

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Державний заклад
«ЛУГАНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА»

Навчально-науковий інститут технологій і торгівлі

Кафедра професійної освіти, ресторанного
і туристичного бізнесу

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Навчальний посібник

2024

Рецензенти:

Галстян А. Г. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної, органічної та фізичної хімії Національного університету біоресурсів і природокористування України.

Твердохліб Н. М. – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри хімії, географії та наук про Землю Державного закладу «Луганський національний університет імені Тараса Шевченка».

Органічна хімія: навчальний посібник для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальностей «Професійна освіта. Аграрне виробництво, переробка сільськогосподарської продукції та харчові технології», «Екологія», «Агрономія» / укл.: Потапенко Е. В., Ісаєнко І. П., Бикадорова Н.О. Полтава: Вид-во ДЗ «ЛНУ імені Тараса Шевченка», 2024. 109 с.

Навчальний посібник містить узагальнений матеріал відповідно до другої частини програми освітнього компоненту «Загальна та органічна хімія» Навчальний посібник може бути корисним при підготовці здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальностей «Професійна освіта. Аграрне виробництво, переробка сільськогосподарської продукції та харчові технології», «Агрономія», «Екологія».

УДК 547(075.8)

*Рекомендовано до друку вченою радою Державного закладу
«Луганський національний університет імені Тараса Шевченка»
(протокол № 1 від «30» серпня 2024 р.)*

© Потапенко Е. В., Ісаєнко І. П., 2024
© ДЗ „ЛНУ імені Тараса Шевченка”, 2024

ЗМІСТ

ВСТУП	4
ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ	5
ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК	16
АЛКАНИ	28
НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ	35
АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (АРЕНИ)	48
ГІДРОКСИЛПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ	57
ОКСОСПОЛУКИ (АЛЬДЕГІДИ І КЕТОНИ)	67
КАРБОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ПОХІДНІ	75
ЖИРИ, МИЛА ТА ВОСКИ	83
ВУГЛЕВОДИ	86
АЗОТВІСНІ СПОЛУКИ	97
ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ	104

ВСТУП

Органічна хімія вивчає загальні закони, що пов'язані з будовою та властивостями органічних сполук, шляхи їх синтезу та використання в промисловості, сільському господарстві, медицині та інших галузях. Органічна хімія для багатьох напрямів підготовки є основою і визначальною дисципліною, і в залежності від того, наскільки студент опанує цей курс, настільки легко і вільно він буде орієнтуватися у своїй майбутній спеціальності та виявляти здібності необхідні обізнаному фахівцю.

Ціль і задачі освітнього компоненту – акцентувати увагу здобувачів на будові та властивостях органічних сполук. Знання основних класів органічних сполук їх способів отримання і хімічні властивості, дає змогу раціонально і хімічно грамотно вивчати різноманітні органічні сполуки, відпрацьовувати оптимальну технологію з урахуванням екологічних факторів та охорони навколишнього середовища.

Органічна хімія створює теоретичний фундамент для розвитку таких виключно важливих технологічних галузей, як нафтохімічний синтез, тонкий органічний синтез, промисловість полімерів, фармацевтична промисловість, металургія та ін. Органічна хімія є загальноосвітньою фундаментальною дисципліною.

Органічна хімія з одного боку торкається неорганічної оскільки об'єктами її вивчення є наприклад похідні вугільної кислоти або сполуки кремнію і бору, а з іншого боку з біологією та біоорганічною хімією, оскільки ряд її розділів присвячено дослідженню речовин, які приймають активну участь у процесах життєдіяльності (нуклеїнові кислоти, білки, полісахариди, гормони та ін.). Різноманіття та специфічність властивостей органічних сполук привело до впливу на розвиток таких дисциплін як неорганічна, аналітична, фізична, фармацевтична хімія, біохімія та загальна хімічна технологія.

Практична важливість органічних сполук визначило утворення та розвиток багатьох спеціальних розділів органічної хімії – хімія барвників, лікарських, вибухових речовин, засобів захисту рослин, палива та конструкційних матеріалів, які тепер перетворюються на самостійні дисципліни.

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ

1. Предмет органічної хімії

А. М. Бутлеров визначив органічну хімію як хімію з сполук карбону. В організмі рослин та тварин синтезується велика кількість сполук карбону, багато з яких необхідні людині. Це цукор, крохмаль, рослинні олії та віск, білки, жири, барвники, волокна та інше. Вдалим вважається визначення органічної хімії як науки, дане німецьким хіміком К. Шорлеммер в 1889 р.: «*Органічна хімія – хімія вуглеводнів і їх похідних*».

Існує кілька причин виділення органічної хімії у окрему науку.

Численність та різноманітність органічних сполук. Зараз вони становлять більшу частину з 60 мільйонів сполук, зареєстрованих до травня 2012 р. у *Chemical Abstracts Service* (CAS), та їх кількість постійно зростає.

Складність та своєрідність органічних сполук. Вони істотно відрізняються від неорганічних сполук за властивостями та реакційною здатністю: органічні сполуки зазвичай менш стійкі, мають нижчі температури фазових переходів ($T_{\text{кип.}}$, $T_{\text{пл.}}$), майже всі вони горять або легко руйнуються при нагріванні з окисниками, виділяючи CO_2 ; молекули більшості органічних речовин не дисоціюють на іони; реакції органічних сполук протікають значно повільніше і в більшості випадків не доходять до кінця; серед органічних сполук широко поширене явище ізомерії. З цього випливає необхідність у розвитку специфічних методів дослідження органічних речовин.

Різноманітність практичного використання органічних сполук. Вони відіграють важливу роль у процесах життєдіяльності тварин та рослинних організмів.

Органічна хімія має виключно важливе наукове та практичне значення. Об'єктом її досліджень є величезне число речовин синтетичного та природного походження.

Саме з цієї причини органічна хімія стала найбільшим і найважливішим розділом сучасної хімії. В процесі отримання нових знань з органічної хімії виділилися і сформувалися як самостійні наукові дисципліни *хімія високомолекулярних сполук*, *біоорганічна хімія*, *біохімія*. Органічна хімія є хімічним фундаментом біохімії та молекулярної біології – наук, що вивчають процеси, які відбуваються в клітині організмів на молекулярному рівні. Дослідження у цій області дозволяють глибше поринути у суть явищ природи.

Безліч синтетичних органічних сполук виробляється у великій кількості для використання в різних галузях людської діяльності. Це нафтопродукти, пальне для різних двигунів, розчинники, вибухові речовини, полімерні матеріали (каучуки, пластмаси, волокна, плівки, лаки, клеї), поверхнево активні речовини (ПАР), лікарські препарати, барвники, засоби захисту рослин, запашні речовини, парфумерно-косметичні продукти та інші. Без знання основ органічної хімії неможлива екологічно грамотна організація виробництва та використання цих продуктів.

2. Структурна теорія будови органічних речовин

У 1861 році А. М. Бутлеров сформулював наукову теорію будови органічних речовин, яка послужила поштовхом для розвитку органічної хімії як самостійної науки

В становлення цієї теорії зробили свій внесок шотландець А. Купер та німець А. Кекуле. Вони сформулювали уявлення про чотиривалентний Карбон і висловили ідею про здатність карбонових атомів з'єднуватися в довгі ланцюги.

Сутність теорії будови Бутлерова зводиться до наступних основних положень.

1. Хімічна природа кожної складної молекули визначається природою складових її атомів, їх кількістю та хімічним будовою.

2. Хімічна будова – це певний порядок чергування атомів у молекулі, взаємний їх вплив один на одного (як сусідніх, так і через інші атоми).

3. Хімічна будова речовин визначає їх фізичні та хімічні властивості.

4. Вивчення властивостей речовин дозволяє визначати їх хімічне будову.

5. Будова молекули можна виразити структурною формулою, яка для цієї речовини є єдиною.

У 1870-х роках розвивається уявлення про просторове розташування атомів у молекулах – воно носить назву *стереохімічної теорії* (Я. Вант-Гоффа).

З початку ХХ ст. почалося проникнення в органічну хімію методів квантової механіки та обчислювальної техніки, за допомогою яких намагалися пояснити причини прояву взаємного впливу атомів у молекулах і передбачити шляхи синтезу нових корисних речовин. Формуються самостійні напрямки: *хімія елементів органічних, високомолекулярних, гетероциклічних, природних сполук*. Активно впроваджуються фізико-хімічні методи дослідження, які поглиблюють уявлення про будову та властивості речовин. Синтезовано багато *ферментів, гормонів, вітамінів, антибіотиків, алкалоїдів, хлорофілу*. Розшифровано будову молекул багатьох білків і практично реалізовано їх синтез. Виявлено роль нуклеїнових кислот, розшифрований геном людини.

3. Сировинні джерела органічних сполук

Основною сировиною для отримання органічних сполук є *природні гази, нафта, кам'яне та буре вугілля, сланці, торф, продукти сільського та лісового господарства*.

Природні гази зазвичай супроводжують нафти та мають різний склад: як правило, близько 95% *метану* та 2% інших вуглеводнів (*етану, пропану, бутану* та інші). Вони можуть бути розділені на компоненти фракційною перегонкою за низьких температур.

Нафта, за припущеннями вчених, є геохімічно зміненими залишками древніх рослин і тварин. Існують теорії щодо неорганічного походження нафти з карбідів металів і води у товщі земної кори. Нафта являє собою суміш вуглеводнів з невеликою домішкою кисневих, сірчистих, азотистих та інших сполук.

Очищену від газів, води та механічних домішок перегонкою при нормальному тиску нафту поділяють на три фракції: *бензин* (30 – 180 °С), *гас* (180 – 300 °С) та *мазут* (залишок від перегонки). З цих основних фракцій виділяють вужчі: *петролейний ефір* (30 – 100 °С), *лігроїн* (110 – 140 °С), *уайт-спірит* (150 – 210 °С). З мазу, перегонкою у вакуумі або з водяною парою, отримують велику кількість речовин, наприклад: *солярове масло, мастила, вазелін, твердий парафін*.

