна робота

1. Збірник рейтингових завдань з органічної хімії / під ред. А. П. Ранського. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2007. – С. 95–98.

#### Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. 474–480.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. 447–450, 654–661.

#### Додаткова література

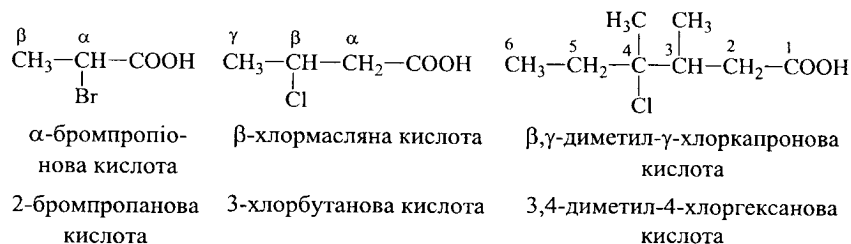
1. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М. : Мир, 1974. – С. 667–681.
2. Охрана окружающей среды в нефтехимической и химической промышленности / Е. Н. Мокрый, Х. З. Котович, В. В. Гуменецкий, О. И. Гринив ; под ред. Е. Н. Мокрого. – Львов : ЛГУ, 1989. – С. 95–96.

## 4.9 Галогенкарбонові кислоти

Гетерофункціональні органічні сполуки, до складу яких входять карбоксильна група ( $-\text{COOH}$ ) та один або кілька атомів галогену ( $-\text{Hal}$ ), називаються *галогенкарбоновими кислотами*.

### 4.9.1 Класифікація. Номенклатура

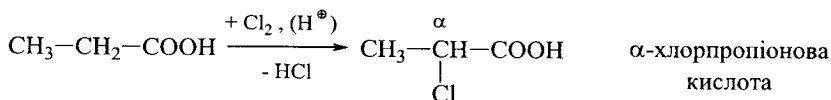
Найбільше значення мають  $\alpha$ -галогенмонокарбонові (2-галогеналканові) кислоти:



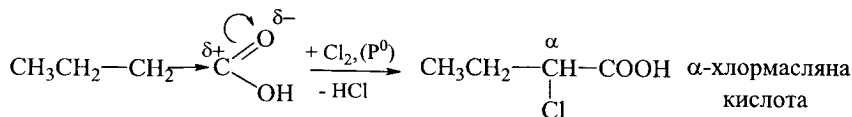
Назва за номенклатурою ІУПАС: префікс *галоген* з показником його положення в головному ланцюзі + *вуглеводень*, включно з атомом карбону карбоксильної групи + *кислота*.

### 4.9.2 Методи добування

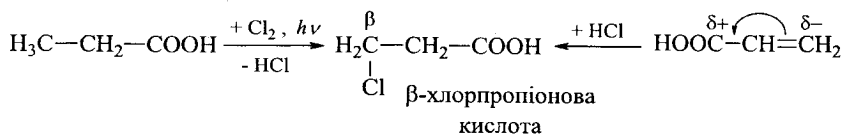
$\alpha$ -Галогенмонокарбонові кислоти добувають прямим галогенуванням ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) у присутності сильних протонних або льюїсових кислот:



або у присутності слідів червоного фосфору (метод Гель-Фольгарда-Зелінського):

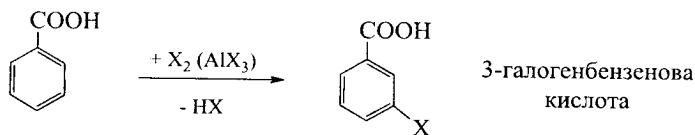


$\beta$ -Галогенмонокарбонові кислоти добувають хлоруванням насичених карбонових кислот або приєднанням галогеноводнів до  $\alpha, \beta$ -ненасичених кислот:



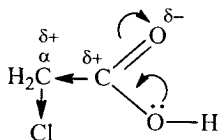
Приєднання галогеноводнів відбувається всупереч правилу Марковнікова.

Ароматичні галогенкарбонові кислоти добувають галогенуванням бензенової кислоти в умовах електрофільного заміщення:



### 4.9.3 Будова галогенмонокарбонових кислот

Для галогенкарбонових кислот характерним є вплив негативного індукційного ефекту ( $-I$ -ефекту) атома галогену, особливо, коли галоген знаходиться у  $\alpha$ -положенні до карбоксильної групи, на загальний перерозподіл електронної густини в молекулі.



$\alpha$ -хлороцтова кислота

В  $\alpha$ -хлороцтовій кислоті, що наведена, атом хлору внаслідок  $-I$ -ефекту змищує до себе електронну пару  $\sigma$ -зв'язку  $C-Cl$ , в результаті чого на атомі карбону виникає зниження електронної густини ( $\delta^+$ ). Це в свою чергу обумовлює змищення  $\sigma$ -електронів зв'язку карбон-карбон до  $\alpha$ -карбонового атома та змищення неподільної пари електронів кисню гідроксильної групи.

В результаті такого перерозподілу електронної густини атом гідрогену карбоксильної групи стає більш рухливим, тобто кислотні властивості  $\alpha$ -галогензаміщених кислот посилюються у порівнянні із незаміщеними кислотами (табл. 4.24).

Таблиця 4.24 – Значення  $pK_a$  деяких галогенкарбонових кислот

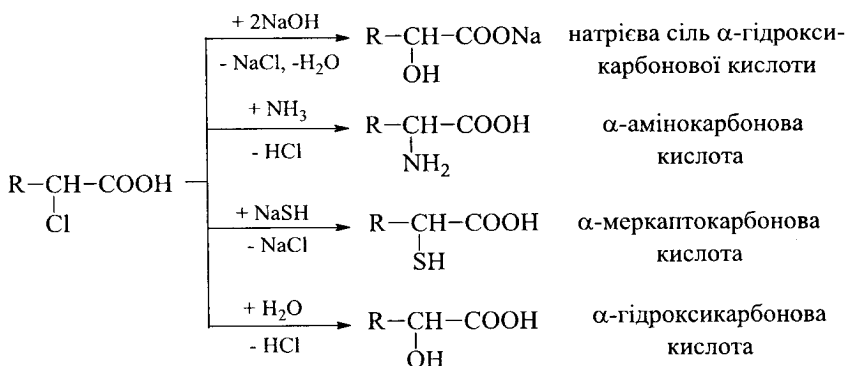
Кислота	$pK_a$	Кислота	$pK_a$
$CH_3-COOH$	4,7	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	4,8
$ClCH_2-COOH$	2,8	$ClCH_2-CH_2-CH_2-COOH$	4,6
$Cl_2CH-COOH$	1,6	$CH_3-CHCl-CH_2-COOH$	4,1
$Cl_3C-COOH$	0,7	$CH_3-CH_2-CHCl-COOH$	2,9

Як видно із табл. 4.24 ефект впливу галогену посилюється у випадку дихлор- та трихлороцтової кислоти. Для монохлорзаміщених масляних кислот спостерігається така залежність: чим далі знаходиться галоген від карбоксильної групи, тим слабкішим буде його  $-I$ -ефект.

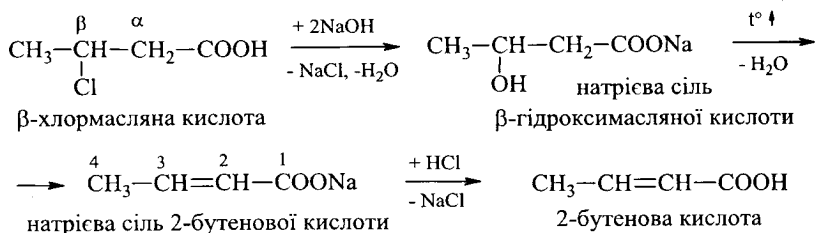
Атоми галогену, що знаходяться в  $\alpha$ -положенні до карбоксильної групи, досить активні і легко вступають в реакції нуклеофільного заміщення ( $S_N$ ).

#### 4.9.4 Хімічні властивості

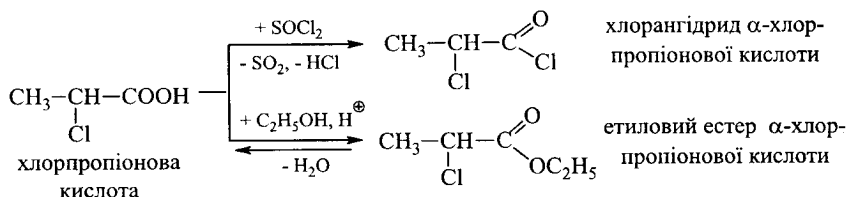
Реакції нуклеофільного заміщення ( $S_N$ )  $\alpha$ -галогенкарбонових кислот можна подати такою схемою:



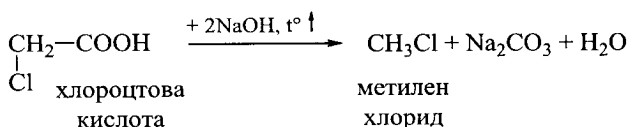
Нуклеофільне заміщення ( $S_N$ )  $\beta$ -галогенкарбонових кислот проходить з утворенням  $\alpha, \beta$ -ненасичених кислот за схемою:



За участю карбонільної групи можуть утворюватись всі функціональні похідні карбонових кислот (естери, галогенангідриди, ангідриди, тощо):



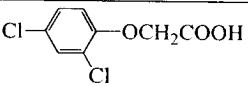
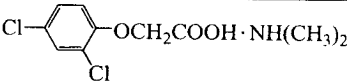
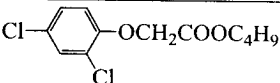
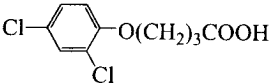
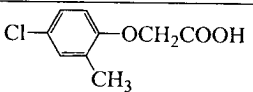
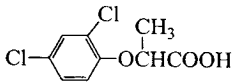
Реакції декарбокซิлювання характерні як для галогенкарбонових кислот, так і для їх солей:



## 4.9.5 Екологічні питання

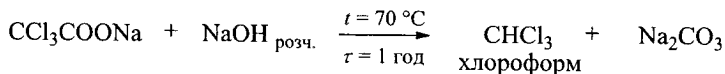
Екологічні питання моно- та полігалогенкарбонових кислот пов'язані, перш за все, з їх використанням в сільському господарстві як гербіцидів та регуляторів росту рослин. Деякі найбільш важливі представники цих препаратів наведені у табл. 4.25.

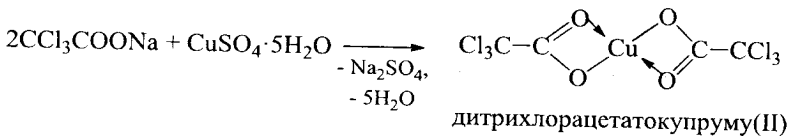
Таблиця 4.25 – Пестицидні препарати на основі хлоркарбонових кислот

Формула	Хімічна назва; назва препарату	ЛД <sub>50</sub> щури, мг/кг
	2,4-дихлорфеноксіоцтова кислота; 2,4-Д	455
	2,4-дихлорфеноксіоцтової кислоти диметиламонієва сіль; 2,4-Д амінна сіль	405
	бутиловий естер 2,4-дихлор- феноксіоцтової кислоти; бутапон	645–920
	2,4-дихлорфенокси-γ-масляна кислота; 2,4-ДМ	500–2080
	2-метил-4-хлорфеноксіоцтова кислота; 2М-4Х	800
	2,4-дихлорфенокси-α-пропіонова кислота; 2,4-ДП	650–680
CCl <sub>3</sub> COONa	трихлорацетат натрію; ТХАН	3320
CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> COONa	α,α-дихлорпропіонат натрію; далапон	4700

ЛД<sub>50</sub> – доза препарату, яка викликає загибель 50 % піддослідних тварин

Наведені пестицидні препарати використовувались у колишньому СРСР як системні гербіциди або регулятори росту рослин. На сьогодні більша їх кількість заборонена до використання (ТХАН та інші), а залишкові їх кількості біля 20 тис. т знаходяться в несанкціонованих умовах зберігання на всій території України, створюючи при цьому значне екологічне напруження для громадян, що там проживають. В низці робіт запропоновано технологію реагентного перероблення непридатного до цільового використання пестицидного препарату ТХАН [4–9]:





з утворенням хлороформу (вихід 70%) та дитрихлорацетатокупруму(II). Хлороформ використовувався як органічний розчинник, а дитрихлорацетат купруму(II) – як додаток до індустриальних олив, що покращує їх протизношувальні та антифракційні властивості.

### Питання для самоконтролю

1. Навести приклади  $\alpha$ -,  $\beta$ -, та  $\gamma$ -монохлорзаміщених карбонових кислот та їх реакції нейтралізації з використанням натрій гідроксиду.
2. Навести реакції отримання  $\alpha$ -галогензаміщених карбонових кислот.
3. Навести реакції отримання  $\beta$ -галогензаміщених карбонових кислот.
4. Навести реакцію отримання 3-хлорбензенової кислоти.
5. Обґрунтувати і пояснити зміну кислотних властивостей монохлорзаміщених аліфатичних карбонових кислот від положення атома хлору в їх структурі.
6. Навести реакції нуклеофільного заміщення (S<sub>N</sub>) для  $\alpha$ -галогенкарбонових кислот.
7. Навести реакції нуклеофільного заміщення для  $\beta$ -галогенкарбонових кислот.
8. На якій реакції ґрунтується знешкодження галогенкарбонових кислот, як пестицидів, з використанням луґу та підігріванням реакційної маси?
9. Навести реакції утворення двох похідних  $\alpha$ -хлорбутанової кислоти.
10. На основі токсикологічних характеристик моно- та поліхлорпохідних карбонових кислот та їх похідних (системних гербіцидів та регуляторів росту рослин) обґрунтувати необхідність їх знешкодження та навести можливу схему їх реагентного перероблення.

### Література до теми лекції

#### Самостійна робота

1. Збірник рейтингових завдань з органічної хімії / під ред. А. П. Ранського. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2007. – С. 150–153.

#### Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. 436–440.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. 451–457.

### Додаткова література

1. Грандберг И. И. Органическая химия / И. И. Грандберг. – М. : Высшая школа, 1987. – С. 325–326.
2. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология, применение / Н. Н. Мельников. – М. : Химия, 1987. – 712 с.
3. Мельников Н. Н. Технические средства защиты растений : справочник / Н. Н. Мельников, К. В. Новожилов, Т. Н. Пылова – М. : Химия, 1980. – 288 с.
4. Гайдидей Ольга Владиславовна. Комплексная переработка экологически опасных хлорсодержащих пестицидных препаратов : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Гайдидей Ольга Владиславовна. – Днепропетровск, 2003. – 202 с.
5. Гордієнко О. А. Технології переробки хлорвмісних пестицидних препаратів з одержанням присадок до олів та інгібіторів корозії : монографія / О. А. Гордієнко, А. П. Ранський. – Вінниця : ВНТУ, 2015. – 152 с.



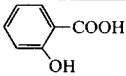
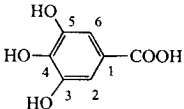
## 4.10 Гідроксикислоти

Гетерофункціональні органічні сполуки, до складу яких входять карбоксильна (–COOH) та одна або кілька гідроксильних груп (–OH), називаються *гідроксикислотами*.

### 4.10.1 Класифікація. Номенклатура

Гідроксикислоти класифікують за *основністю* (кількістю карбоксильних груп в молекулі), *атомністю* (загальною кількістю гідроксильних груп в молекулі, включно з гідроксильною групою карбоксилату) та *взаємним розташуванням карбоксильної та гідроксильної груп*:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -кислоти (згідно з раціональною номенклатурою). Назви деяких найбільш поширених кислот наведено в табл. 4.26.

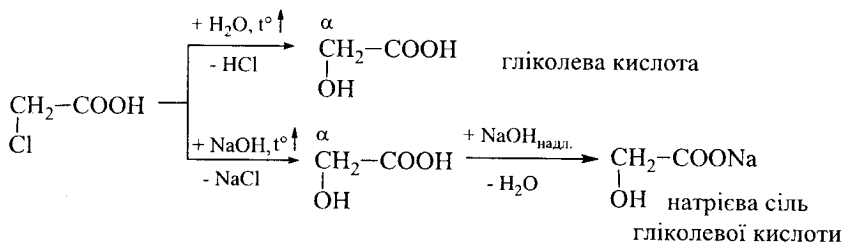
Таблиця 4.26 – Назви деяких гідроксикислот

Формула	Номенклатура		
	тривіальна	раціональна	IUPAC
$\begin{array}{c} \alpha \\   \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	гліколева	$\alpha$ -гідроксіоцтова	гідроксіетанова
$\begin{array}{c} \beta \quad \alpha \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	молочна	$\alpha$ -гідрокси-пропіонова	2-гідрокси-пропанова
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	–	$\alpha$ -гідрокси-ізобутанова	2-метил-2-гідроксипропанова
$\begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	яблучна	$\alpha$ -гідрокси-бурштинова	2-гідрокси-бутандіова
$\begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	винна	$\alpha, \alpha'$ -дигідрокси-бурштинова	2,3-дигідрокси-бутандіова
	саліцилова	о-гідрокси-бензенова	2-гідрокси-бензенкарбонова
	галова	м,м,п-тригідрокси-бензенова	3,4,5-тригідроксибензен-карбонова

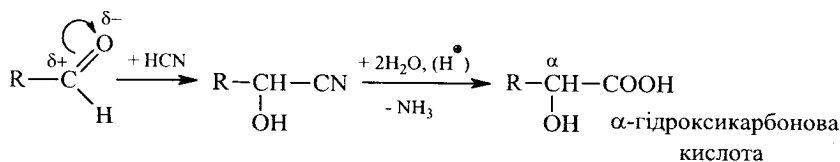
Назва за раціональною номенклатурою: префікс *гідрокси*, з позначенням положення грецькими літерами  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - і т. д. + назва *кислоти*. За номенклатурою IUPAC: префікс *гідрокси*, з позначенням положення цифрами в головному вуглецевому ланцюзі + назва *кислоти*.