Кам'яне вугілля є найважливішим видом сировини для хімічної промисловості, оскільки його запаси значно перевищують запаси нафти.

У промисловості використовують кілька шляхів переробки кам'яного вугілля: *суха перегонка* (коксування, напівкоксування), *гідрування, неповне згоряння, одержання карбідів металів*.

У процесі коксування одержують близько 3% кам'яновугільної смоли, проте через великі обсяги коксохімічного виробництва вона виробляється у величезних кількостях. При переробці кам'яновугільної смоли отримують *вуглеводні, феноли, нафталін, антрацени, гетероциклічні азотовмісні сполуки*, при гідруванні вугілля – суміші вуглеводнів.

Неповне згоряння вугілля дає *монооксид вуглецю* (СО). У техніці використовують три типи газоподібних сумішей, що містять СО – *генераторний газ, водяний газ і синтез-газ* (продукти конверсії метану та його гомологів). Оксид карбону використовують для одержання сумішей вуглеводнів, спиртів, а також в «оксосинтезі».

Сланці переробляють у висококалорійний природний газ. В даний час розроблено технології отримання *моторних палив* із сланцевого газу. Окисленням торф'яної маси одержують *щавлеву кислоту*.

Деякі хімічні виробництва використовують як сировину продукти сільського та лісового господарства (отримання етилового спирту з крохмалю та клітковини, скипидару та каніфолі з живиці, мила з жирів тощо).

4. Класифікація органічних сполук

Будова органічних сполук зображують за допомогою формул. Розрізняють такі види:

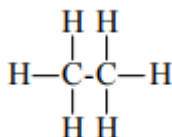
1) *емпірична* – показує нижче ціле співвідношення різних атомів у молекулі, наприклад CH_3 (етан C_2H_6); CH_2O (оцтова кислота $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$);

2) *молекулярна* (брутто-) – показує дійсне число різних атомів у молекулі: C_2H_6 (етан); C_2H_4 (етилен); $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (оцтова кислота);

3) *структурна* – відображає не тільки вид і число атомів у молекулі, а й порядок зв'язку між атомами (будова).

Структурні формули можуть бути подані в наступному вигляді:

– *розгорнуті структурні формули*, наприклад етан;



- скорочені структурні формули: пропан $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ або $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$;
- скелетні структурні формули, наприклад, гексан.



За будовою карбонового скелету органічні сполуки класифікують згідно зі схемою (рис. 1).

Ациклічні (аліфатичні) – сполуки з відкритим ланцюгом атомів карбону.

Насичені – сполуки, які не здатні приєднувати водень чи інші речовини.

Ненасичені – сполуки, які здатні приєднувати водень чи інші речовини.

Циклічні – сполуки із замкненим у цикл ланцюгом атомів.

Карбоциклічні – сполуки, в яких ланцюг складається лише з атомів Карбону і мають замкнений у цикл.

Гетероциклічні – сполуки, що мають у складі циклічного скелету, окрім атомів Карбону, один або кілька гетероатомів – як правило, атоми Нітрогену, Оксигену, Сульфуру.



Рис. 1. Класифікація сполук за будовою карбонового скелета

Карбоновий скелет (карбоновий ланцюг) – це послідовність з'єднання атомів Карбону в молекулі. *Функціональна група* – атом або група атомів, які визначають належність сполук до певного класу і відповідають за його хімічні властивості. Залежно від природи функціональної групи похідні вуглеводнів ділять на класи (табл. 1).

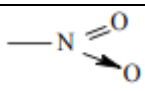
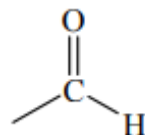
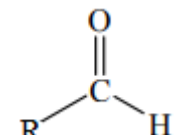
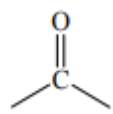
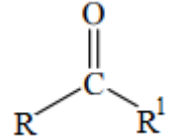
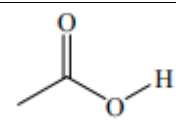
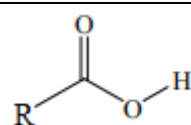
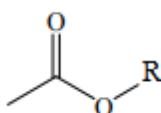
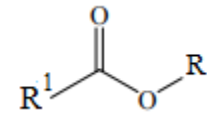
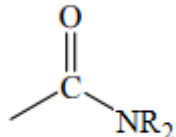
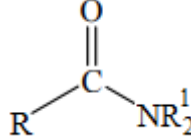
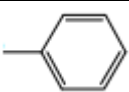
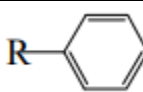
5. Номенклатура органічних сполук

Номенклатурою називають сукупність правил, за якими утворюються назви сполук. Користуючись ними, можна побудувати назву будь-якої

органічної сполуки. При цьому повинен дотримуватися важливий принцип: кожній назві має відповідати одна сполука. В органічній хімії застосовують кілька систем номенклатур, основні з яких – *тривіальна, раціональна і систематична*.

Таблиця 1

Основні функціональні групи та відповідні їм класи органічних сполук

Група	Назва групи (в префіксі)	Назва класу	Загальна формула
$-F, -Cl, -Br, -I (-Hal)$	Галоген-	Галогенпохідні	$R-Hal$
$-OH$	Гідрокси-	Спирти, феноли	$R-OH$
$-SH$	Меркапто-	Меркаптани	$R-SH$
$-OR$	Алокси-	Етери	$R-O-R$
$-N=O$	Нітрозо-	Нітрозосполуки	$R-N=O$
	Нітро-	Нітросполуки	$R-NO_2$
	Форміл-	Альдегіди	
	Оксо- (кето-)	Кетони	
	Карбокси-	Карбонові кислоти	
	Алкоксикарбоніл-	Естери	
	Карбомоїл-	Аміди	
$-C\equiv N$	Ціано-	Нітрили	$R-C\equiv N$
$-CH=CH_2$	Вініл-	Алкени	$R_1-R_2-CH=CH_2$
$-C\equiv CH$	Етинил	Алкіни	$R_1-C\equiv C-R_2$
			

5.1. Тривіальна номенклатура. Являє собою систему історично сформованих назв, що застосовуються до сьогодення часу. Вони не відображають будову молекул і часто пов'язані з джерелом виділення органічної

сполуки (мурашина кислота, яблучна кислота), забарвленням (метилоранж, малахітовий зелений), способом одержання (ацетон, фенолфталеїн) тощо.

Для розгляду наукових номенклатур – *раціональної* та *номенклатури IUPAC* – слід засвоїти деякі базові поняття та терміни, що використовуються при складанні назв.

Гомологічний ряд – ряд близьких за будовою та хімічною поведінкою сполук, кожен наступний (вищий) член якого відрізняється від попереднього (нижчого) на одну групу $-CH_2$. Нижче наведено гомологічний ряд алканів.

Формула	Назва
CH_4	Метан
CH_3CH_3 (C_2H_6)	Етан
$CH_3CH_2CH_3$ (C_3H_8)	Пропан
$CH_3CH_2CH_2CH_3$ (C_4H_{10})	Бутан
$CH_3(CH_2)_3CH_3$ (C_5H_{12})	Пентан
$CH_3(CH_2)_4CH_3$ (C_6H_{14})	Гексан
$CH_3(CH_2)_5CH_3$ (C_7H_{16})	Гептан
$CH_3(CH_2)_6CH_3$ (C_8H_{18})	Октан
$CH_3(CH_2)_7CH_3$ (C_9H_{20})	Нонан
$CH_3(CH_2)_8CH_3$ ($C_{10}H_{22}$)	Декан

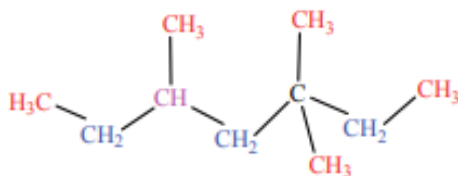
Далі йдуть: $C_{11}H_{24}$ – **ундекан**, $C_{12}H_{26}$ – **додекан**, $C_{13}H_{28}$ – **тридекан**, $C_{16}H_{34}$ – **гексадекан (цетан)**, ..., $C_{20}H_{42}$ – **ейкозан** і так далі.

Загальна формула гомологічного ряду – формула, яка відображає молекулярну формулу кожного члена гомологічного ряду при певному значенні числа атомів Карбону, що виражається індексом n ($n = 1, 2, 3$ і т. д.). C_nH_{2n+2} – загальна формула гомологічного ряду алканів, при $n = 1$, отримуємо CH_4 – метан.

Карбоновий скелет (карбоновий ланцюг) – послідовність зв'язування атомів Карбону в молекулі. Нормальний карбоновий скелет – лінійний ланцюжок зв'язаних послідовно один з одним атомів Карбону: $C-C-C-C-C$. Розгалужений карбоновий скелет – ланцюжок зв'язаних послідовно один з одним атомів

Карбону, що має від розгалуження: $C-C-C-C-C$. У карбоновому ланцюгу атоми, які пов'язані з одним атомом Карбону, називаються *первинними*, з двома – *вторинними*, із трьома – *третинними*, із чотирма – *четвертинними*.

Вуглеводень з розгалуженим карбоновим скелетом, представлений нижче, містить п'ять первинних (кінцевих), три вторинних, один третинний і один четвертинний атоми Карбону.



Алкільна група (вуглеводневий радикал) – фрагмент, який залишається після видалення атома водню з молекули алкану.

Як загальний символ для позначення алкільної групи прийнята латинська буква R (табл. 2).

Первинний вуглеводневий радикал – вуглеводневий радикал з вільною валентністю на первинному атомі Карбону (етил-, пропіл, бутил-, ізобутил- та інші).