## 4.10.2 Методи добування

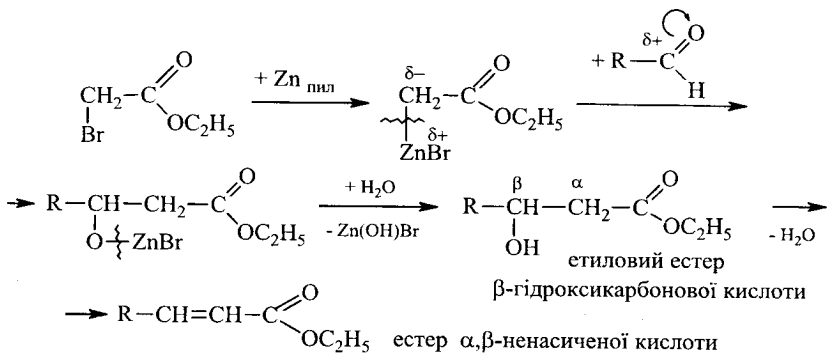
*α*-Гідроксикислоти добувають водним або лужним гідролізом *α*-галогензаміщених карбонових кислот при нагріванні:



або кислотним гідролізом ціангідринів:

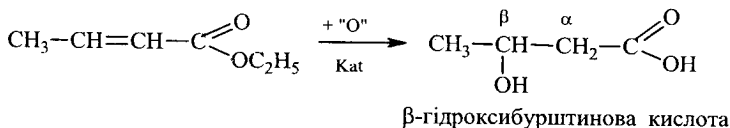


*β*-Гідроксикислоти добувають взаємодією естерів *α*-галогенкарбонових кислот з карбонільними сполуками в присутності цинку (реакція Реформатського, 1889 р.):



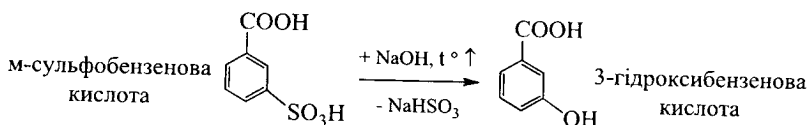
Естери *β*-гідроксикарбонових кислот часто відщеплюють молекулу води з утворенням естерів *α,β*-ненасичених кислот.

*β*-Гідроксикислоти також добувають ферментативним окисненням насичених кислот в *β*-положення:

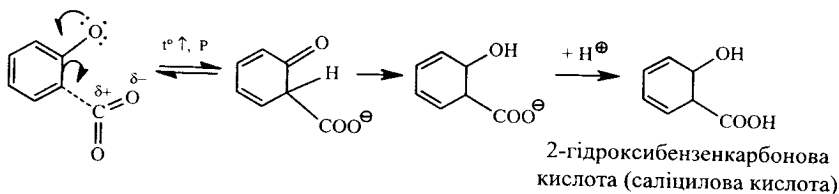


Останнім часом цей процес здійснюють із використанням як окисника пероксиду водню ( $H_2O_2$ ).

Ароматичні гідроксикарбонові кислоти добувають лужним сплавленням сульфобензенових кислот:

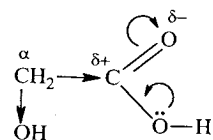


або карбоксилуванням фенолу оксидом карбону(IV) за реакцією Кольбе-Шмітта, 1885 р.:

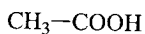


#### 4.10.3 Будова гідроксикислот

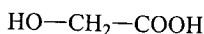
Гідроксильна група проявляє  $-I$ -ефект, за рахунок чого збільшується позитивний  $\delta^+$  заряд на атомі карбону карбоксильної групи, що, в свою чергу, полегшує депротонування карбоксильної групи, тобто збільшує силу кислоти. При віддаленні гідроксильної групи ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) від карбоксильної взаємний вплив функціональних груп зменшується, а сила кислот змінюється у ряду  $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ . Так, різниця в константах кислотності для перших представників жирних кислот



складає:

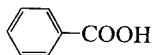


$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$



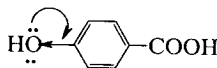
$K_a = 1,3 \cdot 10^{-4}$

Для ароматичних гідроксикислот вплив гідроксильної групи на кислотні властивості суттєво залежить від її положення в ароматичному ядрі:



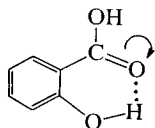
$K_a = 6,2 \cdot 10^{-5}$

відсутність замісників та їх впливу на  $K_a$ ;



$K_a = 2,6 \cdot 10^{-5}$

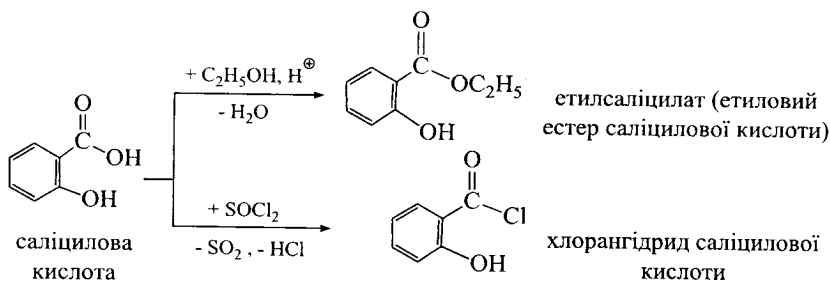
послаблення кислотних властивостей за рахунок  $+M$ -ефекту гідроксигрупи;



$K_a = 1,1 \cdot 10^{-3}$

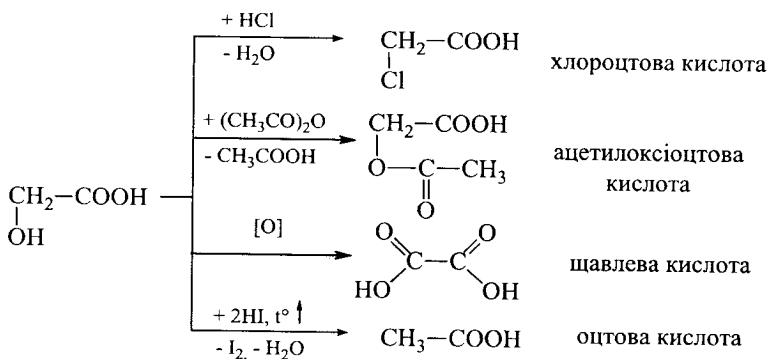
посилення кислотних властивостей за рахунок утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку (ефекту поля).



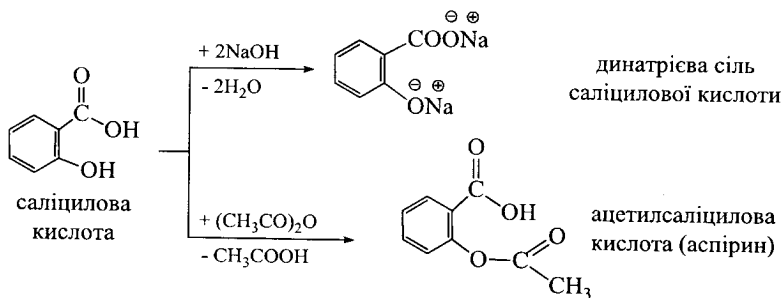


*Реакції за участю гідроксильної групи*

1. Гідроксикислоти аліфатичного ряду вступають в реакції, що характерні для спиртів:



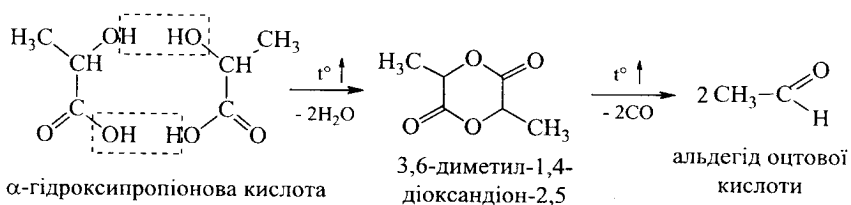
2. Гідроксикислоти ароматичного ряду вступають в реакції з утворенням таких похідних:



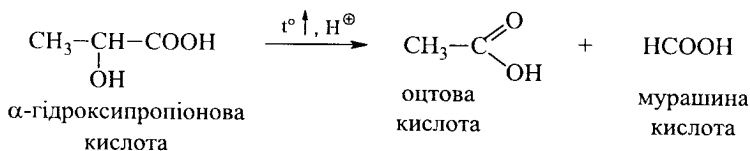
Відношення гідроксикислот до нагрівання визначається положенням групи -OH відносно карбоксильної групи. Ця реакція дозволяє розрізнити α-, β- та γ-гідроксикислоти.

1. α-Гідроксикислоти при підвищених температурах дегідратуються з утворенням 3,6-діалкіл-1,4-діоксандіонів-2,5 (міжмолекулярна дегідратація). Сполуки цього класу називають лактидами, при подальшій перегонці

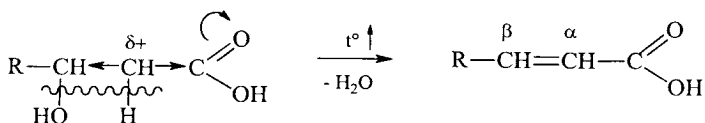
яких відбувається їх декарбонілювання (відщеплення CO) з утворенням альдегідів:



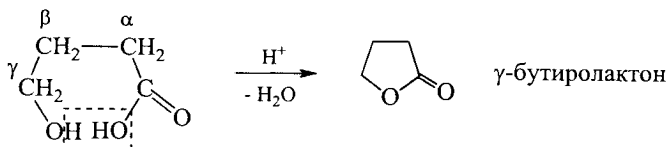
Характерною реакцією  $\alpha$ -гідроксикарбонових кислот є відщеплення мурашиної кислоти, яке відбувається при їх нагріванні з розведеною сульфатною або хлоридною кислотами:



2.  $\beta$ -Гідроксикарбонові кислоти при нагріванні завдяки внутрішньомолекулярній дегідратації (атом гідрогену в  $\alpha$ -положенні стає більш рухливим) перетворюються в  $\alpha,\beta$ -ненасичені кислоти:



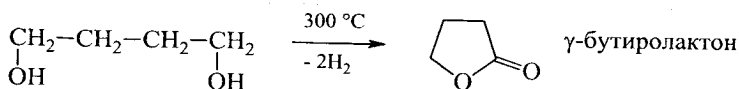
3.  $\gamma$ -Гідроксикарбонові кислоти також завдяки внутрішньомолекулярній дегідратації (взаємодіють гідрокси- і карбоксильна групи) уже за кімнатної температури та підкисленні розчину утворюють циклічні естери, які називаються лактонами:



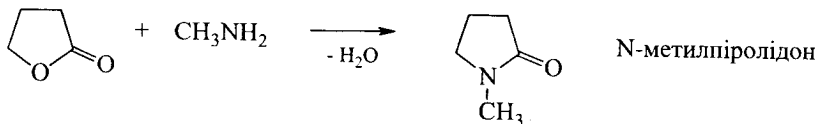
#### 4.10.6 Екологічні питання

Екологічні питання цього класу сполук пов'язані із синтезом та використанням гідроксикарбонових кислот та їх похідних в нафтопереробній та фармацевтичній промисловостях.

В промисловості  $\gamma$ -бутиролактон добувають дегідруванням 1,4-бутандіолу на мідному каталізаторі:



Для лактону типовою є реакція взаємодії з метиламіном:



N-метилпіролідон знайшов широке застосування в нафтопереробній промисловості, замінивши такі токсичні сполуки як фенол та фурфурол, що використовувались при її переробці.

Саліцилова кислота та її похідні знайшли широке застосування в медицині як анальгетичні, жарознижувальні та протизапальні засоби (аспірин та інші). Велике занепокоєння при їх виробництві викликає відсутність екологічно прийняттого знешкодження відходів (як правило, органічних або водно-органічних розчинів) фармацевтичних виробництв, оскільки такі речовини підпадають під категорію особливо небезпечних.

Найбільш поширеним технологічним методом є їх термічне знешкодження (спалювання), але при цьому дуже часто не дотримуються типових норм щодо токсичних газових викидів та повторної утилізації золи, яка при цьому утворюється.

### Питання для самоконтролю

1. Навести найбільш поширені методи отримання  $\alpha$ -гідроксикарбонових кислот.
2. Навести найбільш поширені методи отримання  $\beta$ -гідроксикарбонових кислот.
3. Навести найбільш поширені методи отримання ароматичних гідроксикарбонових кислот.
4. Обґрунтувати взаємний вплив гідрокси- та карбоксильної груп в складі гідроксикарбонових кислот на їх кислотні властивості.
5. Навести типові реакції гідроксикарбонових кислот жирного ряду за участю карбоксильної групи.
6. Навести хімічні реакції саліцилової кислоти за участю карбоксильної групи.
7. Навести реакції гідроксикарбонових кислот жирного ряду за участю гідроксильної групи.
8. Навести реакції гідроксикарбонових кислот ароматичного ряду за участю гідроксильної групи.

9. Які продукти утворюються при нагріванні  $\alpha$ -гідроксикислот? Підтвердити відповідними рівняннями реакцій.

10. Що відбувається з  $\beta$ -гідроксикислотами при нагріванні? Підтвердити відповідним рівнянням реакції.

### Література до теми лекції

#### Самостійна робота

1. Збірник рейтингових завдань з органічної хімії / під ред. А. П. Ранського. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2007. – С. 156–158.

#### Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. 440–447.

2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. 457–469.

3. Черных В. П. Лекции по органической химии / В. П. Черных – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. 322–328.

#### Додаткова література

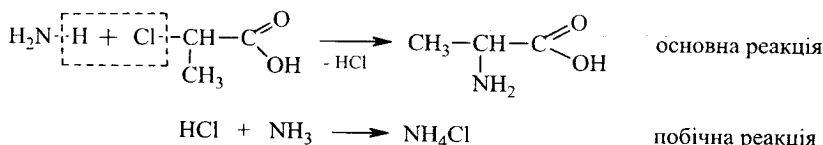
1. Грандберг И. И. Органическая химия / И. И. Грандберг. – М. : Высшая школа, 1987. – С. 326–333.

2. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М. : Мир, 1974. – С. 900–913.

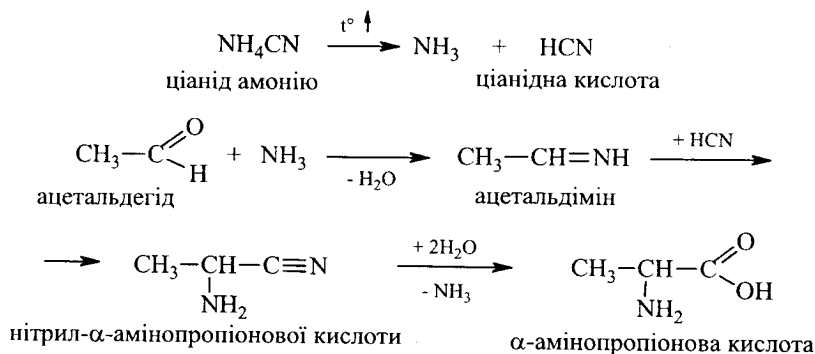




Дія амоніаку на  $\alpha$ -галогензаміщені кислоти (за Е. Фішером):

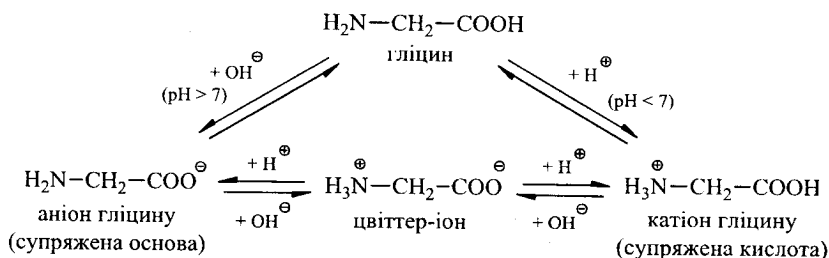


Ціангідринний метод (М. Д. Зелінський):



### 4.11.3 Будова амінокислот

Будова амінокислот визначається наявністю двох функціональних груп: карбоксильної (кислотної) та аміногрупи (основної), тому в кристалічному стані вони існують у вигляді внутрішніх солей (біполярних структур, або *цвіттер-іонів*):



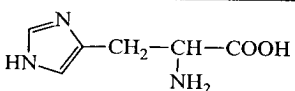
Таким чином, в біполярному йоні одночасно існують два протилежні заряджені центри.

Амінокислоти – амфотерні електроліти. При мінімальному значенні електропровідності ( $Z_b$ -електрофорез) цвіттер-іони знаходяться в максимальній концентрації, а рН розчину, при якому це має місце, називається ізоелектричною точкою ( $\text{pH}_i$ ), табл. 4.28.

#### 4.11.4 Фізичні властивості

Амінокислоти – безбарвні кристалічні речовини з високою температурою плавлення, добре розчинні у воді (полярному розчиннику), гірше – у спиртах і не розчинні у етерах, що безумовно пояснюється їх існуванням у вигляді біполярних структур (табл. 4.28).

Таблиця 4.28 – Фізичні константи найбільш поширених амінокислот

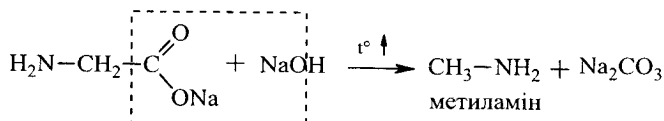
Амінокислота	Формула	Умовне позначення	$T_{пл}, ^\circ C$	pH
Гліцин	$H_2N-CH_2-COOH$	Глі	292	6,0
Аланін	$\begin{array}{c} CH_3-CH-COOH \\   \\ NH_2 \end{array}$	Ала	297	6,0
Валін	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH-CH-COOH \\   \\ CH_3 \quad NH_2 \end{array}$	Вал	315	6,0
Лейцин	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH-CH_2-CH-COOH \\   \\ CH_3 \quad NH_2 \end{array}$	Лей	337	6,0
Аспарагінова кислота	$HOOC-CH_2-CH-COOH$   $NH_2$	Асп	270	2,8
Глутамінова кислота	$HOOC-CH_2-CH_2-CH-COOH$   $NH_2$	Глу	249	3,2
Цистеїн	$HS-CH_2-CH-COOH$   $NH_2$	цис-SH	178	5,1
Цистин	$\begin{array}{c} NH_2 \\   \\ S-CH_2-CH-COOH \\   \\ S-CH_2-CH-COOH \\   \\ NH_2 \end{array}$	цис-S цис-S	260	5,0
Метіонін	$CH_3-S-CH_2-CH_2-CH-COOH$   $NH_2$	Мет	283	5,7
Гістидин		Гіс	277	7,5
Глутамін	$\begin{array}{c} O \\    \\ H_2N-C-CH_2-CH_2-CH-COOH \\   \\ NH_2 \end{array}$	Глн	185	5,6

#### 4.11.5 Хімічні властивості

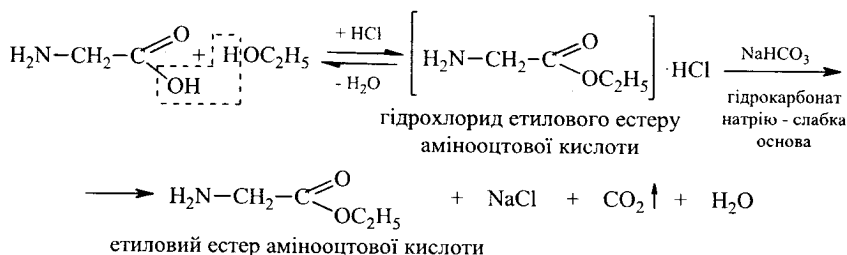
Для амінокислот, як амфотерних сполук, характерні типові реакції за аміно- та карбоксильною групами.