Вторинний вуглеводневий радикал – вуглеводневий радикал з вільною валентністю на вторинному атомі Карбону (ізопропіл, *втор*-бутил- та інші).

Третинний вуглеводневий радикал – вуглеводневий радикал з вільною валентністю на третинному атомі Карбону (*трет*-бутил- та інші).

Таблиця 2

Назви деяких алкільних груп (перераховуються у порядку зростання старшинства)

Структурна формула групи	Назва та коротке позначення
CH_3-	Метил (Me)
CH_3-CH_2-	Етил (Et)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Пропіл (Pr)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізопропіл (<i>i</i> -Pr)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Бутил (Bu)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>втор</i> -Бутил (<i>s</i> -Bu)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізобутил (<i>i</i> -Bu)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Бутил (<i>t</i> -Bu)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$	Пентил (аміл)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізопентил (ізоаміл)
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Вініл (етеніл)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Алліл
C_6H_5-	Феніл (Ph)
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$	Толіл
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	Бензил (Bn)

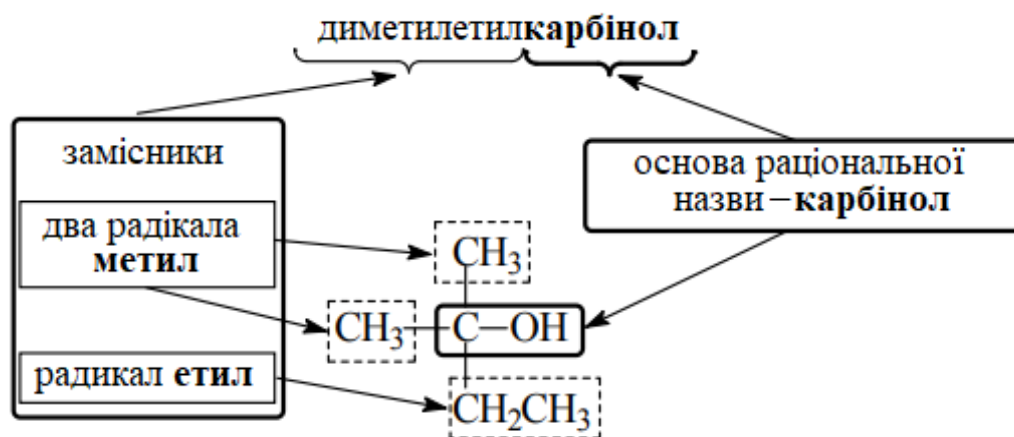
5.2. Раціональна номенклатура. Номенклатура, за основу в якій, приймають назву найбільш простого (частіше першого, рідше другого) члена гомологічного ряду. Всі інші сполуки розглядають як його похідні, утворені заміщенням атомів Гідрогену алкільними групами, атомами або функціональними групами.

Щоб назвати сполуку за раціональною номенклатурою, необхідно:

- визначити клас сполуки, яку треба назвати;
- вибрати основу назви (табл. 3);
- перерахувати оточуючі основу замісники за рівнем їх ускладнення, при цьому однойменні радикали групувати з префіксами ди-, три-і тетра-;

– скласти назву, починаючи із замісників від більш простих до більш складних та закінчуючи назвою основи.

Помножуючі префікси – приставки ди-, три-, тетра- і так далі, застосовуються для позначення числа однакових замісників (або кратних зв'язків).



Таблиця 3

Основи раціональних назв та закінчень по систематичній номенклатурі основних класів органічних сполук

Клас сполук	Загальна структурна формула	Основа раціональної назви	Назва основи по раціональній номенклатурі	Суфікс функції по IUPAC
Алкани	$R-CH_2-CH_2-R$	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	Метан	-ан
Алкени	$\begin{array}{c} R & R^2 \\ & \diagdown \quad / \\ & C=C \\ & / \quad \diagdown \\ R^1 & R^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} >C=C< \\ & \diagdown \quad / \end{array}$	Етилен	-ен
Алкіни	$R-C\equiv C-R^1$	$-C\equiv C-$	Ацетилен	-ін
Арени			Бензен	бензен
Спирти	$R-OH$	$\begin{array}{c} \\ -C-OH \\ \end{array}$	Карбінол	+ол
Альдегіди	$\begin{array}{c} O \\ // \\ R-C \\ \backslash \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -C-C=O \\ \quad \backslash \\ \quad H \end{array}$	Оцтовий альдегід	+аль
Кетони	$\begin{array}{c} O \\ // \\ R-C \\ \backslash \\ R^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} >C=O \end{array}$	Кетон	+он
Кислоти	$\begin{array}{c} O \\ // \\ R-C \\ \backslash \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -C-C=O \\ \quad \backslash \\ \quad OH \end{array}$	Оцтова кислота	+ова кислота
Аміни	$\begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^1-N-R^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -N- \\ \end{array}$	Амін	амін

5.3. Систематична номенклатура IUPAC є найбільш загально визнаною та універсальною. Систематичні назви складені зі слів, спеціально створених або вибраних для опису структурні особливості сполуки.

Щоб назвати з'єднання за номенклатурою *IUPAC*, потрібно виконати наступні дії:

- 1) вибрати родоначальну структуру, якою може бути карбоновий ланцюг або цикл, що включає старшу групу;
- 2) виявити всі наявні у сполуці функціональні групи і серед них – старшу, назва якої відбивається суфіксом в кінці назви сполуки; всі інші групи називають у вигляді префіксів (приставок) (див. табл. 1);
- 3) позначити ненасиченість відповідним суфіксом (-ен або -ін), а також префіксом (дегідро-, тетрагідро- та інші);
- 4) пронумерувати головний ланцюг, надаючи старшій групі найменший із можливих номерів (локантів);
- 5) перерахувати префікси (приставки) в алфавітному порядку (при цьому помножуючі приставки ди-, три-і так далі не враховуються);
- 6) скласти повну назву сполуки згідно зі схемою (рис. 2)

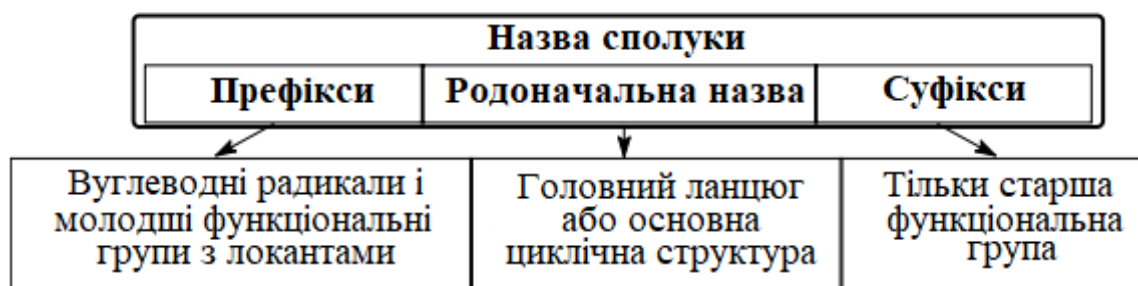
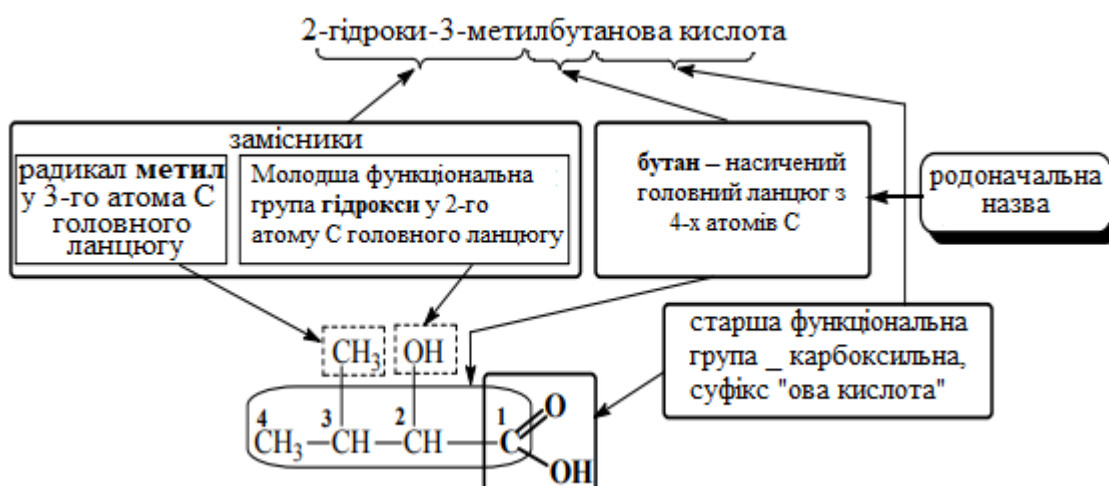


Рис.2. Порядок назви сполук за номенклатурою IUPAC



Ряд старшинства груп (у порядку зниження):

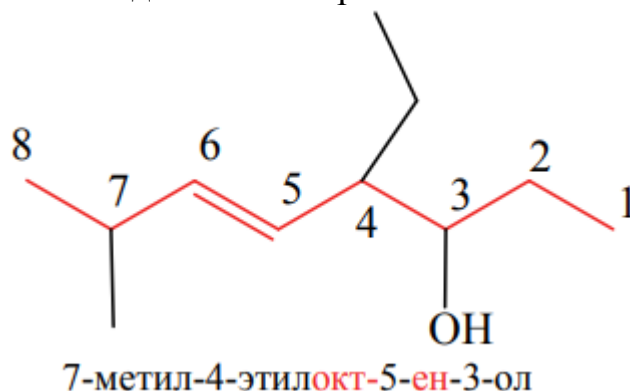
$-COOH > -HSO_3 > -CHO > >C=O > -OH > -NH_2 > -C=C- > -C\equiv C-> R, Br, I, Cl, F, N=O, NO_2, -N=N-$.

Серед останніх груп старшинство визначають за абеткою.

Коріння родоначальних назв залежно від довжини ланцюга карбонових атомів представлені в табл. 4.

При записі назви речовини цифри від букв відокремлюють дефісами (–), а цифри від цифр – комами (,).

Замісники у префіксі перераховують в алфавітному порядку мови, на якій будують назву, незалежно від їхнього старшинства.



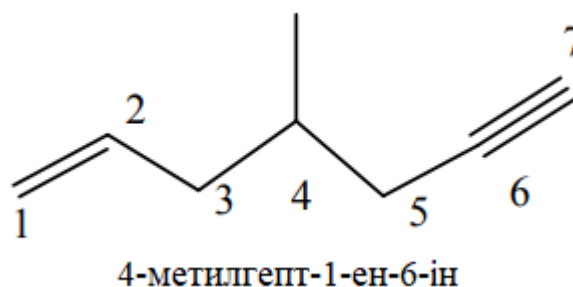
Таблиця 4

Коріння родоначальних назв залежно від довжини ланцюга карбонових атомів

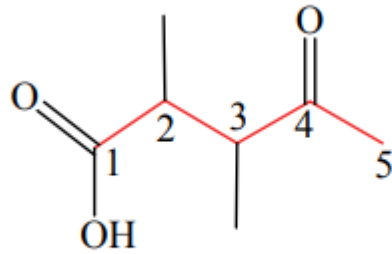
Число атомів С	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R-ан (-ен, -ін)	мет	ет	проп	бут	пент	гекс	гепт	окт	нон	дек

До складу головного ланцюга в ациклічних молекулах обов'язково має входити старша функціональна група. Головний ланцюг повинен утримувати найбільшу кількість замісників, максимальну кількість кратних зв'язків та бути найбільш довгим і розгалуженим.

Якщо в ланцюзі є подвійний і потрійний зв'язок, то при однаковій віддаленості від початку ланцюга перевага при нумерації надається подвійний.



Слід наголосити, що ненасиченість (присутність подвійного або потрійного карбон–карбонового зв'язку) вказується заміною суфіксу (-ан на -ен або -ін), а старша функціональна група – додаванням відповідного суфіксу, що позначає старшу групу.



2,3-диметил-4-оксопентанова кислота

Зображення структурної формули за *систематичною назвою*, тобто розв'язання зворотної задачі, зазвичай починають із запису родоначальної структури. Після цього нумерують атоми карбону та розставляють замісники. На завершення дописують атоми Гідрогену за умови, що кожен атом Карбону залишається чотиривалентним.

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

1. Природа та типи хімічного зв'язку. Способи утворення та розриву ковалентного зв'язку

Хімічний зв'язок – сукупність сил, що утримують два і більше атома у багатоатомній системі. Здійснюється за допомогою електронів.

За квантово-механічними уявленнями електрони в атомах знаходяться на *атомних орбіталях (АО)*, під якими розуміють найбільш ймовірну область знаходження електрона в атомі. У фізичному розумінні кожна АО є хвильовою функцією та описується власним набором квантових чисел. Атом кожного елемента володіє орбіталями певного типу та числа: *s*-орбіталі мають сферичну симетрію та їх хвильову функцію позитивна у всій галузі простору. Три *p*-орбіталі, що мають форму гантелі, розташовані взаємно перпендикулярно і кожна має вузлову площину, у якій її хвильова функція змінює знак (рис. 3).

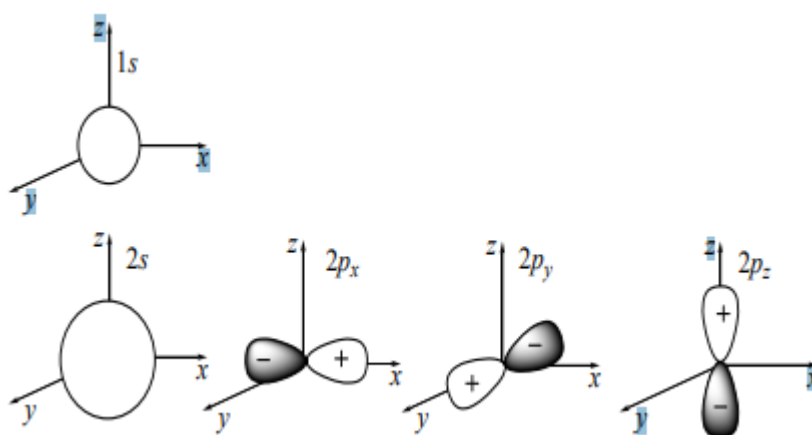


Рис. 3. Умовні графічні зображення орбіталей атомів елементів другого періоду

Представлені зображення АО не змінюються в залежності від заповнення їх електронами (табл. 5).

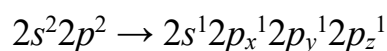
Таблиця 5

Заповнення електронами орбіталей деяких атомів 1-го та 2-го періодів

Елемент	Електронна конфігурація атому	Число орбіталей валентного шару	Число валентних електронів
H	$1s^1$	1	1
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	4
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	4	5
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	4	6

В утворенні хімічних зв'язків беруть участь лише валентні електрони, що знаходяться у зовнішніх шарах атомів. Відповідно до цього Карбон в органічних

сполуках проявляє валентність 4, тому що при збудженні змінюється його електронна конфігурація.



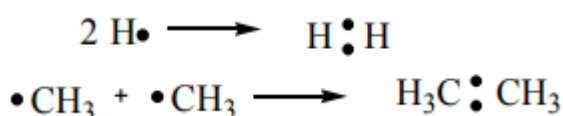
Для переходу електрона з $2s$ - на $2p$ -орбіталь потрібно невелика кількість енергії, яка потім компенсується за рахунок вивільненої при утворенні двох додаткових зв'язків.

Перше пояснення природи хімічного зв'язку було зроблено Г. Льюїсом і В. Косселем в 1916 році. Ними були запропоновані два головних типи хімічного зв'язку:

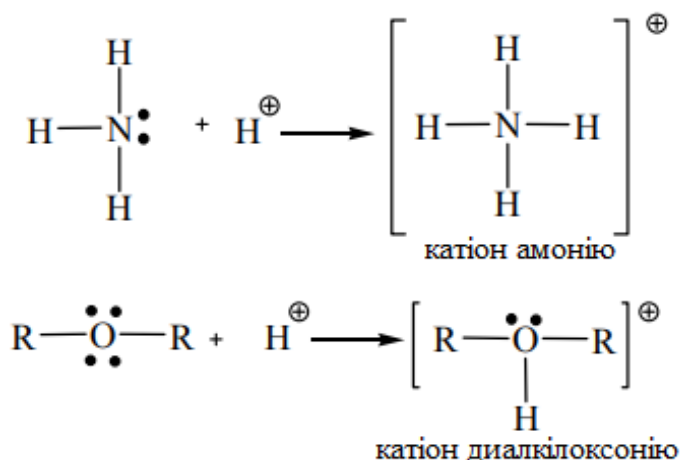
- 1) іонний (електровалентний) зв'язок, що утворюється за рахунок переносу одного або більше електронів від одного атома до іншого із заснуванням іонів;
- 2) ковалентний зв'язок, який утворюється за рахунок узагальнення електронних пар.

Розрізняють два способи утворення двоелектронного ковалентного зв'язку.

Колігація – кожен атом, що бере участь в утворенні зв'язку, вносить один електрон на утворення загальної електронної пари.

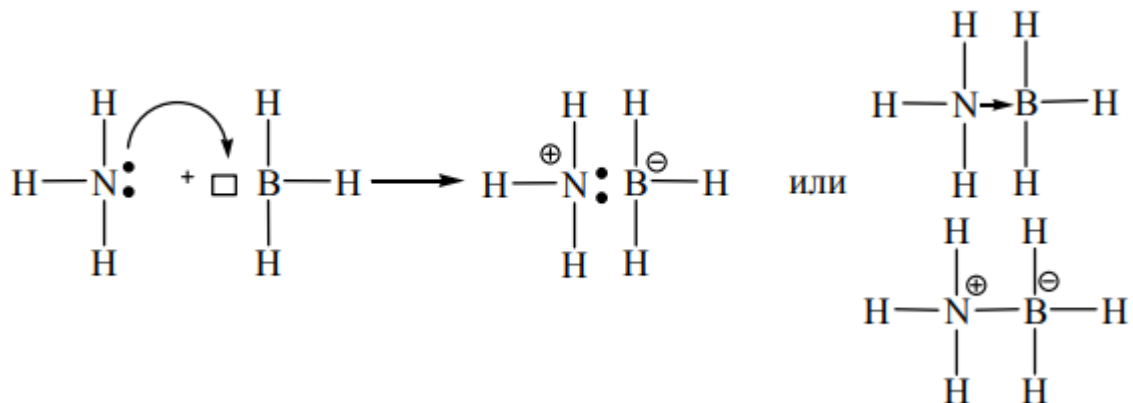


Координація – утворення донорно-акцепторного зв'язку за рахунок пари електронів одного атома. Цей процес може відбуватися двома шляхами:



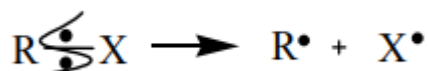
а) передача електронної пари від донора катіону, виникаюча при цьому частка має позитивний заряд. Утворення «онієвих» солей відбувається, коли донором електронів виступає атоми N, O, S або P.

б) передача електронної пари від донора на вакантну орбіталь акцептору.