*Реакції за карбоксильною групою.*

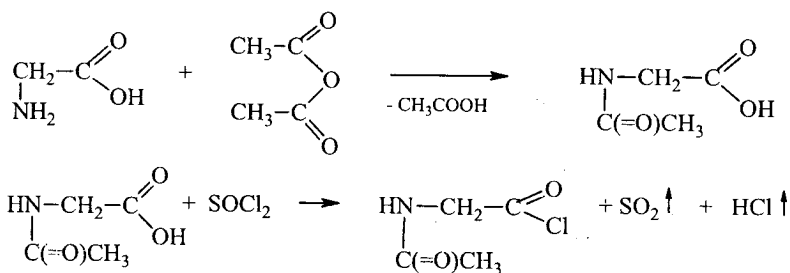
1. *Декарбоксілювання.* Реакція відбувається при нагріванні відповідних солей з лугами:



2. *Утворення естерів:*

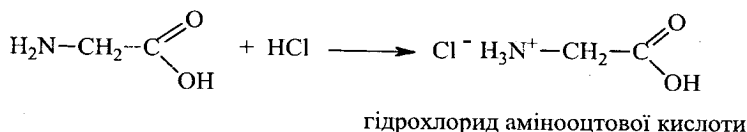


3. *Утворення галогенангідридів.* Галогенангідриди α-амінокислот добувають при дії SOCl<sub>2</sub> або PCl<sub>5</sub> на амінокислоти, попередньо захистивши аміногрупу ацилюванням:

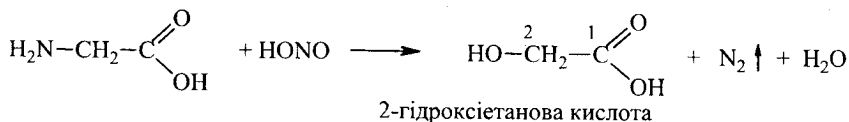


*Реакції за аміногрупою.*

1. *Утворення солей із мінеральними кислотами.* Амінокислоти утворюють солі подібно до звичайних амінів:

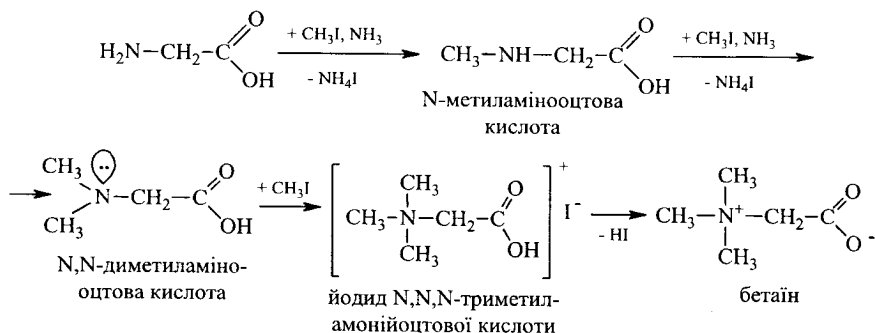


2. *Взаємодія із нітритною кислотою.* Реакція відбувається з утворенням гідроксикислот та виділенням азоту  $N_2$ :

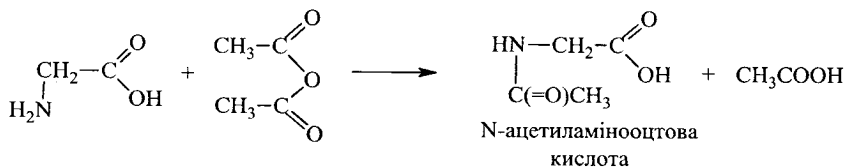


Цю реакцію використовують для кількісного визначення аміногруп у амінокислотах та у білкових структурах.

3. *Реакція N-алкілювання ( $S_E$ ):*

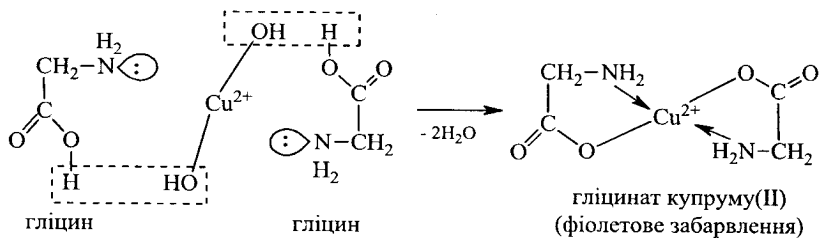


4. *Реакція N-ацлювання ( $S_E$ ):*



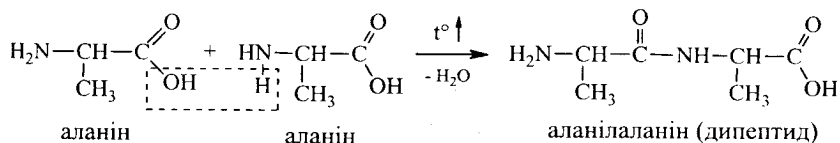
*Деякі специфічні реакції.*

1. *Утворення метал-хелатів із 3d-металами:*



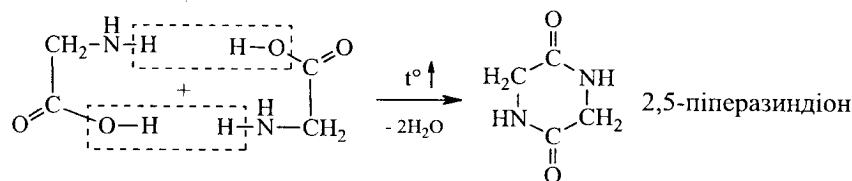
Такі сполуки є ефективними комплексонами. Так, в аналітичній хімії дуже поширений етилендіамінтетраацетат натрію (комплексон III, трилон Б).

2. *Перетворення при нагріванні.* Міжмолекулярна дегідратація α-амінокислот відбувається при їх нагріванні:

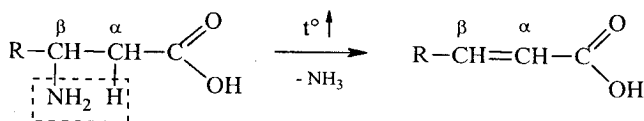


з можливою подальшою тримеризацією, тетрамеризацією, тощо.

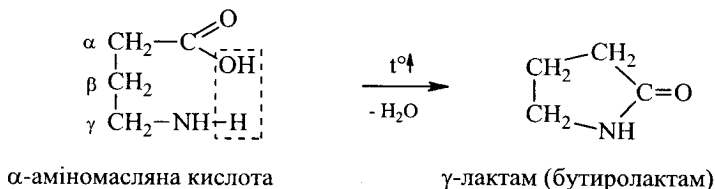
При нагріванні  $\alpha$ -амінокислот, або їх естерів, в результаті міжмолекулярної дегідратації утворюються також і *циклопентиди (дикетопіперазини)*:



$\beta$ -Амінокислоти при нагріванні утворюють  $\alpha, \beta$ -ненасичені кислоти в результаті відщеплення аміногрупи і рухомого атома гідрогену, що знаходиться в  $\alpha$ -положенні відносно карбоксильної групи:



$\gamma$ -Амінокислоти легко відщеплюють воду і при циклізації утворюють внутрішньомолекулярні амідні – *лактами*:



#### 4.11.6 Екологічні питання

Екологічні питання пов'язані з виробництвом та практичним використанням амінокислот та їх похідних, перш за все, у медицині, харчовій промисловості та сільському господарстві.

При синтезі амінокислот хімічними чи мікробіологічними методами виникає проблема розділення рацемічної суміші D, L-ізомерів на окремі оптично активні складові, тому як в медицині, так і в харчовій промисловості використовують лише окремі енантіомери, а не їх суміші. Сучасний метод розділення ґрунтується на спеціальній можливості фермента ацила-

зи L-амінокислот гідролізувати лише ацильовані L-ізомери та не вступати в таку взаємодію з D-стереоізомерами.

У медицині широко використовуються такі амінокислоти, як гістидин, метіонін, глутамінова та аспарагінова кислоти. В останній час почали застосовувати аргінін, ароматичні амінокислоти, цистеїн та інші. Аргінін в поєднанні з аспартамом або глутаматом допомагає при захворюванні печінки. K-Na-аспартат знімає втому та зменшує болі у серці, його рекомендують також при захворюваннях печінки та діабеті. Цистеїн захищає SH-ферменти в печінці та інших тканинах від окиснення, загальної детоксикації та опромінення. Глутамінову кислоту використовують в психіатрії для лікування епілепсії та дитячого слабоумства. Аспарагінова кислота сприяє підвищенню використання кисню серцевими м'язами.

Ефективним також є використання амінокислот як харчових добавок, що мають подвійне значення: як лікувальні компоненти, а також для покращення цінності харчових продуктів та надання їм оптимальних смакових властивостей. Дія окремих представників харчових добавок:

– *L-глутамінова кислота* – підсилювач смаку при виробництві консервів, харчових концентратів, готових страв;

– *лізин* – підвищення харчових цінностей хлібобулочних виробів, антиоксидант;

– *аспартам* – підсолоджувач у виробництві безалкогольних напоїв, жувальної гумки;

– *метионін, гліцин, аргінін, аспартам* – антиоксиданти, що зменшують швидкість пригоряння жирів (використовують у молочній та масложировій промисловості);

– *цистеїн* – імітатор смаку і аромату м'яса, антиоксидант.

Потрібно відзначити, що наведені сфери активного використання амінокислот напряму пов'язані із складними хіміко-фармакологічними виробництвами. Саме питання поводження та знешкодження відходів таких виробництв є специфічними та складно вирішуваними екологічними питаннями використання амінокислот та їх похідних.

### Питання для самоконтролю

1. Навести реакції отримання амінокислот із  $\alpha$ -галогензаміщених кислот (за Е. М. Фішером).
2. Навести будову амінокислот у лужному та кислому середовищі. Що означають терміни «цвіттер-іон» та «ізоелектрична точка (pH<sub>i</sub>)»?
3. Навести хімічні реакції амінокислот за участю карбоксильної групи.
4. З якою метою при отриманні галогенангідридів амінокислот спочатку діють оцтовим ангідридом на відповідну амінокислоту?
5. Навести хімічні реакції амінокислот за участю аміногрупи.
6. Як можна кількісно визначити аміногрупу в амінокислотах та у білкових структурах? Підтвердити відповідним рівнянням реакції.

7. Як відносяться  $\alpha$ -амінокислоти до нагрівання? Підтвердити відповідними рівняннями реакцій.
8. Як відносяться  $\beta$ -амінокислоти до нагрівання? Підтвердити відповідним рівнянням реакції.
9. Як відносяться  $\gamma$ -амінокислоти до нагрівання. Підтвердити відповідним рівнянням реакції.
10. Екологічні питання промислового використання амінокислот та їх похідних.

### Література до теми лекції

#### Самостійна робота

1. Збірник рейтингових завдань з органічної хімії / під ред. А. П. Ранського. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2007. – С. 153–156.

#### Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. 498–506.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. 479–486.
3. Черных В. П. Лекции по органической химии / В. П. Черных – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. 333–337.

#### Додаткова література

1. Грандберг И. И. Органическая химия / И. И. Грандберг. – М. : Высшая школа, 1987. – С. 385–409.
2. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М. : Мир, 1974. – С. 1037–1065.
3. Штеменко Н. І. Органічна хімія та основи статичної біохімії / Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. – Дніпропетровськ : Видавництво ДНУ, 2003. – С. 475–499.



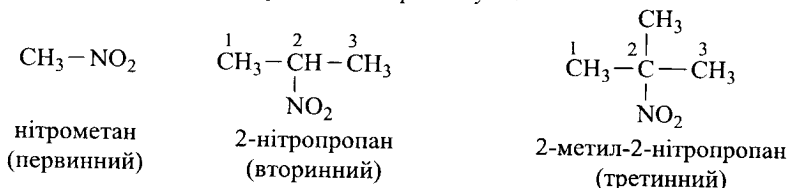
## 4.12 Нітросполуки

Нітросполуками називають похідні вуглеводнів, до складу яких входить нітрогрупа ( $-\text{NO}_2$ ).

### 4.12.1 Класифікація. Номенклатура

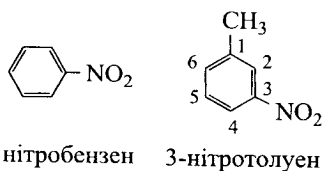
Загальна формула нітросполук  $\text{R}-\text{NO}_2$ . Залежно від природи радикалу  $\text{R}$  вони можуть бути аліфатичними, ароматичними, а залежно від будови, наприклад, аліфатичного радикалу – первинними, вторинними та третинними.

*Аліфатичні нітросполуки:*

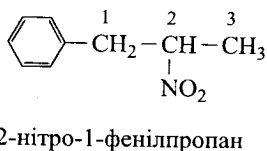


Нітросполуки утворюють відповідні гомологічні ряди. Так, аліфатичні монітросполуки мають загальну формулу  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$ .

*Ароматичні нітросполуки:*



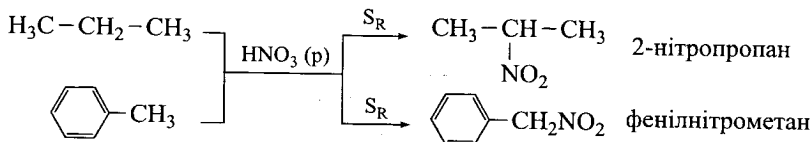
*Змішані нітросполуки:*



Назва за номенклатурою IUPAC: префікс *нітро-* з показником положення + *вуглеодень*.

### 4.12.2 Методи добування

Пряме нітрування алканів (реакція Коновалова, 1894 р.) або алкіларенів розбавленою  $\text{HNO}_3$  (10–20% мас.) в автоклаві при температурі 115–150 °С (механізм  $\text{S}_\text{R}$ ):




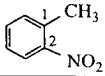
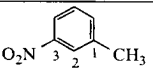
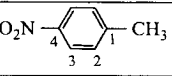
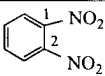
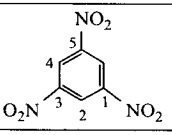
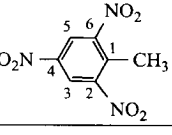
Недоліком методу є утворення значної кількості побічних продуктів реакції окиснення.



#### 4.12.4 Фізичні властивості

Аліфатичні та ароматичні нітросполуки – висококиплячі, малорозчинні у воді речовини. Нітроалкани, як правило, безбарвні рідини з неприємним запахом; нітроарени – кристалічні жовті речовини, мають запах мигдалю. Нітросполуки – отруйні речовини, при нагріванні вони розкладаються, іноді з вибухом. Деякі фізичні константи нітросполук наведено в табл. 4.29.

Таблиця 4.29 – Фізичні константи деяких нітросполук

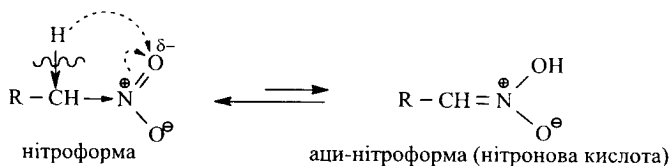
Формула	Назва	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3 - \text{NO}_2$	нітрометан	-28,6	101,0
$\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{NO}_2$	нітроетан	-90,0	114,8
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\   \\ \text{O}_2\text{N} - \text{C} - \text{NO}_2 \\   \\ \text{NO}_2 \end{array}$	тетранітрометан	13,0	125,7
	нітробензен	5,7	210,0
	2-нітротолуен	-3,2	222,0
	3-нітротолуен	16,0	232,0
	4-нітротолуен	52,0	238,0
	1,2-динітробензен	118,0	319,0
	1,3,5-тринітробензен	122,0	–
	2,4,6-тринітротолуен (тротил)	80,0	–

#### 4.12.5 Хімічні властивості

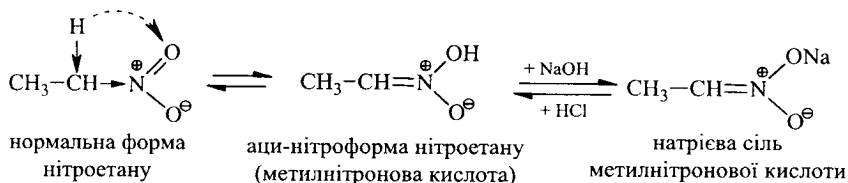
Для нітросполук характерні два типи реакцій: реакції за участю нітрогрупи і реакції за участю рухливого атома гідрогену, що знаходиться в

$\alpha$ -положенні відносно нітрогрупи (жирний ряд), та за рахунок атомів гідрогену ароматичного ядра (ароматичний ряд).