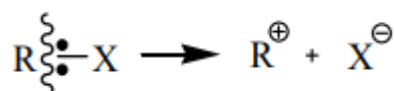


Якщо утворення донорно-акцепторного зв'язку супроводжується виникненням на сусідніх атомах, що зв'язані, протилежних зарядів, то такі зв'язки називають *семиполярними зв'язками*. Для їх позначення застосовують рисочки із зарядами або односпрямовані (від донора до акцептора) стрілки. Як і утворення, розрив хімічного зв'язку може здійснюватися за двома механізмами.

1) *Гомолітичний розрив* відбувається таким чином, що у кожного з раніше пов'язаних атомів залишається по одному електрону. При цьому утворюються радикали.



2) *Гетеролітичний розрив* призводить до утворення двох протилежно заряджених іонів, електронна пара зберігається при розриві зв'язку при одному, як правило, більш електронегативному атомі.



Для органічних сполук характерні σ - та π -ковалентні зв'язки. σ -Зв'язок утворюється в результаті осевого перекривання АО або перекривання по лінії, що з'єднує центри атомів, які зв'язуються. Схеми утворення σ -зв'язків при перекриванні двох s -АО, s - та p -АО, двох p -АО представлені на рис. 4.

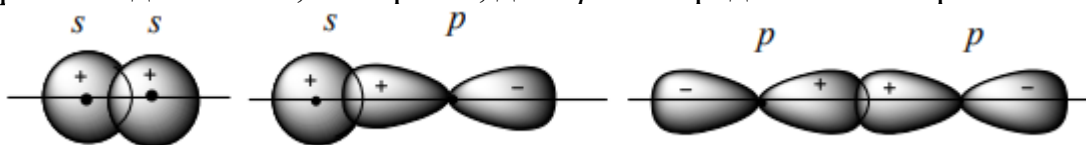


Рис. 4. Схеми утворення σ -зв'язків

π -Зв'язок – це зв'язок, утворений при бічному перекриванні не гібридизованих p -АО з максимальним перекриванням над і під площиною σ -зв'язків (рис. 5).

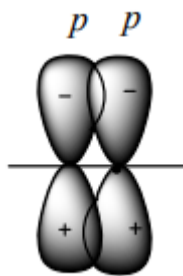
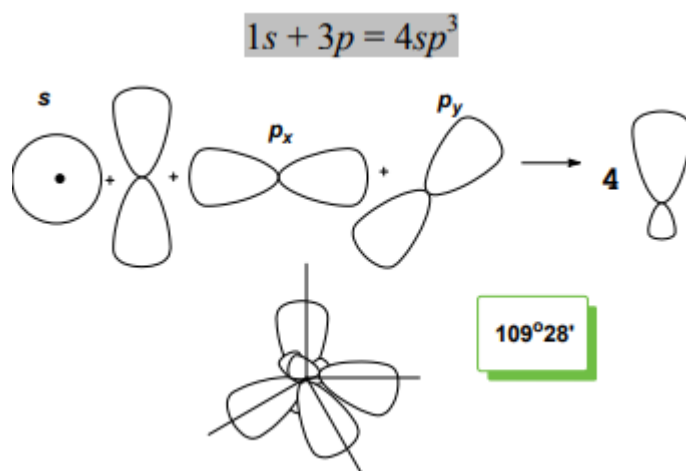


Рис. 5. Схема утворення π -зв'язків

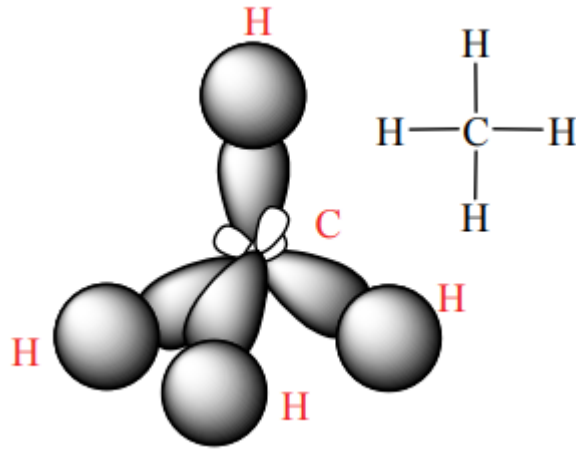
π -Зв'язок менш міцний, ніж σ -зв'язок, і його електрони можуть легше відриватися від атома. Якщо два атоми пов'язані одинарним зв'язком, то цей зв'язок завжди σ -зв'язок. При утворенні подвійного або потрійного зв'язку між двома атомами першим утворюється σ -зв'язок, потім – π -зв'язок.

В органічних сполуках атом Карбону утворює σ -зв'язки гібридними АО. Під *гібридизацією* розуміють змішання валентних орбіталей та вирівнювання їх за формою та енергією. Чотири валентні орбіталі атома $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ можуть бути замінені набором з певного числа еквівалентних гібридних АО. Залежно від комбінації гібридних і негібридизованих орбіталей атом С може перебувати в стані sp^3 -, sp^2 - або sp -гібридизації.

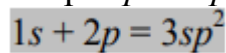
Якщо атом Карбону утворює чотири σ -зв'язки, то вони рівноцінні, оскільки утворюються при змішуванні чотирьох атомних орбіталей атома С (sp^3 -гібридизація).



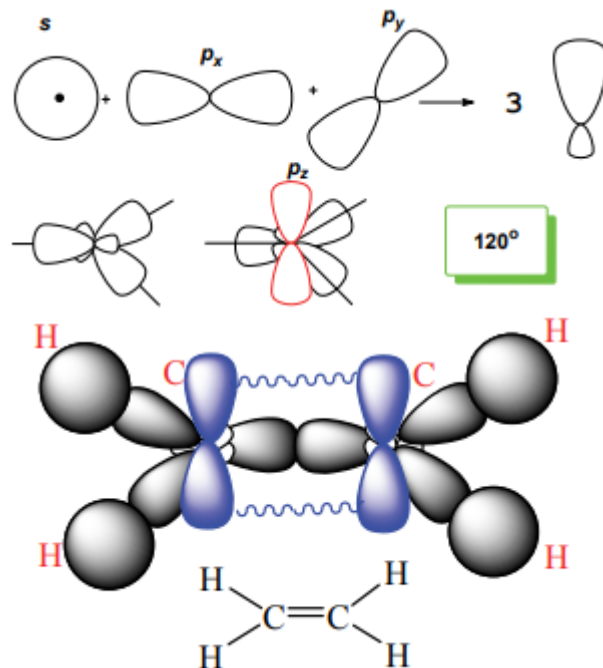
Використання sp^3 -гібридних орбіталей у зв'язуванні атома С з чотирма атомами Н при утворенні молекули CH_4 призводить до виникнення міцніших σ -зв'язків С–Н. Метан представляє собою ідеальний тетраедр із кутом Н–С–Н, рівним $109^\circ 28'$. Така геометрія молекули забезпечує мінімальне відштовхування між чотирма зв'язуючими електронними парами.



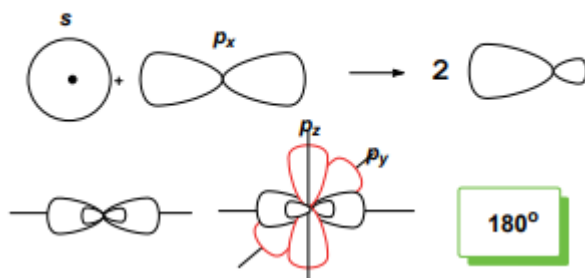
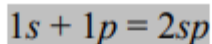
В етилені кожен із атомів С пов'язаний не з чотирма, а тільки з трьома іншими атомами. У цьому випадку електронна будова молекули описується із залученням різноманітних уявлень про sp^2 -гібридизацію.



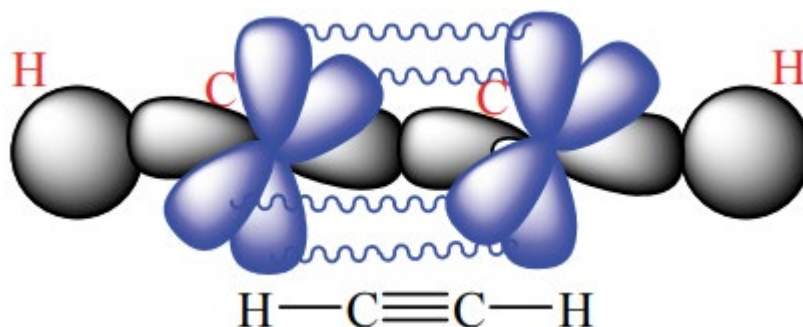
Три sp^2 -гібридні орбіталі, що утворилися з однієї $2s$ - і двох $2p$ -орбіталей, лежать в одній площині під кутом 120° . В етилені σ -зв'язок С–С утворюється при перекриванні гібридних орбіталей вздовж їх осей. Дві sp^2 -орбіталі кожного з атомів С, що залишилися, перекриваються з s -орбітальями атомів Н з утворенням чотирьох σ -зв'язків С–Н. Негібридизовані $2p$ -АО розташовуються під прямим кутом до площини σ -зв'язків, перекриваючись над і під нею з утворенням π -зв'язку.



В алкінах кожен атом Карбону потрійного зв'язку $C\equiv C$ може бути пов'язаний ще із двома. В ацетилені обидва атоми Карбону знаходяться у стані sp -гібридизації. Гібридні орбіталі розташовані на одній прямій під кутом 180° .



При утворенні потрійного зв'язку гібридні орбіталі атомів Карбону беруть участь у побудові σ -зв'язку. Дві негібридизовані p -орбіталі кожного з двох атомів Карбону паралельні один одному і можуть перекриватися попарно з утворенням двох π -зв'язків, розташованих у перпендикулярних площинах.