Таутомерія первинних та вторинних нітросполук як окремий випадок прототропної таутомерії може бути подана такою схемою:

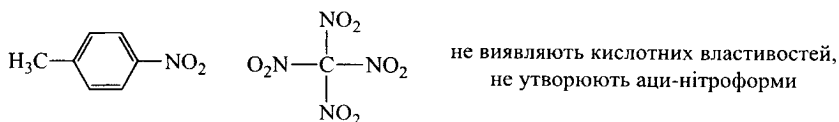


За звичайних умов рівновага практично повністю зміщується в сторону нормальної нітроформи. У лужному середовищі рівновага зміщується в сторону аци-нітроформи, яка з лугами утворює солі нітронової кислоти:



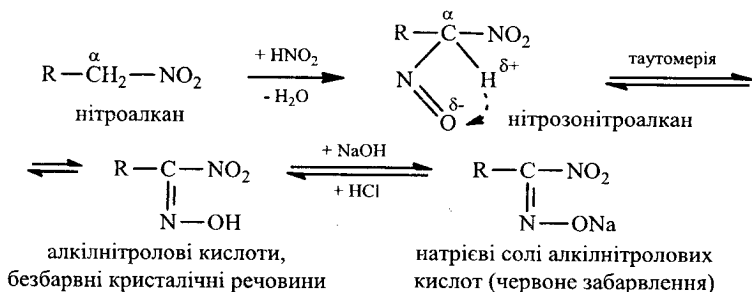
У кислому середовищі солі нітронових кислот легко переходять в аци-нітроформу, а потім в нітроалкани нормальної будови.

Третинні нітросполуки не мають рухливого атома гідрогену у  $\alpha$ -положенні відносно нітрогрупи і не утворюють нітронової кислоти:

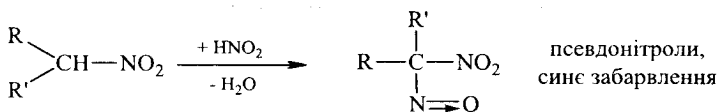


Реакція первинних та вторинних нітросполук з нітритною кислотою полягає в нітрузуванні  $\alpha$ -карбонového атому, який має рухливий атом гідрогену:

– у випадку первинних нітросполук утворюються похідні нітролової кислоти:

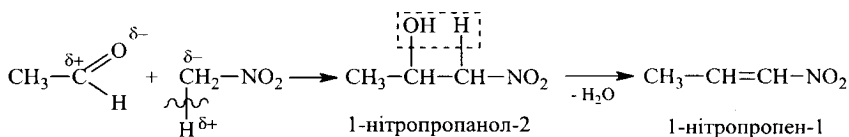


– вторинні нітросполуки утворюють псевдонітроли, які в кристалічному стані безбарвні, а в розчинах мають інтенсивний синій колір:

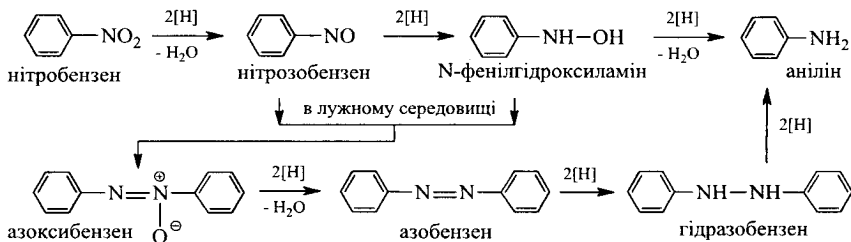


– третинні нітросполуки з нітритною кислотою не взаємодіють.

Реакція первинних та вторинних нітросполук з альдегідами та кетонами проходить за типом альдольної конденсації, причому у більшості випадків реакція завершується відщепленням води та утворенням  $\alpha,\beta$ -ненасичених нітросполук (як при кротоновій конденсації):

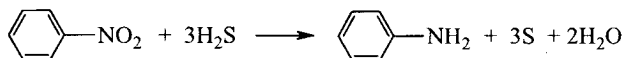


Реакція відновлення залежить від pH середовища та природи відновника. В нейтральному та кислому середовищах (як відновники використовують  $(\text{Fe}^0 + \text{HCl})$ ,  $(\text{Sn}^0 + \text{HCl})$ ,  $\text{Sn}^0$ ) реакція відбувається за схемою:



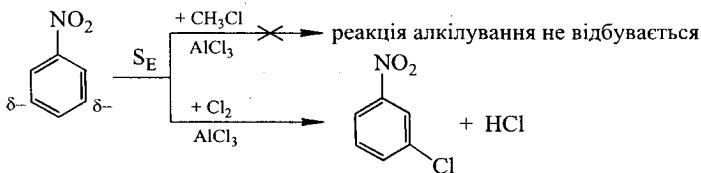
В лужному середовищі відновником є  $\text{Zn}^0$  + гідроксид натрію ( $\text{NaOH}$ ).

В промисловості велике значення має реакція Зініна, 1842 р.:

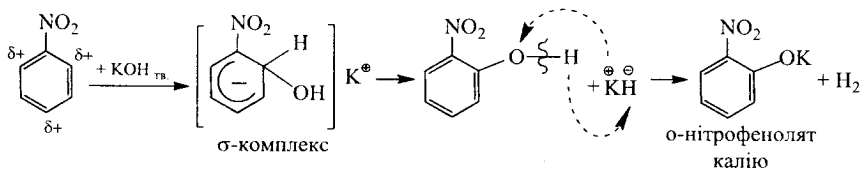


Реакції заміщення в ароматичному ядрі.

Реакції електрофільного заміщення в ароматичному ядрі проходять під впливом нітрогрупи ( $-I$ ,  $-M$ -ефекти), яка знижує реакційну здатність ароматичного ядра у реакціях  $\text{S}_\text{E}$ :



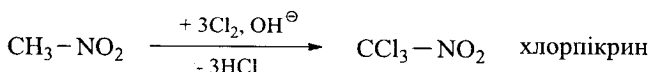
Реакція нуклеофільного заміщення ( $S_N$ ) відбувається завдяки зниженню електронної густини в ароматичному ядрі під дією електроноакцепторних замісників. При цьому нуклеофіл направляє в *o*- та *p*-положення ароматичного ядра:



#### 4.12.6 Екологічні питання

Деякі екологічні питання цього класу сполук пов'язані, перш за все, з виробництвом та використанням нітросполук аліфатичного та ароматичного ряду в промисловості, сільському господарстві та інших галузях діяльності людини. Розглянемо деякі найважливіші нітросполуки та їх характеристики.

*Нітрометан* в промисловості добувають нітруванням метану та використовують як розчинник, а при його хлоруванні отримують токсичний хлорпікрин:

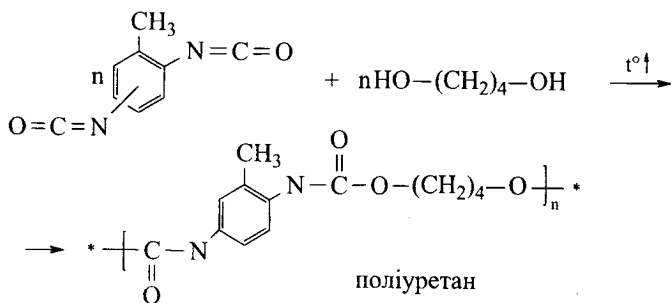
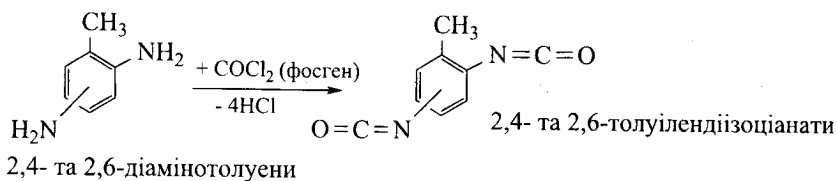


Нітрометану властива наркотична дія.

*Трихлорнітрометан (хлорпікрин)* – безбарвна рідина із різким специфічним запахом. Розчинний у спирті, менше – у діетиловому етері; у воді при  $0^\circ\text{C}$  – 2,27 г/л. Випускається у промисловості як технічний продукт із вмістом діючої речовини  $\geq 96\%$  мас. Використовується для фумігації складських зернових приміщень (норма витрат 50 г на  $1 \text{ м}^3$  приміщення), а також в спецпідрозділах для розгону несанкціонованих демонстрацій. Подразнює шкіру та слизові оболонки, викликає сльозотечу, вражає органи дихання.

*Нітробензен* у промисловості добувають нітруванням бензену нітрувальною сумішшю (сумішшю концентрованих  $\text{HNO}_3$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), як проміжний продукт технології добування аніліну (основного продукту лакофарбової промисловості), парофазним гідруванням нітробензену (див. тему «Аміни»). Нітробензен – безбарвна рідина з запахом гіркого мигдалю, нерозчинна у воді; токсична, руйнує червоні кров'яні тільця; окиснює гемоглобін до метгемоглобіну.

*2,4-Динітротолуен* та *2,6-динітротолуен* добувають в суміші при нітруванні толуену нітрувальною сумішшю. Ці сполуки мають велике значення у виробництві 2,4-діамінотолуену та 2,6-діамінотолуену, які через реакцію діізоціанатів та багатоатомних спиртів перетворюються в поліуретани за загальною схемою:



Виробництво поліуретанів супроводжується утворенням великої кількості відходів, які потрібно утилізувати або знешкодувати.

2,4,6-Тринітротолуєн (тротил, тол, ТНТ) добувають прямим нітруванням толуєну нітрувальною сумішшю (сумішшю димлячої  $\text{HNO}_3$  та олеуму). Тол – найбільш поширена і важлива вибухова речовина. Використовується у чистому вигляді та у суміші із гексогеном, тетранітропентаеритритом, октогеном; у промисловості – із сумішшю  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Al}$ . Виробництво ТНТ у часи другої світової війни досягло 1,0 млн. т. Тротил є дуже поширеною промисловою вибухівкою при забезпеченні його ініціювання (детонації). Але в провідних промислових країнах світу тротил майже не використовують, оскільки в результаті вибуху виділяється велика кількість газоподібних токсичних речовин. Альтернативною промисловою вибухівкою є водомісткі вибухові речовини (Амонали, Амоніти, Акватоли) виробництва Павлоградського хімічного заводу Дніпропетровської області.

### Питання для самоконтролю

1. Навести найбільш поширені реакції отримання аліфатичних та ароматичних нітросполук.
2. Розглянути електронну будову аліфатичних нітросполук та на цій основі визначити типи найбільш характерних хімічних реакцій.
3. Проаналізувати прототропну таутомерію первинних, вторинних та третинних нітросполук. Навести можливі таутомерні перетворення.
4. Навести реакцію первинних нітросполук з нітритною кислотою.
5. Навести реакцію вторинних нітросполук з нітритною кислотою.
6. Навести реакції взаємодії первинних та вторинних нітросполук з ацетальдегідом.

7. Навести загальну схему відновлення нітробензену у кислому, лужному та нейтральному середовищах.
8. Навести реакцію хлорування нітробензену в присутності каталізаторів Льюїса. Навести механізм реакції.
9. Навести реакції нуклеофільного заміщення ( $S_N$ ) на прикладі взаємодії нітробензену з калій гідроксидом.
10. Токсикологічні характеристики та екологічні питання нітросполук.

### Література до теми лекції

#### Самостійна робота

1. Збірник рейтингових завдань з органічної хімії / під ред. А. П. Ранського. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2007. – С. 119–127.

#### Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. 509–515.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. 423–428, 643–653.
3. Черных В. П. Лекции по органической химии / В. П. Черных – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. 164–174.

#### Додаткова література

1. Штеменко Н. І. Органічна хімія та основи статичної біохімії / Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. – Дніпропетровськ : Видавництво ДНУ, 2003. – С. 355–356, 367–376.
2. Шабаров Ю. С. Органическая химия / Ю. С. Шабаров. – М. : Химия, 1996. – Ч. I. – С. 404–412.

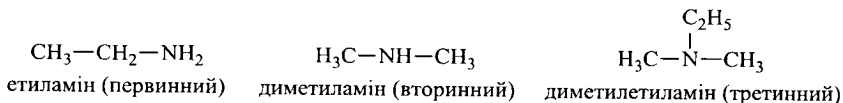


## 4.13 Аміни

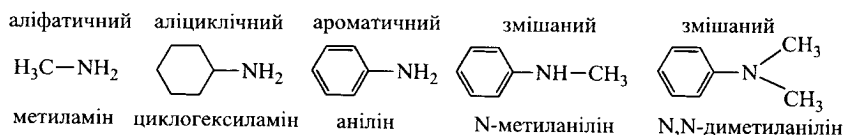
Аміни – похідні амоніаку, в молекулі якого один або кілька атомів гідрогену заміщені на вуглеводневий радикал.

### 4.13.1 Класифікація. Номенклатура

Залежно від кількості заміщених атомів гідрогену в молекулі амоніаку аміни можуть бути, відповідно, *первинними*, *вторинними* або *третинними*:

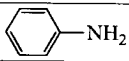
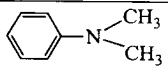
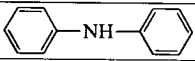
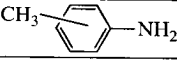
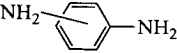


Загальна формула первинних амінів  $\text{R}-\text{NH}_2$ . Залежно від природи радикалу R аміни можуть бути, відповідно, *аліфатичними*, *аліциклічними*, *ароматичними* та *змішаними*:



Назви деяких амінів наведено у табл. 4.30.

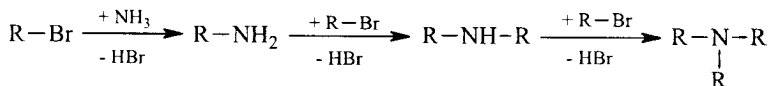
Таблиця 4.30 – Назви деяких амінів

Формула	Номенклатура	
	раціональна	IUPAC
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	етиламін	етанамін
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	бутиламін	1-бутанамін
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ізобутиламін	2-метил-1-пропанамін
$\text{CH}_3-\text{NH}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{CH}_3}$	метилпропіламін	1-(N-метиламіно)пропан
$\text{CH}_3-\text{NH}-\overset{2}{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\overset{3}{\text{CH}_3}$	метилізопропіламін	2-(N-метиламіно)пропан
	анілін	бензенамін
	N,N-диметиланілін	N,N-диметилбензенамін
	дифеніламін	N-фенілбензенамін
	о-, м-, п-толуїдин	2-, 3-, 4-метилбензен-1-амін
	о-, м-, п-фенилендіамін	1,2-, 1,3-, 1,4-бензендіамін

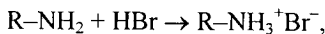
Назва за раціональною номенклатурою: *вуглеводневий радикал* + закінчення *амін*; за номенклатурою IUPAC – *вуглеводень* + *цифра*, що показує положення аміногрупи + закінчення *амін*.

#### 4.13.2 Методи добування

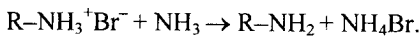
Дія моногалогенопохідних на амоніак (амоніоліз алкіл-, арилгалогенідів та спиртів), реакція Гофмана, 1849 р.:



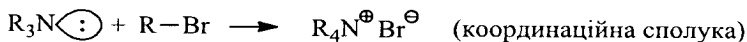
Кожна стадія відбувається через утворення амонієвих солей. Так, наприклад, на першій стадії утворюється сіль  $\text{R-NH}_3^+\text{Br}^-$ :



але в надлишку амоніаку в подальшому утворюються заміщені похідні амоніаку:

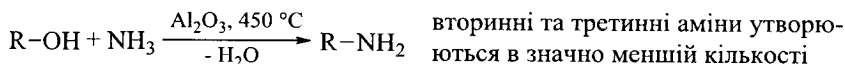


Реакція закінчується утворенням солей тетраалкіламонію:

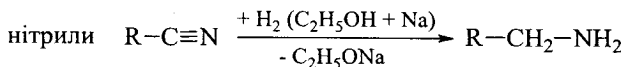
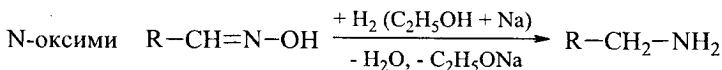
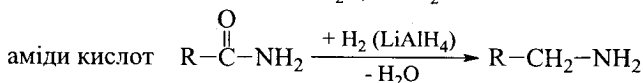
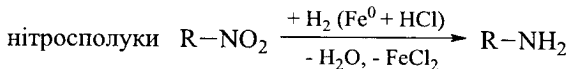


Недоліком є те, що у випадку  $\text{R} = \text{Alk}$  утворюється суміш первинних, вторинних та третинних амінів.

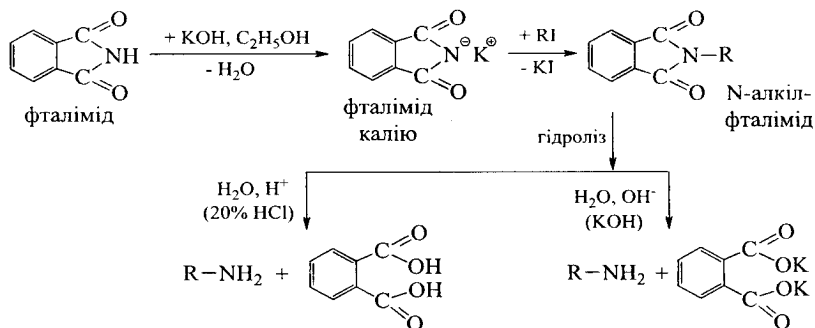
У промисловості амоніак алкілюють спиртами:



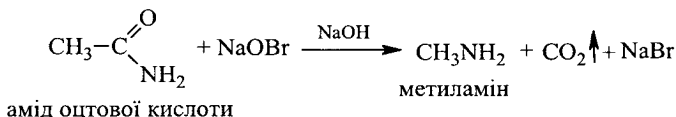
*Відновлення нітрогенвмісних сполук.* Це універсальний метод добування первинних амінів ( $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$ ):



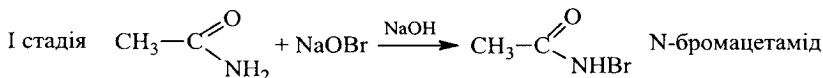
*Спосіб Габрієля* (1887 р.). Фталімід калію після конденсації утворює N-алкілфталімід, кислотний або лужний гідроліз якого веде до утворення первинних амінів:



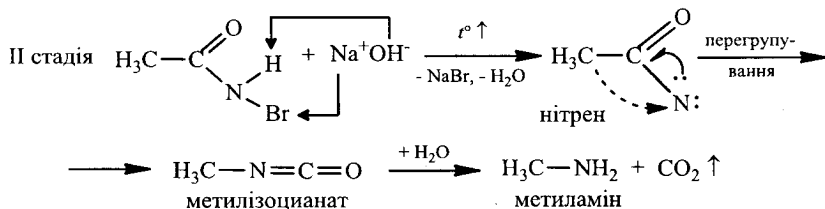
*Перегрупування незаміщених амідів кислот за Гофманом.* При взаємодії амідів кислот з гіпобромітом натрію (або  $\text{Br}_2 + \text{NaOH}$ ) утворюються первинні аміни:



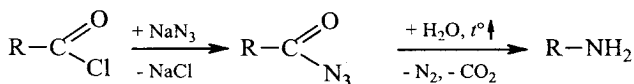
*Механізм перегрупування:*



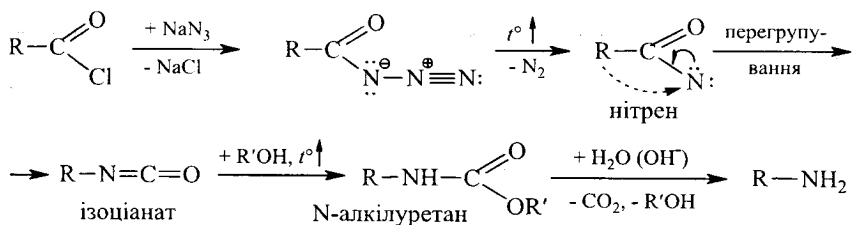
Перша стадія закінчується утворенням стабільного у лужному розчині бромацетаміду. При подальшому нагріванні він перетворюється на дуже активний нітрен, перегрупування якого веде до утворення ізоціанату, а гідроліз останнього – до первинного аміну:



*Перегрупування азидів карбонових кислот за Курціусом* (1894 р.):



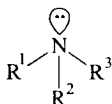
Механізм перегрупування:



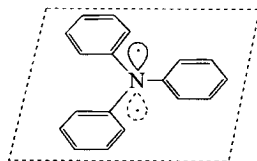
Азиди карбонових кислот при нагріванні у спиртовому розчині утворюють нітрен, який при перегрупуванні переходить у ізоціанат, а далі – у первинний амін.

Потрібно відзначити схожість механізмів перегрупування за Гофманом та за Курціусом, починаючи із стадії утворення активного нітрену. Тому такі перетворення приводять до скорочення вуглеводневого ланцюга на один атом карбону (відщеплення у вигляді  $\text{CO}_2$ ).

### 4.13.3 Будова амінів



Третинні аліфатичні аміни мають тетраедричну будову. Залежно від замісника R кут  $\text{C}-\text{N}-\text{C}$  складає  $106-108^\circ$ . При цьому атом нітрогену знаходиться у  $\text{sp}^3$ -гібридному стані.

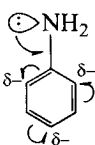


У третинних ариламінів атом нітрогену наближається до  $\text{sp}^2$ -гібридного стану.

Характеристики зв'язків у амінах аліфатичного ряду подано у табл. 4.31.

Таблиця 4.31 – Характеристики зв'язків у амінах аліфатичного ряду

Сполука	Енергія зв'язку	Дипольний момент $\mu$ , Дебай
$\text{CH}_3-\text{NH}_2$	$E_{\text{C-N}} = 329$ кДж/моль	1,46
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$E_{\text{N-H}} = 431$ кДж/моль	1,17
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	–	0,86

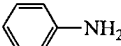
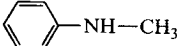
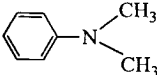
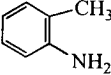
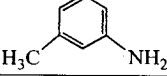



У ароматичних амінів зв'язок  $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{N}$  досить інертний, внаслідок  $\text{p}-\pi$ -супряження вільної пари  $\text{p}$ -електронів нітрогену з  $\pi$ -електронами ароматичного кільця. Завдяки цьому, суттєво зменшуються, у порівнянні з аліфатичними амінами, основні властивості ариламінів.

#### 4.13.4 Фізичні властивості

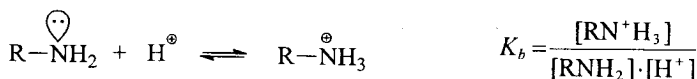
Аміни з довжиною вуглецевого ланцюга  $C_1-C_3$  (метиламін, ди- та триметиламін) – гази, при збільшенні вуглеводневого ланцюга – рідини, вищі аміни – тверді речовини. Збільшення молекулярної маси амінів супроводжується підвищенням температури кипіння та зменшенням розчинності у воді (табл. 4.32). Молекули амінів утворюють асоціати за рахунок водневого зв'язку, подібно до молекул води, але менш міцного завдяки меншій його полярності.

Таблиця 4.32 – Фізичні властивості амінів

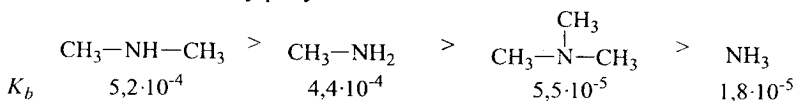
Назва	Формула	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$pK_a^{25}(\text{H}_2\text{O})$
Метиламін	$\text{CH}_3-\text{NH}_2$	-6,5	10,6
Диметиламін	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	7,4	10,8
Триметиламін	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	3,5	9,8
Етиламін	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$	16,6	10,6
Діетиламін	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	55,8	10,9
Триетиламін	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	89,5	10,8
Гексиламін	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	133,0	10,7
Етилендіамін	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	116,5	10,0 ( $pK_a^1$ )
Гексаметилендіамін	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	204,5	10,9 ( $pK_a^1$ )
Анілін		184,4	4,58
N-Метиланілін		196,3	4,85
N,N-Диметиланілін		192,5	5,06
o-Толуїдин		199,7	4,39
m-Толуїдин		203,2	4,69
p-Толуїдин		200,4	5,12

#### 4.13.5. Хімічні властивості

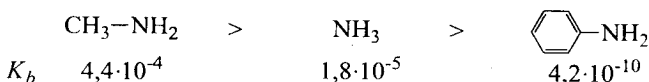
Основні властивості амінів зумовлені наявністю у атома нітрогену неподільної електронної пари, здатної протонуватись:



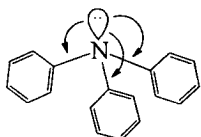
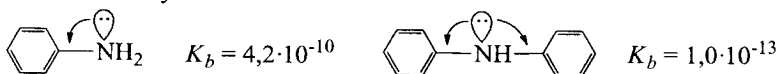
А ргіорі вважається, що збільшення основних властивостей алкіламінів пов'язане з +I-ефектом алкільних груп, що приводить до збільшення електронної густини на атомі нітрогену. У водних розчинах крім електронних ефектів враховують і сольватаційні ефекти розчинника. При цьому основність амінів змінюється у ряду:



Ароматичні аміни за основними властивостями слабкіші, ніж аміни жи- рного ряду або амоніак. Зниження основних властивостей зумовлено суп- раженням неподільної електронної пари нітрогену з  $\pi$ -електронною систе- мою ароматичного ядра. При цьому основні властивості змінюються у ряду:

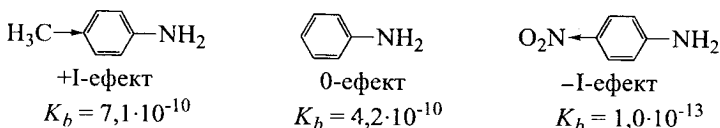


Заміщення атомів гідрогену в молекулі амоніаку на ароматичні радикали ще більше зменшує їх основність:



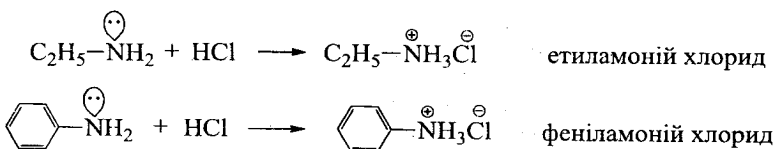
практично не має основних властиво- стей, взаємодіє лише з сильною кис- лотою  $\text{HClO}_4$ , утворюючи при цьому сіль  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{H}]\text{ClO}_4^-$

Вплив електродонорних та електроноакцепторних замісників в аромати- чному ядрі на основні властивості ариламінів зумовлений також їх елект- ронними ефектами:

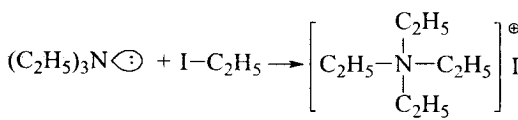


Електродонорні замісники (+I-ефект) збільшують основність, а електро- ноакцепторні (-I-ефект) зменшують основність ароматичних амінів.

З мінеральними кислотами аміни утворюють відповідні солі:



Третинні аміни з алкілгалогенідами взаємодіють за схемою:

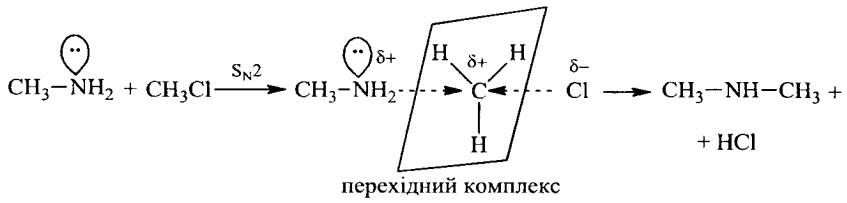


соли амонію можна розглядати як координаційні сполуки, у яких нітроген має координаційне число, яке дорівнює 4.

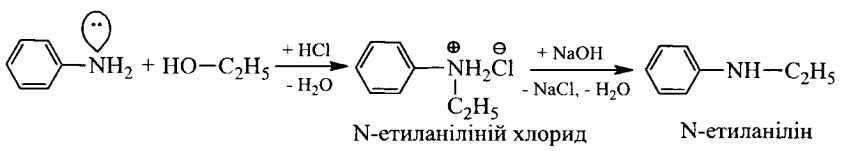
Наявність зовнішньосферного іодид-аніону легко підтверджується реакцією із лугами:



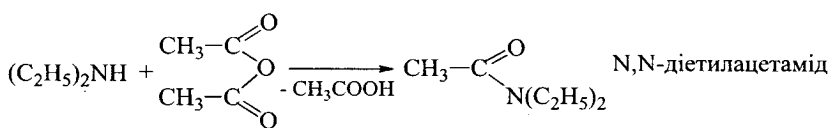
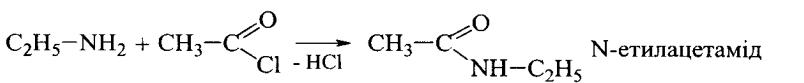
Алкилювання та ацилювання амінів – це реакції заміщення атома гідрогену, сполученого з нітрогеном, на алкільний (Alk) або ацильний (R-C(=O)-) радикали. Реакції алкилювання розглянуті у підрозділі «Методи добування». При цьому аміні являються активними нуклеофілами:



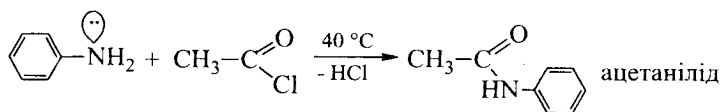
Ароматичні аміни алкилюють галогеналканами або аліфатичними спиртами (промисловий метод):



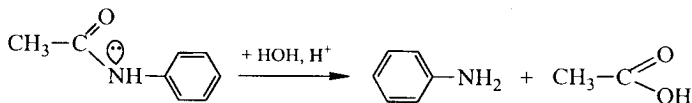
Первинні та вторинні алкіламіни легко ацилюються похідними карбонових кислот (ангідридами, хлорангідридами) з утворенням амідів кислот:



Ацилювання ариламінів, що значно менш основні, відбувається при взаємодії ангідридів або хлорангідридів кислот, а у випадку карбонових кислот потребує жорстких умов перебігу реакції:

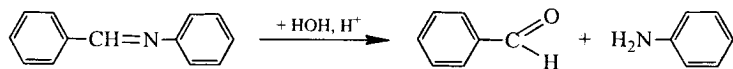
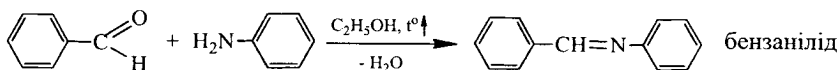


Аміди кислот легко гідролізуються (у кислому ( $\text{H}^+$ ) або лужному ( $\text{OH}^-$ ) середовищі) з відновленням аміногрупи:

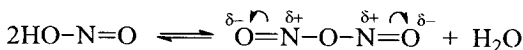


Такий підхід використовують в синтетичній практиці для захисту аміногрупи, або для зменшення її донорного впливу на ароматичне ядро.

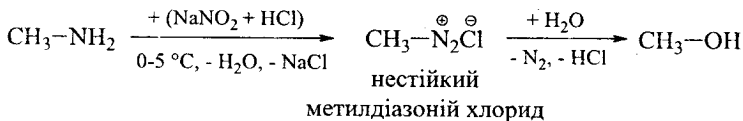
Реакцію ариламінів та ариальдегідів, що відбувається з утворенням основ Шифа (азометинів), теж можна використовувати для захисту аміногрупи:



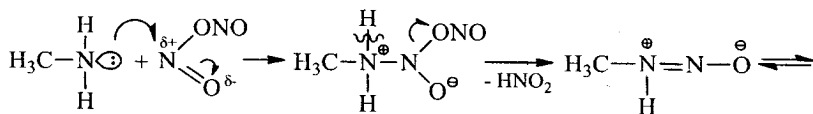
**Взаємодія з нітритною кислотою.** Реакція має важливе аналітичне значення, оскільки дозволяє розрізнити первинні, вторинні та третинні алкіламіни. Вважається, що реагентом в реакції є ангідрид нітритної кислоти  $\text{N}_2\text{O}_3$ , який існує у рівновазі:



Первинні алкіламіни взаємодіють із виділенням азоту  $\text{N}_2$  та утворенням, переважно, відповідних спиртів:

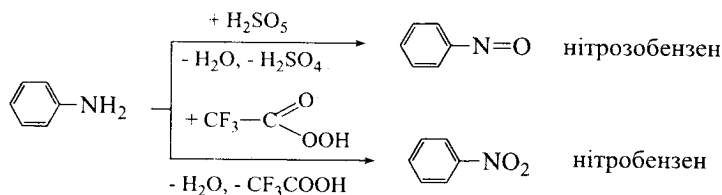


За механізмом це є реакцією електрофільного заміщення ( $\text{S}_\text{E}$ ):

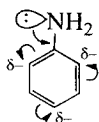








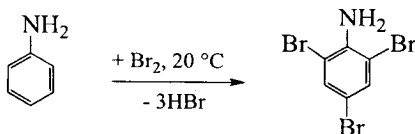
Реакції електрофільного заміщення у ядрі ароматичних амінів ( $S_E$ ) обумовлені сильним +М-ефектом аміногрупи.



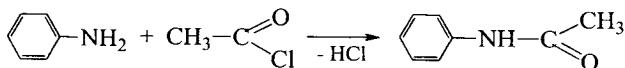
+М-ефект

Зниження електронної густини на атомі нітрогену, та підвищення її у о- та п-положеннях ароматичного ядра полегшує реакції електрофільного заміщення.

1. Реакції галогенування. При дії бромної води на анілін відбувається повне бромування з утворенням 2,4,6-триброманіліну:



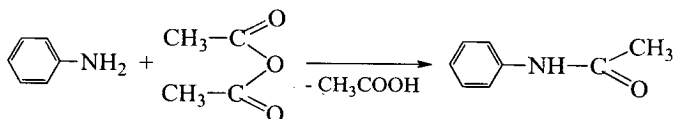
Аналогічно відбувається і йодування. При хлорванні потрібно враховувати здатність аміногрупи до окиснення. Тому спочатку проводять захист аміногрупи ацилюванням:



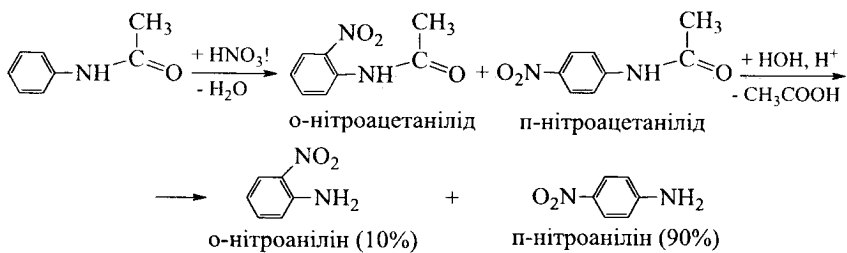
а потім хлорують з наступним гідролізом п-хлорацетаніліду:



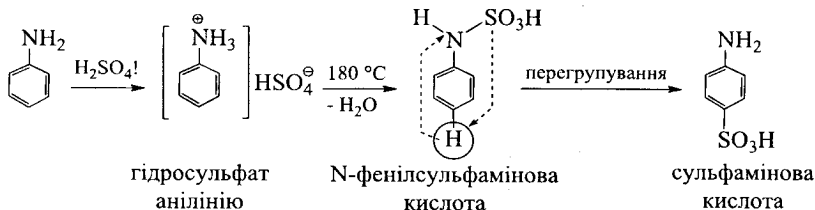
2. Реакція нітрування. Нітратна кислота є сильним окисником і для запобігання окиснення аміногрупи, як і при хлорванні, її захищають ацилюванням:



а потім нітрують ацетанілід з наступним його гідролізом:



3. Реакція сульфування. В промисловості сульфування аніліну проводять концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в жорстких умовах:

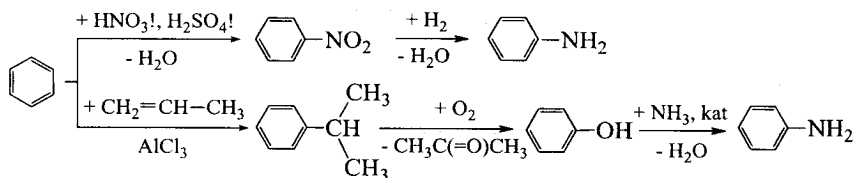


Реакція іде через утворення солі та N-фенілсульфамінової кислоти, остання перегрупується у сульфанілову кислоту, яка може існувати у вигляді біполярних іонів (цвітер-іонів):  $\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_3^+$ . Потрібно відзначити, що сульфанілова кислота є прекурсором для отримання багатьох антибактеріальних лікарських препаратів.