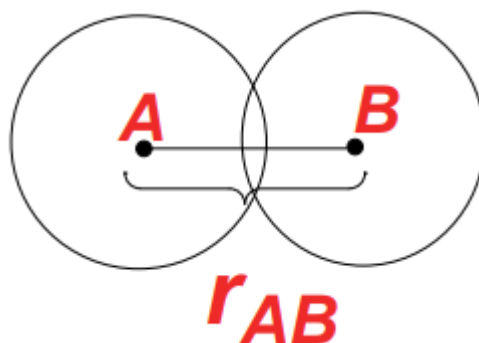


2. Параметри ковалентного зв'язку. Водневі зв'язки

Ковалентний зв'язок характеризується: довжиною, енергією, полярністю, поляризацією та спрямованістю.

Довжина зв'язку – рівноважна відстань між центрами ядер атомів, що утворюють зв'язок. Половина довжини ковалентного зв'язку між однаковими атомами у молекулі називається *ковалентним радіусом*.

У загальному випадку довжина зв'язку дорівнює сумі ковалентних радіусів атомів, що складають зв'язок.



Довжини деяких зв'язків представлені у таблиці 6. Довжини зв'язків за участю атома С залежить від стану його гібридизації. Одинарні С–С зв'язки мають тенденцію до зменшення довжини зі збільшенням частки s -характеру гібридної орбіталі.

При збільшенні кратності зв'язків між атомами, їх довжина завжди зменшується.

Довжина, енергія, полярність, поляризація деяких ковалентних зв'язків

Вид зв'язку	Довжина, нм	Енергія, кДж/моль	Дипольний момент
C–H	0,109	415	0,4
C–C	0,154	348	0
C=C	0,133	620	0
C≡C	0,120	810	0
C–O	0,143	340	0,7
C=O	0,121	710	2,4
O–H	0,096	465	1,5

Енергія зв'язку – енергія, що витрачається на розрив хімічного зв'язку (або виділяється при її утворенні). Енергія, яка необхідна для гомолітичного розриву окремого зв'язку на складові зв'язки називається *енергією дисоціації* (Е_д). Енергія служить мірою міцності зв'язку: при великих її значеннях зв'язок стійкіший.

Подвійні зв'язки міцніші, ніж відповідні одинарні зв'язки, але міцність їх не вдвічі більша. Це означає, що σ -зв'язок міцніший π -зв'язку. Енергії зв'язку можуть помітно змінюватись в залежності від факторів, пов'язаних із структурою молекули.

Енергія зв'язку C–H для первинного, вторинного та третинного атомів Карбону неоднакова і зменшується при переході від C_{перв}–H до C_{трет.}–H.

Спрямованість хімічного зв'язку визначається гібридним станом атомів, що беруть участь у його утворенні. Кути між двома зв'язками, що мають загальний атом, називаються *валентними кутами*. Ці кути в органічних сполуках повинні відповідати стану гібридизації атома Карбону.

Полярність зв'язку – асиметрія розподілу електронного густини між атомами виникає через відмінність електронегативності. Якщо атоми, що утворюють ковалентний зв'язок, рівноцінні, то пара електронів однаково належить обом атомам. Більшість ковалентних зв'язків утворена неоднаковими або нерівноцінними атомами, що і призводить до зміщення електронної густини в бік одного з них.

Чим більше електронегативність елемента, тим сильніше тяжіння між ядром та зовнішніми електронами в атомі.

Електронегативність атома Карбону залежить від його гібридного стану і визначається часткою *s*-орбіталі в гібридній орбіталі C-атома: sp^3 – 2,51; sp^2 – 2,59; sp – 2,75.

Різниця електронегативностей (РЕН) зв'язаних атомів різних елементів є мірою полярності зв'язку між ними (рис. 6).

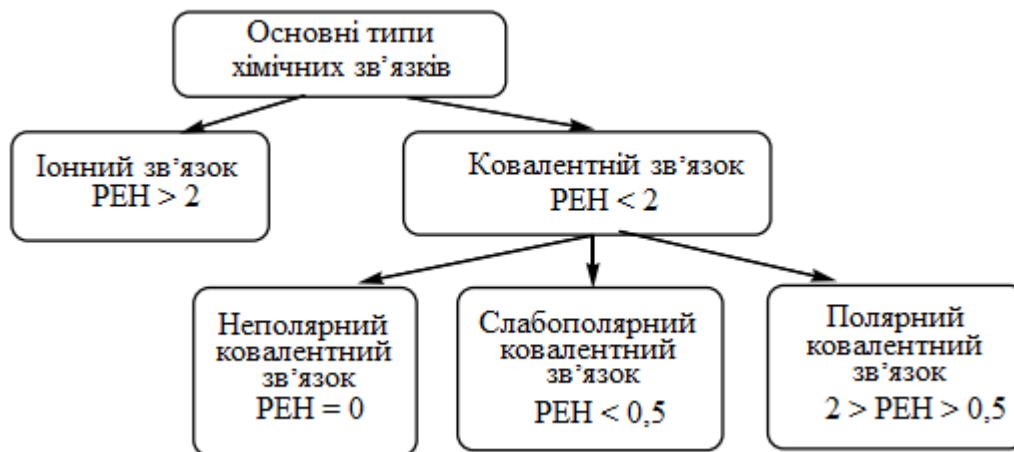
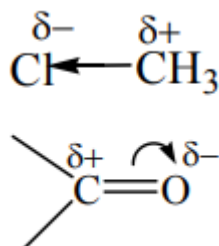


Рис. 6. Різниця електронегативностей зв'язаних атомів

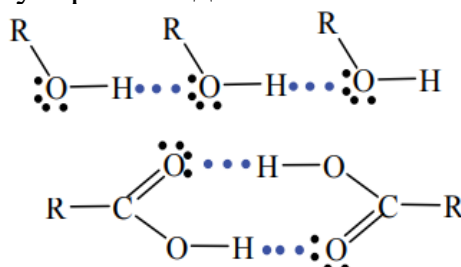
Ковалентні зв'язки С–С є неполярними. Крім них як неполярні розглядають також зв'язку СН у вуглеводнях, хоча останні слід розглядати як *малополярні* (PEN для зв'язку С–Н: $2,5_{(C)} - 2,1_{(H)} = 0,4$; дипольний момент $0,2D$).

Зв'язки, утворені різними за електронегативністю атомами, будуть полярними. Для позначення полярності зв'язку використовують символи.



Водневі зв'язки. Атом Гідрогену, пов'язаний із сильно електронегативним атомом (F, O, N, Cl), здатний взаємодіяти з неподіленою електронною парою іншого сильно електронегативного атома іншої або цієї ж молекули з утворенням додаткового слабкого зв'язку, який називають *водневим зв'язком*. Енергія цієї взаємодії знаходиться в інтервалі 10 – 40 кДж/моль. В органічних речовинах ці зв'язки виникають між функціональними групами, що містять кислі протони, і атомами, що мають не поділені електронні пари.

Приклади міжмолекулярних водневих зв'язків:

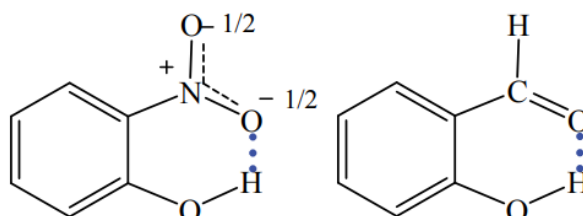


Водневий зв'язок відіграє важливу роль у прояві багатьох фізичних та хімічних властивостей молекул. Міжмолекулярні водневі зв'язки зумовлюють асоціацію багатьох сполук, таких як спирти, карбонові кислоти, що призводить до аномально високих температур їх кипіння.

Сольватація за допомогою водневих зв'язків із розчинником сприяє підвищенню розчинності ряду речовин. Водневі зв'язки також сприяють стабілізації всіх іонів, що утворюються в розчинах.

Внутрішньомолекулярні водневі зв'язки утворюються, якщо взаємодіючі функціональні групи розташовані так, що можливе замикання шестичленного або п'ятичленного циклів.

Приклади внутрішньомолекулярних водневих зв'язків представлені на схемі нижче:



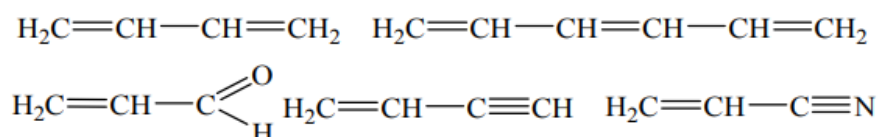
Водневі зв'язки відіграють найважливішу роль у формуванні просторової структури білків, нуклеїнових кислот, полісахаридів, а також у перебігу низки біохімічних процесів.

3. Делокалізовані зв'язки

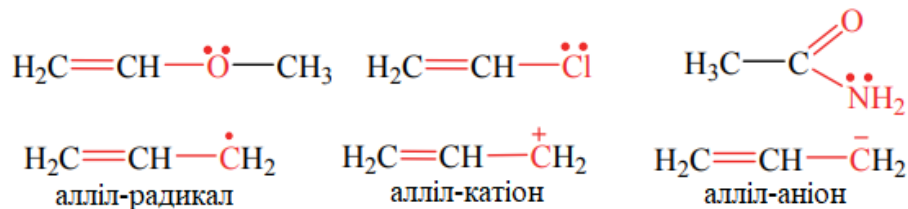
3.1. Типи спряжених систем (π,π -, p,π -). При утворенні ковалентного зв'язку між двома атомами, зв'язуюча *молекулярна орбіталь* (МО) є двоцентровою та двоелектронною і називається *локалізованою МО*.

Якщо одна чи більше зв'язуючих орбіталей охоплюють три або більше ядер, то в цьому випадку йдеться про *делокалізований зв'язок*. *Делокалізований зв'язок* – це ковалентний зв'язок, МО якого охоплює більше двох атомів. Делокалізовані зв'язки реалізуються в сполуках, що містять відкриті або замкнуті системи спряження. *Спряження* – це утворення в молекулі єдиної делокалізованої електронної хмари внаслідок перекривання негібризованих p -орбіталей кількох атомів.