#### 4.13.8 Екологічні питання

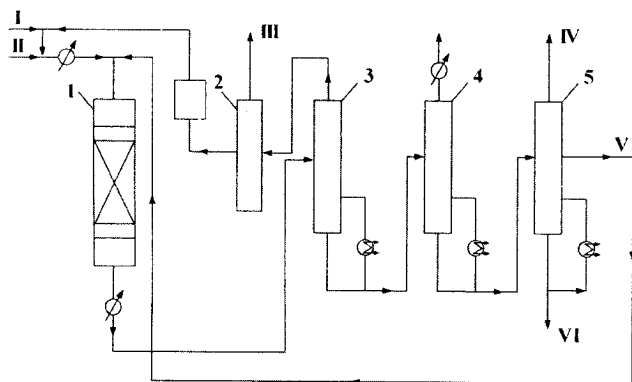
Екологічні питання утилізації відходів хімічних виробництв пов'язані, перш за все, з аніліном, який є основним продуктом анілінофарбової промисловості: добування фарб, азобарвників, синтезу індиго, медичних препаратів сульфамідної групи та деяких видів вибухівок.

Сучасні методи виробництва аніліну ґрунтуються на парофазному гідруванні нітробензену або алкілуванні бензену до кумолу і окисненні останнього до фенолу і ацетону та подальшим амонілізом фенолу до аніліну (США):



Процес амонілізу ведуть у присутності спеціального каталізатора; вихід аніліну – кількісний. Конверсія фенолу висока, тому анілін легко виділити

із реакційної маси. Відходи виробництва незначні, крім того, капітальні затрати на установку амонілізу значно менші, ніж на установку нітрування бензену. Технологічна схема процесу амонілізу фенолу наведена на рис. 4.14.

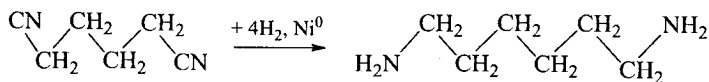


Устаткування: 1 – трубчастий реактор; 2 – сепаратор; 3 – відгонна колона; 4 – колона-осушувач; 5 – ректифікаційна колона. Матеріальні потоки: I – амоніак, II – фенол, III – абгази, IV – анілін, V – азеотроп анілін – фенол, VI – кубовий залишок.

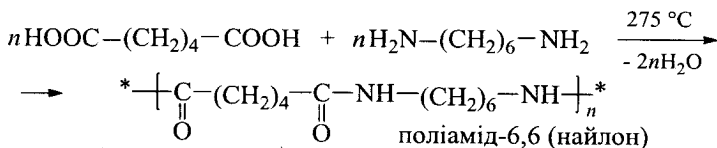
Рисунок 4.14 – Технологічна схема добування аніліну амонілізом фенолу

Суміш парів амоніаку I та фенолу II підігрівається в теплообміннику, надходить до трубчастого реактора 1 з нерухомим шаром каталізатора. Продукти амонілізу конденсують та відганяють з них непрореагувавший амоніак у колоні 3. В сепараторі 2 із амоніаку видаляють домішки водню та азоту III, стискають та повертають до реактора 1. В колоні 4 із аніліна-сирця видаляють воду і далі подають на ректифікацію до колони 5. Зверху колони відбирають товарний анілін IV, азеотропну суміш анілін – фенол I повертають до процесу, а кубовий залишок VI подають на спалювання.

Важливим промисловим представником діамінів є гексаметилендіамін, який добувають каталітичним гідруванням динітрилу адипінової кислоти:



Гексаметилендіамін використовують при виробництві поліамідних волокон:



## Питання для самоконтролю

1. Навести основні методи отримання аліфатичних та ароматичних амінів.
2. На основі будови аліфатичних та ароматичних амінів обґрунтувати їх основні властивості.
3. Хімічними реакціями підтвердити основні властивості аліфатичних та ароматичних амінів.
4. Обґрунтувати можливість реакції алкілування аліфатичних та ароматичних амінів галогеналканами. Навести приклади реакцій.
5. Обґрунтувати можливість реакцій ацилування аліфатичних амінів хлорангідридами кислот. Навести приклади реакцій.
6. Обґрунтувати можливість реакцій ацилування ароматичних амінів ангідридом оцтової кислоти. Навести приклади реакцій.
7. Навести реакції взаємодії ароматичних альдегідів і амінів з утворенням основ Шиффа.
8. Навести реакції первинних, вторинних та третинних аріламінів з нітритною кислотою при охолодженні (0–5 °С). Де використовується дана реакція?
9. Навести реакції повного бромовання та реакцію отримання п-хлораніліну з використанням вихідного аналіну.
10. Обґрунтувати екологічні питання отримання та використання аліфатичних, ароматичних амінів та їх похідних в промисловості.

## Література до теми лекції

### Самостійна робота

1. Збірник рейтингових завдань з органічної хімії / під ред. А. П. Ранського. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2007. – С. 128–135.

### Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. 481–496.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. 429–437, 662–671.
3. Черных В. П. Лекции по органической химии / В. П. Черных – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. 175–190.

### Додаткова література

1. Грандберг И. И. Органическая химия / И. И. Грандберг. – М. : Высшая школа, 1987. – С. 251–258.
2. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М. : Мир, 1974. – С. 684–724.
3. Штеменко Н. І. Органічна хімія та основи статичної біохімії / Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. – Дніпропетровськ : Видавництво ДНУ, 2003. – С. 357–365.
4. Охрана окружающей среды в нефтехимической и химической промышленности / Е. Н. Мокрый, Х. З. Котович, В. В. Гуменецкий, О. И. Гринив ; под ред. Е. Н. Мокрого. – Львов : ЛГУ, 1989. – С. 114–120.

## 4.14 Ароматичні діазо- та азосполуки

Органічні сполуки загальної формули  $\text{ArN}_2\text{X}$ , де  $\text{X}^-$  – кислотний залишок, належать до *діазосполук*.

Органічні сполуки загальної формули  $\text{Ar-N=N-Ar}$  називаються *азосполуками*.

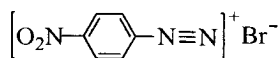
### 4.14.1 Класифікація. Номенклатура

Залежно від природи аніону  $\text{X}$  розрізняють такі діазосполуки:

– *солі діазонію*  $[\text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\text{N}] \text{X}^-$  – сполуки з іонним зв'язком – утворюються, якщо  $\text{X}$  є залишком сильної мінеральної кислоти:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  тощо:



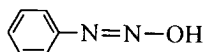
фенілдіазоній гідросульфат



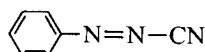
п-нітрофенілдіазоній бромід

Назва за номенклатурою IUPAC: *вуглеводень* + закінчення *діазоній* + *аніон*.

– *істинні діазосполуки*  $\text{Ar-N=N-X}$  – сполуки з ковалентним зв'язком – утворюються, якщо  $\text{X}$  є залишком слабкої кислоти:  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{HS}^-$  або іоном  $\text{OH}^-$ :



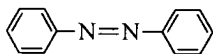
фенілдіазогідроксид



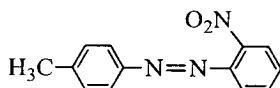
фенілдіазоціанід

Назва за номенклатурою IUPAC: *вуглеводень* + закінчення *діазо* + *аніон*.

Приклади деяких азосполук:



азобензен

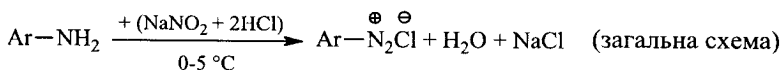


2-нітро-4'-метилазобензен

Потрібно зазначити, що існують діазосполуки аліфатичного ряду, наприклад,  $\text{H}_2\text{C}=\text{N}^+=\text{N}^-$  – діазометан, але діазоалкани нестійкі, в зв'язку з чим розглянемо лише найбільш важливі ароматичні похідні діазо- та азосполук.

### 4.14.2 Методи добування

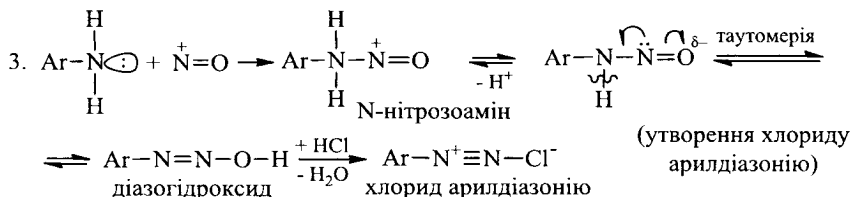
Солі діазонію добувають реакцією діазотування (П. Гріс, 1858 р.) за механізмом електрофільного заміщення ( $\text{S}_\text{E}$ ):



Механізм реакції діазотування:

1.  $\text{NaNO}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{HNO}_2$  (утворення нітритної кислоти)
2.  $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{NO}_2^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \overset{+}{\text{N}}=\text{O}$  (утворення нітрозоній-катиона)

утворення електрофільної частинки полягає в протонуванні нітритної кислоти та її дисоціації до води та нітрозоній-катиона.



Реакція діазотування є реакцією 3-го порядку:  $v = k \cdot [\text{ArNH}_2] \cdot [\text{HNO}_2] \cdot [\text{H}^+]$ .

Деякі особливості проведення реакції:

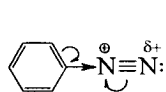
- нітритна кислота  $\text{HNO}_2$  та солі діазонію  $\text{ArN}_2\text{Cl}$  нестійкі і розкладаються уже за кімнатної температури, тому реакцію потрібно проводити при охолодженні до  $0-5^\circ\text{C}$ ;

- механізм реакції, відповідно до результатів кінетичних досліджень Інгольда, іонний, тому чим більшою є нуклеофільність атома нітрогену, тим більшою є швидкість реакції;

- в реакції потрібно використовувати 2,5- – 3,0-мольний надлишок хлоридної кислоти  $\text{HCl}$ : 1 моль йде на утворення нітритної кислоти, ще 1 моль – на утворення солі діазонію, а надлишок – 0,5–1,0 моля – для створення кислого середовища.

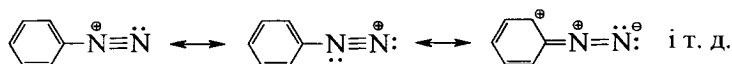
Інші азосполуки добувають на основі солей діазонію.

#### 4.14.3 Будава діазосполук

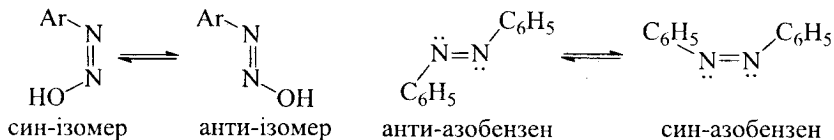


Супряжений діазокатіон включає взаємодію  $\pi$ -електронної густини ароматичного ядра та потрійного зв'язка діазогрупи. Внаслідок електронних ефектів виникає позитивний заряд на кінцевому атомі нітрогену, який може збільшуватись при наявності електронодонорних груп у бензольному ядрі.

Будову лінійного діазокатіона можна навести набором резонансних структур (атоми нітрогену  $-\overset{\delta+}{\text{N}}\equiv\overset{\delta-}{\text{N}}$  зв'язку мають  $sp$ -гібридизацію):



Діазо- та азосполуки існують у двох геометричних ізомерних формах: син- (цис) та анти- (транс), (атоми нітрогену  $-\text{N}=\text{N}-$  зв'язку мають  $sp^2$ -гібридизацію):



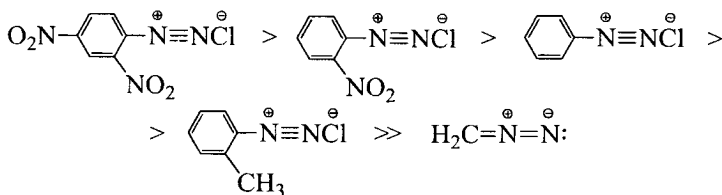
Азосполуки, залежно від рН середовища, можуть існувати у різних кислотно-основних формах:



При дії лугу на солі діазонію можна добути арилдіазотати натрію, які при підкислюванні знову переходять у солі діазонію. Проміжною (амфотерною) формою є арилдіазогідроксиди.

#### 4.14.4 Фізичні властивості

Арилдіазонієві солі – кристалічні речовини, що мають схильність до детонації при нагріванні, терті або удари; особлива обережність потрібна при роботі з нітратами та перхлоратами. Стійкість солей діазонію зменшується у ряду:



#### 4.13.5 Хімічні властивості

Висока реакційна здатність солей діазонію зумовлена наявністю діазокатіону, у якому один атом нітрогену має неподільну електронну пару, а інший – позитивний заряд. Розподіл електронної густини у діазокатіоні подано резонансними структурами, що наведені у підпункті «Будова діазосполуки».

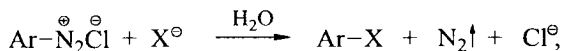
Всі реакції солей діазонію поділяють на дві групи:

- із виділенням азоту;
- без виділення азоту.



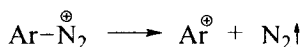
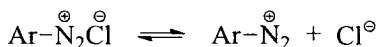
*Реакції із виділенням азоту.* Реакції цього типу являють собою заміщення діазогрупи у ядрі на інші атоми та групи та виділення  $N_2$ . Залежно від умов реакції та природи реагентів таке заміщення може бути нуклеофільним ( $S_N^1$ ) або радикальним ( $S_R$ ).

1. *Нуклеофільне заміщення* можна подати такою схемою:

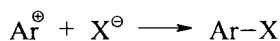


де  $X^{\ominus} = F, OR, I, SH, SR, OH$  тощо.

Механізм реакції ( $S_N^1$ ):



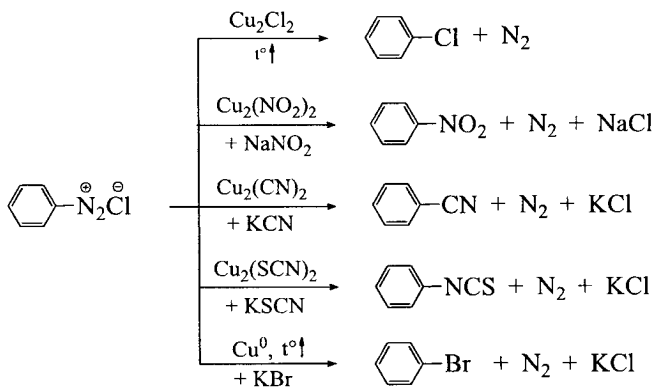
повільна, лімітувальна стадія



швидка стадія

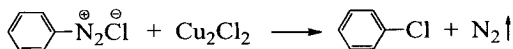
Реакція нуклеофільного заміщення є реакцією 1-го порядку:  $v = k \cdot [ArN_2^+Cl^-]$ .

2. *Радикальне заміщення* – це, перш за все, реакції Гаттермана-Зандмейєра, що відбуваються у присутності металічної міді, або солей купруму(I), як каталізаторів, за схемою:

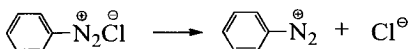


При цьому діазогрупа заміщується на аніон, солі якого беруть участь у хімічній взаємодії.

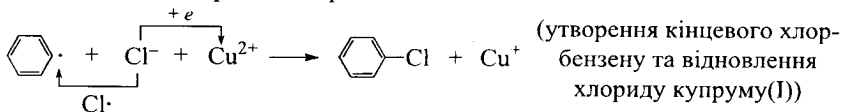
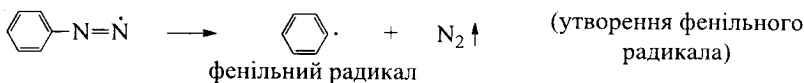
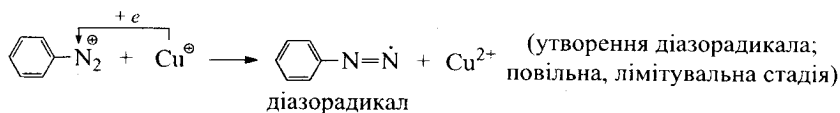
Загальна схема реакції:



Механізм реакції ( $S_R$ ):

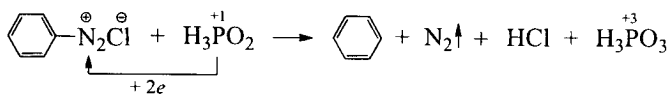


(утворення діазокатіона)

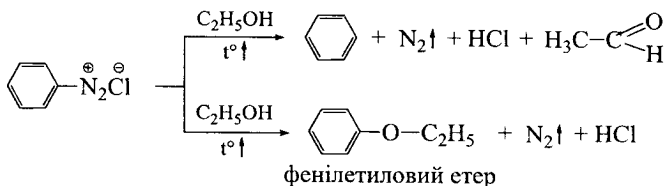
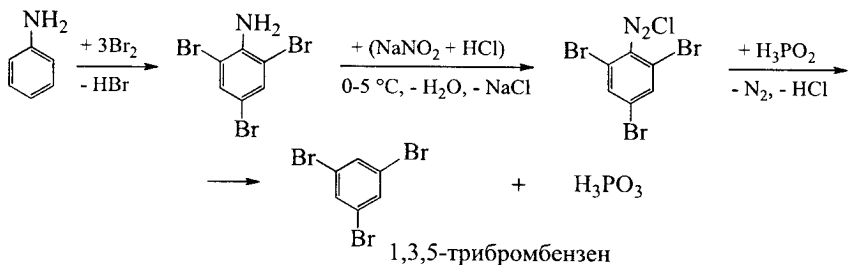


Це реакція 2-го порядку:  $v = k[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}][\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$ .

3. Деякі інші реакції заміщення пов'язані із взаємодією солей діазонію та відновлювальних агентів (гіпофосфатної кислоти  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , спиртів, формальдегіду тощо):

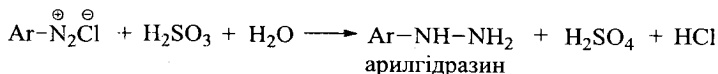


Цю реакцію часто використовують в органічному синтезі для добування тих похідних бензену, які не вдається отримати іншими методами:



Реакції без виділення азоту.

1. Відновлення до арилгідазинів відбувається при дії таких відновників як  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Sn}^0 + \text{HCl}$ ,  $\text{Zn}^0 + \text{CH}_3\text{COOH}$ :






– через незначну термодинамічну стійкість солей арилдіазонію реакцію, зазвичай, проводять при температурі 0–5 °С. При добуванні більш стійких солей діазонію реакцію можна проводити за кімнатної температури;

– якщо у п-положенні азоскладової знаходиться замісник, то реакція азосполучення відбувається у незаміщене о-положення.