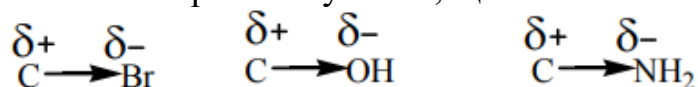
У випадку, коли делокалізовані МО належать двом і більше π -зв'язкам, тип спряження називають *π,π -спряженням*. Приклади π,π -спряження систем представлені нижче.



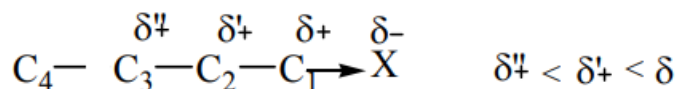
Серед сполук, що містять замкнуту π,π -спряжену систему, найбільший інтерес представляють ароматичні сполуки, зокрема бензен. Якщо в спряженні бере участь π -зв'язок і сусідній атом з p -орбітальною, такий тип спряження називають *p,π сполученням* (p,π -спряженням).



3.2. Електронні зміщення в молекулах органічних сполук. Індуктивний та мезомерний ефекти. Атоми, які складають молекули, відчувають взаємний вплив, що передається за допомогою електронних та просторових ефектів. Якщо, наприклад, С-атом пов'язаний з більш електронегативним атомом – Нітрогеном, Оксигеном або галогенами, то на ньому виникає дефіцит електронної густини, що позначається « δ^+ », а на гетероатомі – надлишок електричної густини, що позначається « δ^- ».

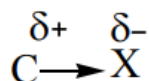


Полярність одного зв'язку передається за механізмом електростатичної індукції по ланцюгу σ -зв'язків, що і обумовлює, так званий, індуктивний ефект (*I*-ефект). Передача відбувається з поступовим згасанням і через три-чотири зв'язки вже не проявляється.



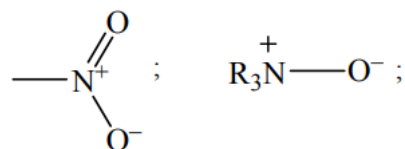
Графічно, індуктивний ефект зображують знаком « \longrightarrow » по лінії ковалентного зв'язку, вістрям спрямованим у бік більш електронегативного атома. Напрямок індуктивного ефекту замісника якісно оцінюють, порівнюючи його вплив на електронну хмару зв'язку з практично малополярним зв'язком С–Н і вважаючи, що *I*-ефект атома Гідрогену дорівнює нулю. Якщо замісники зміщують електронну густину σ -зв'язків до себе сильніша, ніж атом Гідрогену, вони проявляють негативний індуктивний ефект ($-I$ -ефект).

Такі замісники знижують електронну густину у системі зв'язків, і їх називають електроноакцепторними.

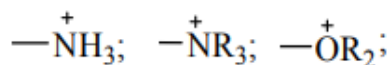


$-I$ -Ефект виявляють:

- електронегативні атоми та групи: **F > Cl > Br > I**; **ОН, NH₂** та інші;
- групи із семиполярними зв'язками:



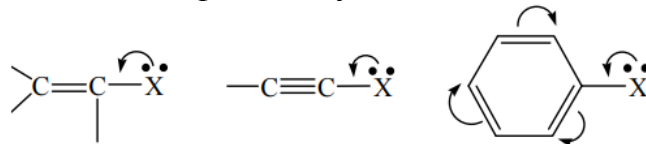
в) онієві та катіонні замісники:



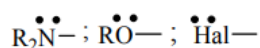
г) ненасичені та ароматичні замісники:

Замісники, що зміщують електронну густину від себе у бік спряженої системи виявляють позитивний мезомерний ефект (+*M*-ефект). До них відносяться замісники, що містять гетероатом з неподіленою парою електронів або мають негативний заряд. Ці замісники є електронодонорними і за рахунок включення до складу спряженої системи своєї пари електронів створюють надмірність електронної густини в ланцюзі спряження.

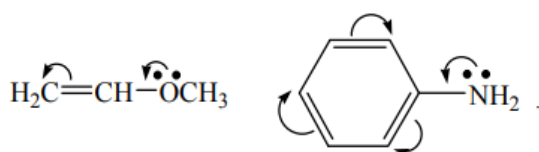
+*M*-ефект проявляється в *p*, π -сполучених системах.



Групи, що мають +*M*-ефект.



Наприклад:



Щоб встановити, чи є *M*-ефект необхідно виділити у молекулі спряжену систему зв'язків. Якщо система симетрична – *M*-ефекту немає; якщо є *p*, π -спряжена система, то є +*M*-ефект, а якщо несиметрична π , π -спряжена система, то –*M*-ефект.

АЛКАНИ

1. Ациклічні насичені вуглеводні

Алкани є найбільш простими органічними сполуками, їх молекули побудовані тільки з атомів Карбону та Гідрогену, пов'язаних один з одним простими (одинарними) зв'язками. Насичені вуглеводні широко поширені в природі та знаходять різноманітне практичне застосування. Всі інші, складніші за складом, органічні речовини є похідними алканів і можуть бути отримані з них заміною атомів Гідрогену на інші атоми чи атомні групи. Можливо і зворотне, тобто перетворення інших речовин шляхом хімічних реакцій у вуглеводні. Насичені вуглеводні в звичайних умовах мало реакційні і тому були так само названі парафінами (від лат. *Parum affinis* – «недіяльні»). Загальна формула для гомологів метану має вигляд C_nH_{2n+2} , де $n = 1, 2, 3$ тощо.

1.1. Фізичні властивості насичених вуглеводнів. Насичені вуглеводні – безбарвні речовини, що практично не розчиняються у воді, з густиною менше 1. Залежно від складу вони мають газоподібний, рідкий або твердий агрегатний стан.

Температура кипіння, плавлення та густина підвищуються по мірі збільшення маси молекули.

Метан, етан, пропан і бутан за звичайних умов представляють собою гази; вони майже не мають запаху. Пентан та наступні за ним вуглеводні (аж до $C_{16}H_{34}$) – рідини з характерним бензиновим запахом і різною летючістю, що поступово знижується.

Вищі насичені вуглеводні – тверді нелеткі речовини, не мають запаху. $T_{кип.}$ і $T_{пл.}$ вуглеводнів залежать не тільки від числа С-атомів у молекулі, а й від їх будови.

Нормальні вуглеводні киплять вище, ніж вуглеводні ізомерної будови і, навпаки, найвищу $T_{пл.}$ має ізомер, ланцюг якого найбільш розгалужений.

Таблиця 7

Залежність фізичних властивостей ізомерних вуглеводнів (пентанів) від будови

Назва	Склад	Будова	$T_{кип.}, ^\circ C$	$T_{пл.}, ^\circ C$
н. пентан	C_5H_{12}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	36,1	- 129,8
2-метилбутан (ізопентан)	C_5H_{12}	$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	27,9	- 159,9
2,2-диметилпропан (неопентан)	C_5H_{12}	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	9,5	- 16,6

Відзначені відмінності у властивостях вуглеводнів різного складу і будови використовують при поділі їх сумішей, наприклад, при перегонці нафти.

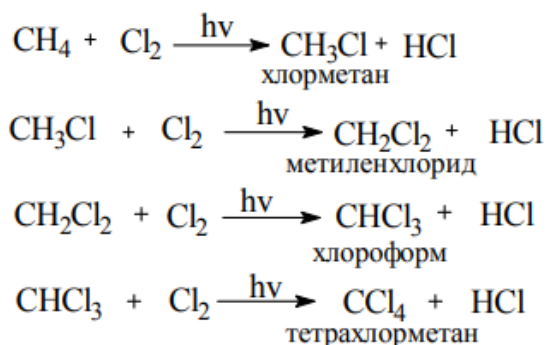
1.2. Хімічні властивості насичених вуглеводнів. Загальна характеристика. Насичені (граничні) вуглеводні – це речовини, що важко вступають у реакції при нормальних температурах.

Алкани не здатні до реакцій приєднання, але за певних умов вони вступають у реакції заміщення з розривом С–Н-зв'язків, в результаті яких атоми Гідрогену замінюються іншими атомами чи групами атомів, утворюючи похідні вуглеводнів.

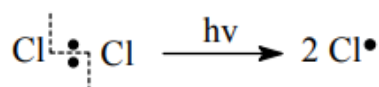
При дії високих температур або хімічних реагентів молекули алканів здатні розкладатися з руйнуванням карбонового скелета. Оскільки зв'язки С–Н малополярні, їх розрив відбувається за гомолітичним механізмом з утворенням вільних радикалів.

Цьому сприяє висока температура та/або ультрафіолетове (УФ) опромінення.

Реакція радикального заміщення. Взаємодія з галогенами. У звичайних умовах хлор та бром реагують з насиченими вуглеводнями дуже повільно. Якщо струшувати рідкий граничний вуглеводень з бромною водою, то після розшарування рідин вуглеводневий шар забарвлюється в жовтий або коричневий колір, тому що бром краще розчинний у вуглеводні і переходить у нього з водяного шару; проте забарвлення бромом не зникає, оскільки він практично не вступає в реакцію. Взаємодія насичених вуглеводнів з хлором або бромом прискорюється при нагріванні і, особливо, при дії світла. Галоген поступово замінює в молекулах алканів атоми Гідрогену, утворюючи суміші галогенпохідних вуглеводнів і виділяючи галогеноводень. Наприклад, при дії хлору на метан відбувається поступове заміщення атомів Гідрогену, і утворюється суміш хлорпохідних.