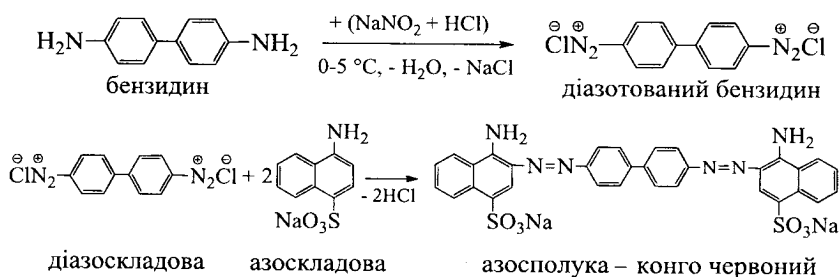
#### 4.14.6 Азосполуки як барвники

Азосполуки мають довгий ланцюг супряження, що зумовлює їх забарвлення та практичне використання як барвників. Їх молекули містять:

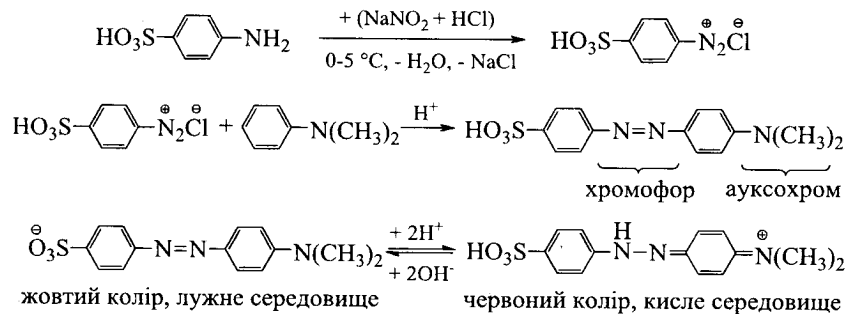
– *хромофорні групи*  $-\text{N}=\text{N}-$ ; ;  $-\text{N}=\text{O}$ ;  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-$ ;  $\text{>C}=\text{O}$ , які беруть участь у процесі забарвлення;

– *ауксохромні групи*  $-\text{OH}$ ;  $-\text{COOH}$ ;  $-\text{NH}_2$ ;  $-\text{SO}_3\text{H}$ ;  $-\text{NHR}$ , що поглиблюють забарвлення.

Приклад: *конго червоний*:



Добре знайомий аналітичний індикатор метиловий оранжевий, що змінює своє забарвлення під впливом рН середовища, також є азобарвником:



Такі сполуки широко використовують як кислотно-основні індикатори у аналітичній практиці.

#### 4.14.7 Екологічні питання

Екологічні питання цієї групи органічних сполук пов'язані із виробництвом та використанням азобарвників, які завдяки широкому асортименту вихідних сполук (фенолів, нафтолів, ароматичних амінів та деяких інших органічних сполук), простоті синтезу, значним виходам та поміркованій вартості знайшли широке промислове використання (> 50% від загальної кількості промислових барвників складають азобарвники). Ними фарбують всі типи волокон, пластмаси, синтетичну та натуральну шкіру, папір, хутро тощо.

Азобарвники – тверді речовини, що розчинні у воді лише за наявності у складі молекул груп  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$  та  $\text{R}_4\text{N}^+$ . Азобарвники (особливо без групи  $\text{SO}_3\text{H}$  та з групою  $\text{NO}_2$ ) є горючими речовинами, пилоповітряні суміші яких вибухонебезпечні.

У зв'язку з цим екологічні питання стосуються як самого виробництва барвників (реакції азосполучення), так і виробництва вихідних сполук: фенолів, нафтолів, ароматичних амінів, тощо. Технологічна схема найбільш екологічних методів добування фенолу та аніліну амонілізом фенолу наведена у підпункті 4.13.8.

#### Питання для самоконтролю

1. Навести реакцію утворення солей арилдіазонію за П. Грісом та механізм цієї реакції.
2. Проаналізувати та відзначити особливості реакції утворення солей діазонію. Навести приклад реакції.
3. Розглянути будову діазосполук та їх кислотно-основні перетворення.
4. Хімічні властивості солей діазонію. Реакції нуклеофільного заміщення, що супроводжуються виділенням азоту. Навести приклади.
5. Особливості та приклади реакції Гаттермана-Зандмейєра.
6. Навести механізм реакції Гаттермана-Зандмейєра ( $\text{S}_\text{R}$ ).
7. З використанням солей арилдіазонію отримати в три стадії 1,3,5-трибромбензен.
8. Із арилдіазоній хлориду отримати діазопохідні з ковалентними зв'язками. Навести рівняння реакцій.
9. Навести реакції та механізм азосполучення для вихідних фенолдіазоній хлориду та фенолу в лужному середовищі.
10. Екологічні питання та практичне використання азобарвників.

#### Література до теми лекції

##### Самостійна робота

1. Збірник рейтингових завдань з органічної хімії / під ред. А. П. Ранського. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2007. – С. 136–141.

### Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. 518–526.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. 672–683.
3. Черных В. П. Лекции по органической химии / В. П. Черных – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. 191–200.

### Додаткова література

1. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М. : Мир, 1974. – С. 735–748.
2. Штеменко Н. І. Органічна хімія та основи статичної біохімії / Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. – Дніпропетровськ : Видавництво ДНУ, 2003. – С. 393–405.
3. Охрана окружающей среды в нефтехимической и химической промышленности / Е. Н. Мокрый, Х. З. Котович, В. В. Гуменецкий, О. И. Гринив ; под ред. Е. Н. Мокрого. – Львов : ЛГУ, 1989. – С. 142–147.

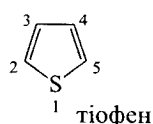
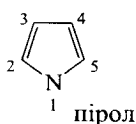
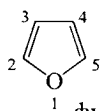
## 4.15 Гетероароматичні сполуки

Циклічні ароматичні органічні сполуки, до складу яких крім атомів карбону входять гетероатоми, називаються *гетероароматичними сполуками*.

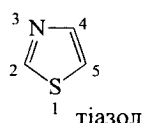
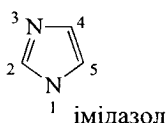
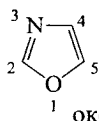
### 4.15.1 Класифікація. Номенклатура

Найважливішими гетероароматичними сполуками є гетероцикли, до складу яких входять гетероатоми – O, N, S. Легкість утворення циклів з такими гетероатомами пояснюється тим, що валентні кути між зв'язками у цих атомів мало відрізняються від валентних кутів атома карбону в  $sp^3$ - ( $\sim 109^\circ$ ),  $sp^2$ - ( $120^\circ$ ) гібридному стані. Заміна їх на атоми O, N, S замість  $-CH_2-$  або  $-CH=$  фрагментів в циклі мало позначається на напруженості циклу та загальній геометрії молекули. Найбільш поширені гетероциклічні сполуки:

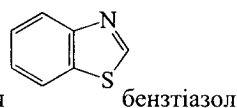
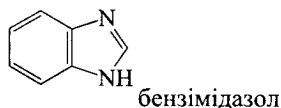
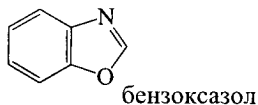
- пентагетероцикли з одним гетероатомом:



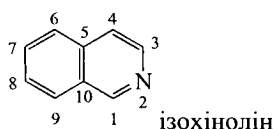
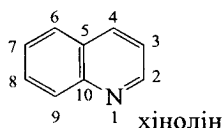
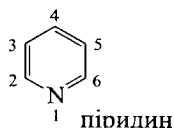
- пентагетероцикли з двома гетероатомами:



- конденсовані гетероцикли з двома гетероатомами:



- гексагетероцикли та конденсовані гетероцикли:



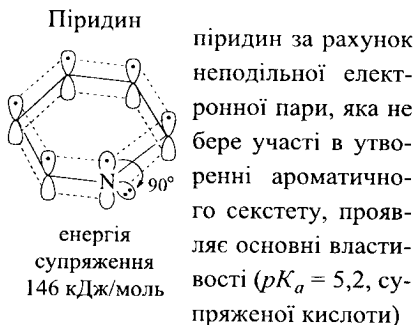
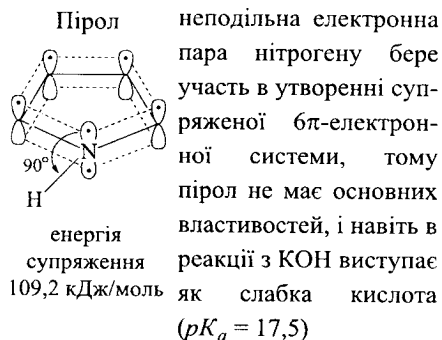
### 4.15.2 Будова гетероароматичних сполук

Щоб гетероциклічна сполука відповідала критеріям ароматичності, її молекула має бути:

- циклічною;
- плоскою;

- мати замкнений ланцюг супряження р-електронів;
- відповідати правилу Хюккеля:  $N = 4n + 2$ .

Розглянемо ці положення на прикладі піролу та піридину:



На основі значення енергії супряження, можна констатувати, що піридин є більш ароматичною сполукою, ніж пірол.

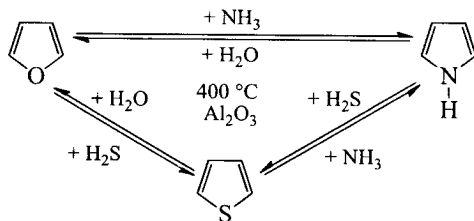
Енергія супряження залежить від природи гетероатома: чим легше він віддає електрони в супряжену систему, тим вищою є енергія супряження:

Гетероцикл	фуран (O)	пірол (N)	тіофен (S)
$E_{\text{супр.}}$ , кДж/моль	92,4	109,2	130,2

### 4.15.3 Методи добування

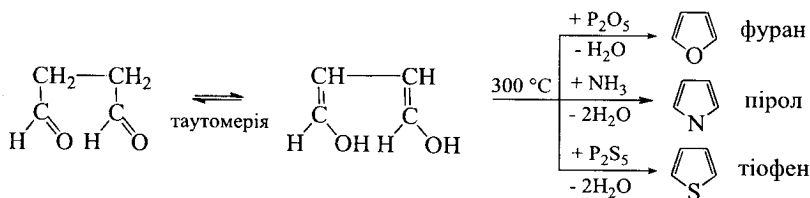
Добування пентагетероциклів з одним гетероатомом

1. Взаємні перетворення (Ю. К. Юр'єв, 1936 р.):



*особливості:* найлегше перетворюється фуран, найважче – тіофен, що пояснюється різним ступенем ароматичності цих гетероциклічних сполук.

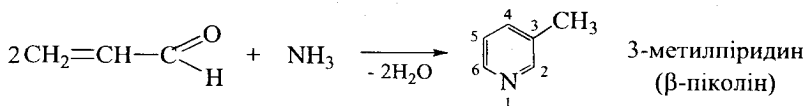
2. Циклізація 1,4-дикарбонільних сполук:



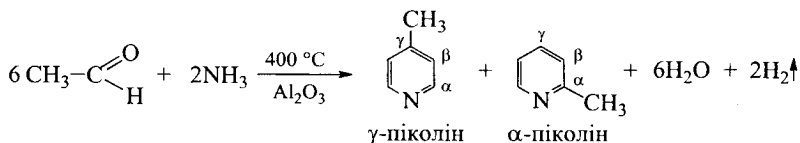


## Добування піридину та його гомологів

1. Циклізація ненасичених альдегідів і амоніаку (А. Байер, 1870 р.):



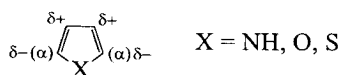
2. Реакція О. Чічібабіна, 1937 р. В реакції використовують насичені альдегіди, або їх суміші:



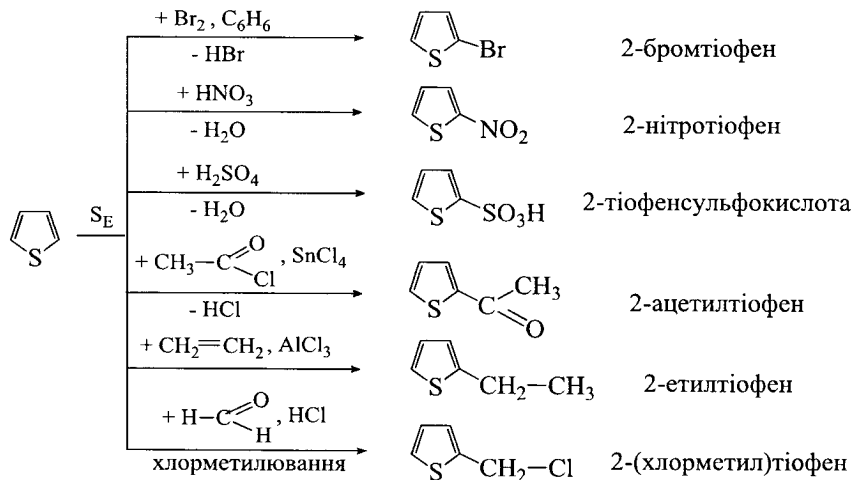
### 4.15.4 Хімічні властивості

Хімічні властивості *пентагетероциклічних сполук*

Для всіх пентагетероциклічних сполук з одним гетероатомом характерним є надлишок електронної густини в  $\alpha$ -положенні відносно гетероатома:

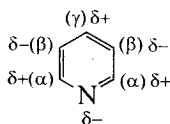


Тому такі сполуки вступають в реакції електрофільного заміщення. Розглянемо ці реакції на прикладі тіофену, який найбільше подібний до бензену:



### Хімічні властивості піридину

Піридин – полярна сполука ( $\mu = 2,20$ ) з таким розподілом електронної густини у ядрі:

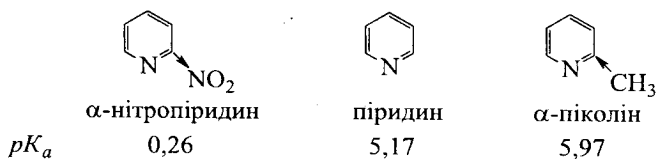


Розподіл електронної густини дає змогу зробити такі висновки:

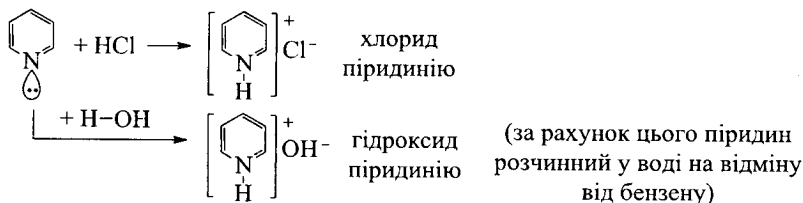
– для піридину характерні реакції електрофільного заміщення ( $S_E$ ) в  $\beta$ -положення ядра;

– для піридину характерні реакції нуклеофільного ( $S_N$ ) заміщення в  $\alpha$ - та  $\gamma$ -положення ядра (за цими властивостями піридин нагадує нітробензен).

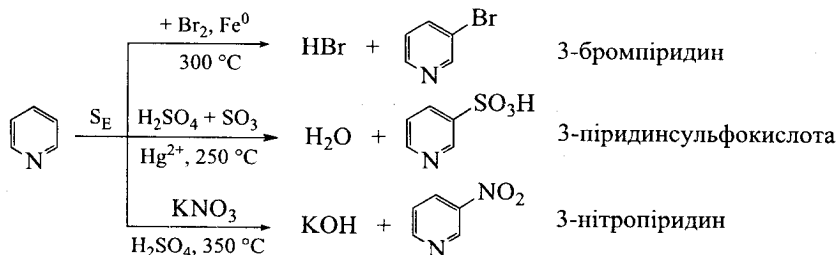
*Основні властивості.* Електронодонорні замісники підвищують основність піридину, а електроноакцепторні – зменшують:



З кислотами та електрофілами піридин вступає в реакції за гетероатомом:

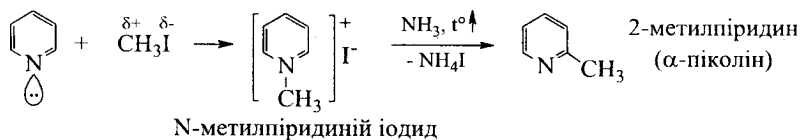


*Реакції електрофільного заміщення ( $S_E$ ).* Реакція електрофільного заміщення в  $\beta$ -положення відбувається лише в жорстких умовах, завдяки негативному впливу ( $-I$ ,  $-M$  ефекту) нітрогену:

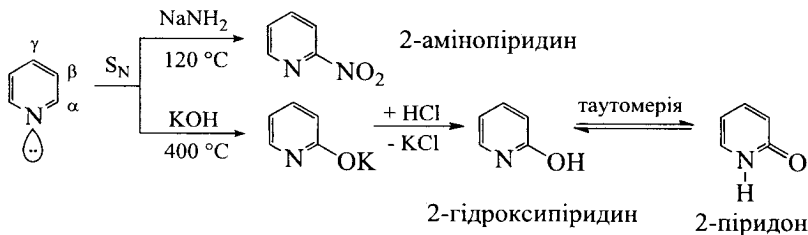


Реакція з електрофілами за атомом нітрогену ( $N$ -алкілювання) відбувається в досить м'яких умовах, а при нагріванні ці сполуки перетворюються у

2- або 4-похідні піридину:



Реакція нуклеофільного заміщення ( $S_N$ ). Реакція відбувається в  $\alpha$ - та  $\gamma$ -положення гетероароматичного ядра. Розглянемо реакцію амінування ( $-\text{NH}_2$ ) та гідроксилування ( $-\text{OH}$ ) за О. Чічібаїним (1914 р.):



#### 4.15.5 Екологічні питання

Екологічні питання цієї групи органічних сполук пов'язані із виробництвом та їх використанням як синтетичних аналогів вітамінів, хлорофіла, гемоглобіна, нуклеїнових кислот, пігментів, алкалоїдів та інших біологічно активних речовин. Так, більша половина лікарських препаратів як рослинного, так і синтетичного походження мають у своєму складі гетероциклічні фрагменти.

#### Питання для самоконтролю

1. Навести формули найбільш поширених гетероароматичних сполук. Чим обумовлена легкість утворення циклів з такими гетероатомами?
2. Навести загальну класифікацію найбільш поширених гетероароматичних сполук.
3. Критерії ароматичності гетероциклічних сполук. Навести приклади.
4. Загальні методи добування пентагетероциклів на прикладі реакції Ю. Юр'єва.
5. Добування гетероароматичних сполук реакцією циклізації 1,4-дикарбонових кислот.
6. Навести реакцію отримання  $\alpha, \gamma$ -піколінів за О. Чічібаїним.
7. Навести реакції електрофільного заміщення ( $S_E$ ) в пентагетероциклічних сполуках.
8. Навести реакції електрофільного заміщення ( $S_E$ ) в піридиновому циклі.

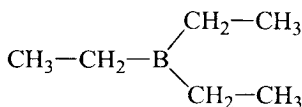
## 4.16 Металоорганічні сполуки

Металоорганічними сполуками називають молекули, до складу яких входить фрагмент С–М, в якому атом карбону безпосередньо сполучений із атомом металу.

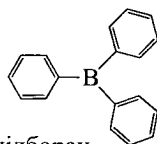
### 4.16.1 Класифікація. Номенклатура

Металоорганічні сполуки є поширеним та важливим класом сполук, який входить до загальної групи елементоорганічних сполук, що охоплює:

– борорганічні сполуки (зв'язок С–В), наприклад:

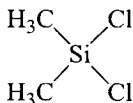


триетилборан

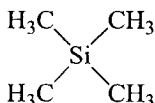


трифенілборан

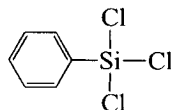
– силіційорганічні сполуки (зв'язок С–Si), наприклад:



диметилдихлорсилан



тетраметилсилан

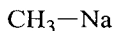


фенілтрихлорсилан

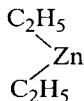
– фосфорорганічні сполуки (зв'язок С–Р) та інші.

Враховуючи важливість металоорганічних сполук для органічного синтезу (насамперед реактивів Грин'єра – магнійорганічних сполук  $\text{RMgX}$ , де X – галоген), розглянемо лише металоорганічні сполуки із зв'язком С–М. Металоорганічні сполуки за характером хімічного зв'язку С–М можна поділити на:

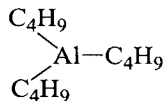
– іонні сполуки, які містять лужні та лужноземельні метали (М – Li, Na, K, Ca, Ba та активні метали Mg, Zn, Al):



метилнатрій

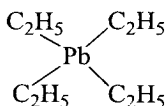


діетилцинк

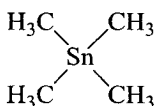


трибутилалюміній

– сполуки із  $\sigma$ -зв'язком С–М (де М – переважно неперехідні та деякі перехідні d- та f-елементи з різницею значень електронегативності елементів  $< 1,7$ ), наприклад:



тетраетилплюмбум



тетраметилстанум

– металоорганічні  $\pi$ -комплекси (переважно перехідних d- та f-металів),  
наприклад:



фероцен

«сандвічеві» похідні типу фероцену відомі для V, Cr, Co, Ni, Ru, Os та низки інших металів

– електронodefіцитні сполуки з містковими двоелектронними багаточентровими зв'язками M–C–M (Li, Mg, Be, Al).

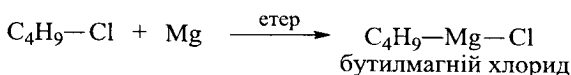
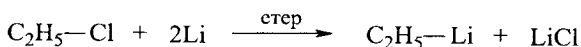
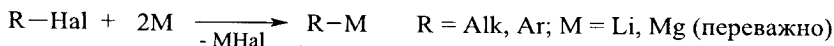
Назва за номенклатурою IUPAC: *вуглеводневий радикал + метал*.

#### 4.16.2 Методи добування

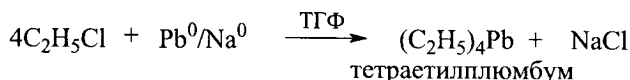
Універсальних методів добування всіх металоорганічних сполук не існує, але можна навести ключові методи, які використовуються для синтезу більшості з них:

- утворення зв'язку C–M за його відсутності у вихідних сполуках;
- утворення одних металоорганічних сполук за допомогою інших.

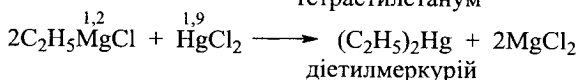
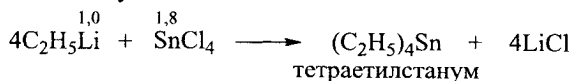
1. *Взаємодією галогенпохідних вуглеводнів з металами* добувають майже всі металоорганічні сполуки. Загальна схема перетворення:



Продукти реакцій – *реактиви Грін'яра* (1900 р.) – мають важливе значення в синтетичній практиці. У деяких випадках для підвищення активності реагентів замість діетилового етеру використовують тетрагідрофуран (ТГФ) або сплави металів:

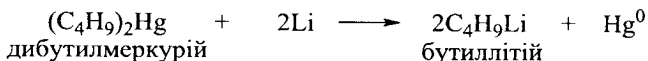


2. *Взаємодія літій- і магнійорганічних сполук із солями металів*. Цим методом добувають практично всі металоорганічні сполуки, за винятком сполук з лужними та лужноземельними металами:

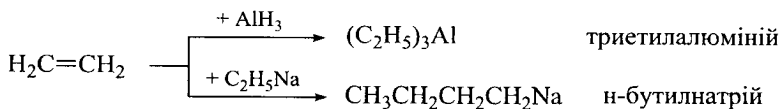


Особливістю є те, що органічний радикал від менш електронегативного атома металу переходить до більш електронегативного (в структурах наведена електронегативність елементів за шкалою Полінга).

3. *Взаємодією металоорганічних сполук ртуті з більш активними металами* добувають металоорганічні сполуки (Li, Mg), які мають високу реакційну здатність (реакція Шоригіна). Так, використовуючи етил-, бутіл- або амілмеркурій можна добути літійорганічні сполуки:



4. *Присаднанням гідридів металів, металоорганічних сполук до алкенів або алкінів* добувають металоорганічні сполуки:



#### 4.16.3 Фізичні властивості

Фізичні властивості металоорганічних сполук визначаються природою хімічного зв'язку С–М:

– у випадку іонного зв'язку сполуки мають високі температури плавлення, низьку леткість, погану розчинність в неполярних розчинниках;

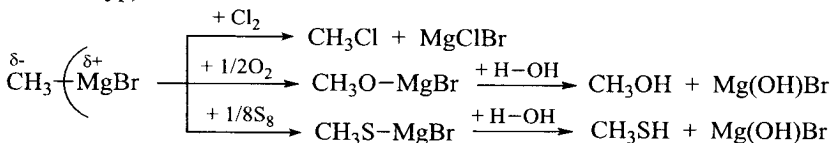
– сполуки, що містять метали Hg, Sn, Pb мають властивості органічних сполук – високу леткість, низькі температури плавлення, добру розчинність в органічних неполярних розчинниках.

#### 4.16.4 Хімічні властивості

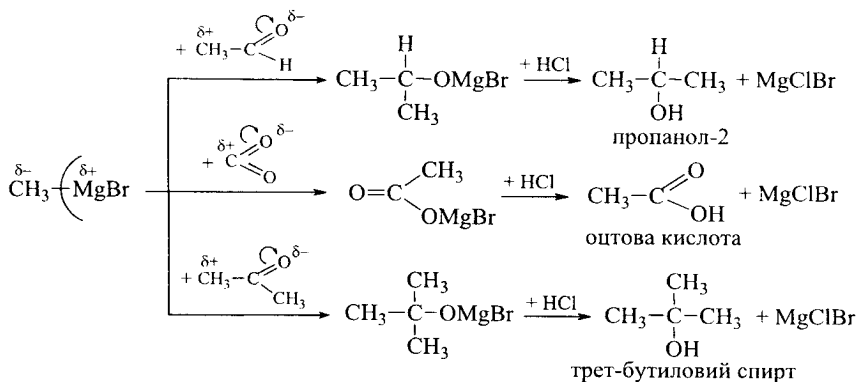
Хімічні властивості визначаються полярністю зв'язку М–С. При цьому М – електрофільний центр, а С – нуклеофільний центр, не зважаючи на досить складний  $\sigma$ -донорний та  $\pi$ -дативний характер взаємодії, що має місце при утворенні хімічного зв'язку М–С.

Хімічні реакції металоорганічних сполук розглянемо на перетвореннях реактивів Грін'єра.

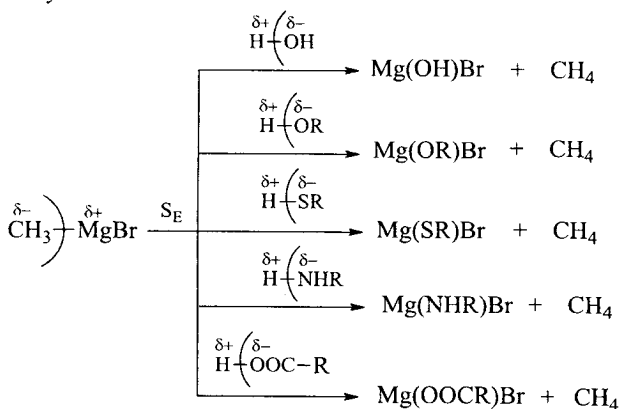
1. *Магнійорганічні сполуки надзвичайно реакційноздатні*, тому вони вступають в хімічну взаємодію з простими сполуками (кисень, хлор, сірка, селен, телур):



2. Приєднання до полярних кратних зв'язків можна подати такою схемою:



3. Взаємодія реактивів Грін'єра із сполуками, що мають рухливий атом гідрогену:



Деякі особливості проведення реакції:

– сильнополярний зв'язок С–Mg дисоціює і при взаємодії метильного карбаніону з «кислим» атомом гідрогену кількісно утворюється метан:  $\text{CH}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4$ . Реакцію використовують для кількісного визначення активного гідрогену (Л. Чугасв – Ф. Церевітинов, 1907 р.);

– миттєвий гідроліз реактивів Грін'єра у першій реакції підкреслює тезу про необхідність синтезу таких сполук в абсолютно безводному середовищі.

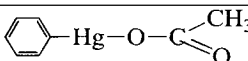
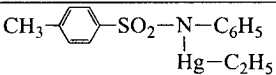
#### 4.16.5 Екологічні питання

Екологічні питання металоорганічних сполук стосуються, перш за все, технологічних питань їх промислового виробництва, яке є дуже недоско-

налим, та їх використанням у хімії та хімічній технології як пестицидних препаратів, стабілізувальних добавок до пластичних мас, каталізаторів багатьох органічних реакцій, технічних добавок до мастил, палив для двигунів внутрішнього згорання та ракетних двигунів. При цьому потрібно підкреслити, що металоорганічні сполуки важких металів (Pb(II, IV), Sn(II, IV), Cd(II), Hg(II)) стійкі до дії води, кисню повітря та надзвичайно токсичні.

В таблицях 4.33 і 4.34 наведені дози препаратів, які викликають загибель 50 % піддослідних тварин, відповідно, ртутній- та стануморганічних пестицидних препаратів, що використовувались в сільському господарстві як інсектициди та фунгіциди. На сьогодні використання таких препаратів заборонено на державному рівні в зв'язку з їх надзвичайною токсичністю.

Таблиця 4.33 – Характеристика токсичної дії деяких ртутіорганічних пестицидних препаратів

Формула	Хімічна назва; назва препарату	ЛД <sub>50</sub> щури, мг/кг
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{HgCl}$	Етилмеркурохлорид; гранозан	30–50
	Фенілмеркурацетат; церезол	17–60
	Фенілмеркур-п-толуолсульфанілід; церезан-М	50–70
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$	2-Метоксіетилмеркурохлорид; церезан-універсаль	50
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{HgOSiO}_2\text{H}$	2-Метоксіетилмеркуросилікат; церезан-універсаль трокенбайце	75

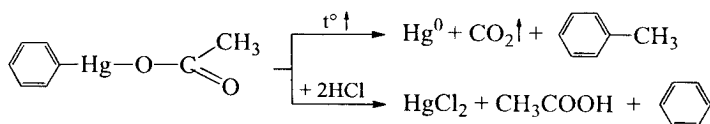
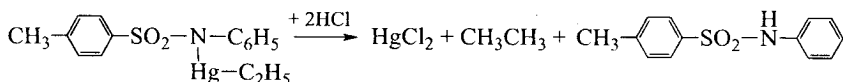
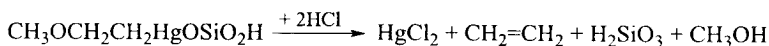
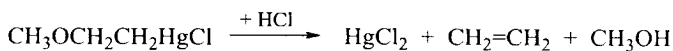
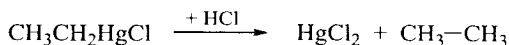
Середні значення ГДК для цього класу сполук такі: робочої зони – 0,0005 мг/м<sup>3</sup>; атмосферного повітря – 0,0001÷0,0003 мг/м<sup>3</sup>; водойми – 0,0001 мг/м<sup>3</sup>. Наведені значення повністю збігаються за концентраціями з токсичними характеристиками іприту, як бойової отруйної речовини, при його експозиції протягом 10–25 хв. Характер токсичної дії ртутіорганічних сполук збігається із дією іприту: подразнення слизових оболонок; при контакті із шкірою – болючі опіки, що нагадують термічні; гостре шлункове отруєння.

Потрібно відзначити, що ртутіорганічні сполуки характеризуються кумулятивною дією – здатні накопичуватись в організмі людини і з нього практично не виводиться. Тому є доцільним вважати незнешкоджені високотоксичні пестицидні препарати бойовими отруйними речовинами уповільненої дії.

Спеціальних досліджень з знешкодження ртутіорганічних пестицидних препаратів практично не проводилось. Відомо, що ці препарати стійкі в нейтральному і лужному середовищі. На основі деяких посилань



довідкової літератури для сполук, наведених у табл. 4.33, можна подати найбільш вірогідні схеми хімічних перетворень:

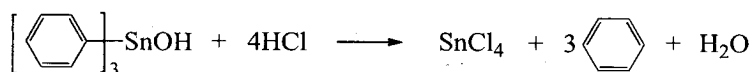


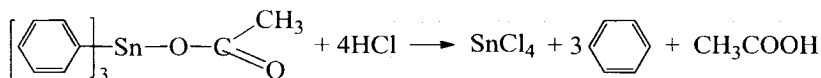
Таблиця 4.34 – Характеристика токсичної дії деяких стануморганічних пестицидних препаратів

Формула	Хімічна назва; назва препарату	LD <sub>50</sub> щури, мг/кг
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}]_2\text{O}$	Біс(трибутилстанум)оксид; ТБТО	194
$[\text{C}_6\text{H}_5]_3\text{SnOH}$	Трифенілстанумгідроксид; ду-гер	108
$[\text{C}_6\text{H}_5]_3\text{Sn}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	Трифенілстанумацетат; брестан	125
$[\text{C}_6\text{H}_{11}]_3\text{SnOH}$	Трициклогексилстанумгідроксид; пліктран	235–650

Згідно з даними, поданими в табл. 4.34, токсичність стануморганічних сполук значно нижча, ніж меркурійорганічних (табл. 4.33). Але, не зважаючи на це, їх треба розглядати, використовувати та поводитись із ними, як із високотоксичними речовинами. Для них уже наводиться допустима залишкова концентрація (ДЗК) в харчовій та фуражній продукції – 0,05 мг/кг.

Як і у випадку із меркурійорганічними сполуками, спеціальні дослідження з реagentного або термічного знешкодження таких технічних об'єктів не проводились. При дії мінеральних кислот та окисників найбільш вірогідними є нижченаведені схеми реagentного знешкодження сполук, розглянутих у табл. 4.34:





### Питання для самоконтролю

1. Яка з двох сполук належить до металоорганічних:  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  чи  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ ? Відповідь пояснити.
2. Як класифікують металоорганічні сполуки? Навести приклади.
3. Навести реакції отримання металоорганічних сполук.
4. Які металоорганічні сполуки називають реактивами Грін'єра? Навести приклади.
5. Пояснити, чому реактиви Грін'єра синтезують в абсолютно безводному середовищі. Відповідь підтвердити рівнянням реакції.
6. Навести приклади реакцій метилмагнійброміду з сполуками, що містять рухливий атом гідрогену.
7. Навести приклади реакцій реактивів Грін'єра з киснем, сіркою та хлором.
8. Навести приклади реакцій приєднання реактивів Грін'єра за карбонільним ( $>\text{C}=\text{O}$ ) зв'язком.
9. Яку карбонову кислоту отримують при взаємодії бутилмагній хлориду з вуглекислим газом?
10. Екологічні питання меркурій- та стануморганічних сполук. Навести можливі схеми їх реагентного знешкодження.

### Література до теми лекції

#### Самостійна робота

1. Збірник рейтингових завдань з органічної хімії / під ред. А. П. Ранського. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2007. – С. 90–95.

#### Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Рема-не Х. – М. : Химия, 1979. – С. 536–546.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. 537–554.

#### Додаткова література

1. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология, применение / Н. Н. Мельников. – М. : Химия, 1987. – 712 с.
2. Мельников Н. Н. Технические средства защиты растений : справочник / Н. Н. Мельников, К. В. Новожилов, Т. Н. Пылова – М. : Химия, 1980. – 288 с.

*Навчальне видання*

Ранський Анатолій Петрович

## ОРГАНІЧНА ХІМІЯ І ЕКОЛОГІЯ

Частина 3

### ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ

Навчальний посібник

Рукопис оформив А. Ранський

Редактор В. Дружиніна

Оригінал-макет підготував А. Ранський

Підписано до друку 10.06.2022 р.  
Формат 29,7×42 ¼. Папір офсетний.  
Гарнітура Times New Roman.  
Ум. друк. арк. 5,94  
Наклад. 25 пр. Зам. № 2022-056

Видавець та виготовлювач  
Вінницький національний технічний університет,  
редакційно-видавничий відділ.  
ВНТУ, ГНК, к. 114.  
Хмельницьке шосе, 95,  
м. Вінниця, 21021.  
Тел. (0432) 65-18-06.  
**press.vntu.edu.ua;**  
*Email: irvc.vntu@gmail.com*

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.