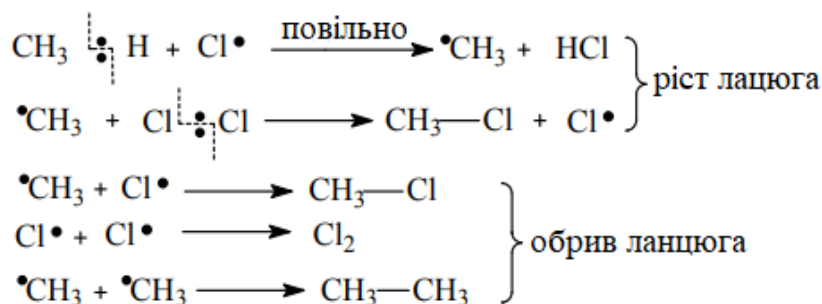


Ця реакція, як встановив лауреат нобелівської премії Н.Н. Семенов, носить радикально-ланцюговий характер і позначається символ S_R . На першій стадії, яку називають зародженням, або ініціюванням ланцюга реакції, відбувається розпад молекули хлору на два вільні радикали (атоми).

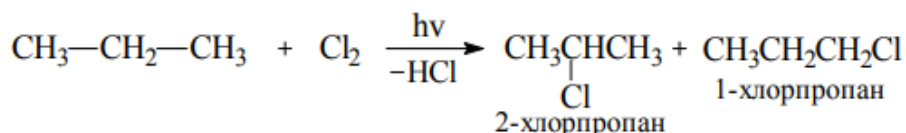


Потім атоми хлору при зіткненні з молекулою вуглеводню відривають Н-атом, утворюючи алкільні радикали, які відщеплюють атом хлору від молекули хлору з утворенням галогеналкану та нового вільного радикалу (Cl^\bullet). Радикал хлору (Cl^\bullet), що виділяється, знову вступає в реакцію з іншою молекулою

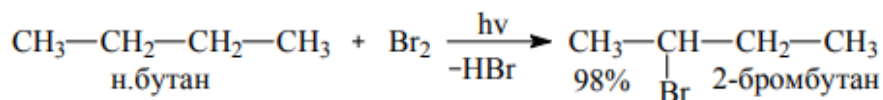
вуглеводню, тим самим продовжуючи кінетичний ланцюг. Ця стадія, яка має назву «зростанням ланцюга», триває досить довго, поки не відбудеться обрив ланцюга – будь-яка реакція, що перебігає із втратою радикальних властивостей.



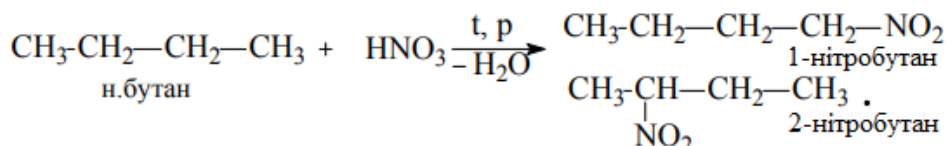
При прямому галогенуванні складніших вуглеводнів заміщення Гідрогену може відбуватися у різних карбонових атомів. Наприклад, вже при хлоруванні пропану реакція протікає по двом напрямкам – утворюється суміш двох галогеналкілів.



У цих реакціях найлегше заміщається Н-атом, пов'язаний з третинним С-атомом, важче – Н-атом від вторинного С-атома і найважче – від С_{перв.}, що пояснюють різною стабільністю алкільних радикалів, які утворюються. Третинні **R**• більш стабільні, тому E_D зв'язку С_{трет.}–Н нижче і, як наслідок, вище швидкість реакції заміщення. Бромовання протікає більш селективно, ніж хлорування, з утворенням майже єдиного продукту.



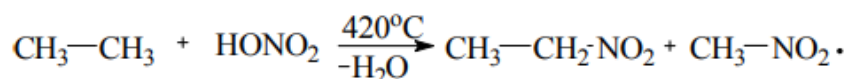
Реакція з нітратною кислотою (реакція нітрування). Концентрована HNO_3 при 20 °С не взаємодіє з алканами, а при нагрівання окислює їх. У 1889 році М. І. Коновалов показав, що алкани можна нітрувати, але розбавленою нітратною кислотою при нагріванні та під тиском. В цих умовах відбувається заміщення Гідрогену в молекулі вуглеводню на залишок нітратної кислоти – NO_2 (нітрогрупу).



Як і галогенування, реакція нітрування протікає регіоселективно – легше заміщається Н-атом при С_{втор.}-атомі, що призводить до більшого виходу 2-нітробутану.

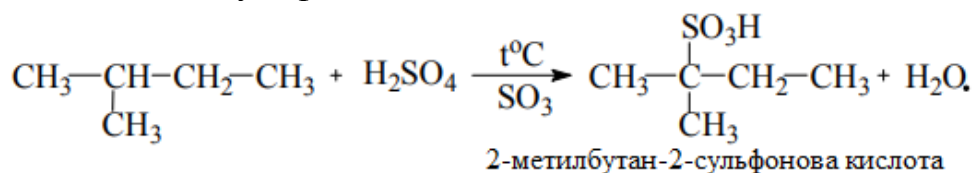
Пізніше був розроблений спосіб нітрування насичених вуглеводнів у газовій фазі, при якому пари алкану взаємодіють із парами нітратної кислоти. Реакція супроводжується крекінгом вуглеводнів, у результаті чого утворюється

суміш мононітропохідних. Так, при нітруванні етану утворюються нітроетан та нітрометан.



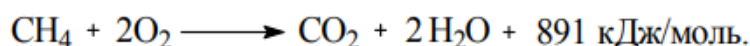
Нітросполуки алканів – безбарвні рідини, які не розчиняються у воді, зі слабким ефірним запахом.

Реакція із сульфатною кислотою (реакція сульфування). На холоді сульфатна кислота (олеум), що димиться, не діє на насичені вуглеводні, але за високої температури вона може їх окислювати. При температурі 100 °С розгалужені алкани реагують з олеумом, утворюючи продукт заміщення Гідрогену при $\text{C}_{\text{трет.}}$ на залишок сульфатної кислоти — SO_2OH (сульфогрупу), який називається алкансульфоноювою кислотою:

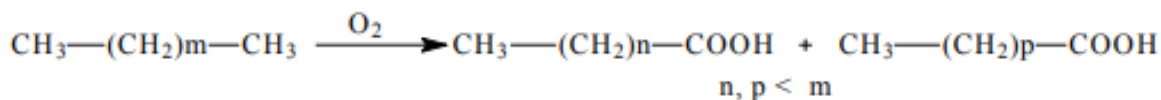


Сульфо кислоти насичених вуглеводнів з ланцюгом з 8 – 20 атомів Карбону знайшли застосування при отриманні детергентів – синтетичних миючих засобів.

Дія окисників. При низьких температурах граничні (насичені) вуглеводні стійкі навіть до дії сильних окисників. Так, наприклад, розчин KMnO_4 або хромова суміш ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) при 20 °С не окислюють граничні вуглеводні і при дії на них не змінюють свого забарвлення. При високих температурах під дією кисню повітря алкани спалахують і згоряють з утворенням CO_2 та H_2O , виділяючи велику кількість тепла. На цьому ґрунтується їх застосування, в якості палива:



При згорянні 1 кг метану виділяється 55000 кДж тепла. на даний час розроблено способи окислення вуглеводнів киснем повітря за низьких температур на каталізаторах. З газової фракції нафти шляхом окислення вдається отримати суміші вищих жирних кислот, що можна представити схемою.

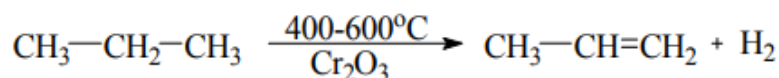


Окислення супроводжується розривом карбонових ланцюгів, тому кислоти, що утворюються, містять менше С-атомів, ніж вихідні вуглеводні. Цей процес має велике значення, оскільки вищі жирні кислоти використовують для приготування свічок та різноманітних миючих засобів.

Крекінг вуглеводнів. При високих температурах (450 – 550 °С) без доступу повітря вуглеводні розпадаються із розривом карбонових ланцюгів та утворенням більш простих алканів та ненасичених вуглеводнів. Такий процес називають *крекінгом* (розщепленням). Розкладання вуглеводнів при температурах 800 °С і вище призводить до утворення найпростіших газоподібних вуглеводнів; крім того, при цьому відбувається замикання карбонових ланцюгів

у цикли та утворення ароматичних вуглеводнів. Цей процес називають *піролізом*. Застосування у процесах крекінгу і піролізу спеціальних каталізаторів і тиску дозволяє керувати цими процесами та отримувати цільові продукти.

Реакція дегідрування. Полягає у відщепленні від молекул алканів Гідрогену і призводить до утворення ненасичених та циклічних вуглеводнів. Вона має велике промислове значення. Дегідрування алканів потребує присутності гетерофазних каталізаторів – **Cr₂O₃, Pt, Pd, Ni**. Утворення пропілену:

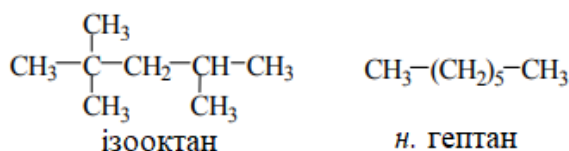


2. Детонаційні властивості вуглеводнів

2.1. Октанове число. Алкани входять до складу бензинів, що використовуються як пальне для двигунів внутрішнього згорання. У циліндрі двигуна пари пального піддаються максимальному стиску; при запаленні вуглеводні, що входять до його складу, миттєво розкладаються з вибухом, утворюючи продукти повного згорання (**CO₂**, пари **H₂O**).

Однак цей процес може супроводжуватися так званою детонацією, тобто передчасним вибухом пального до досягнення максимального стиснення. При детонації відбувається неповне згорання (з утворенням **C**, **CO**, **H₂** та нижчих вуглеводнів), енергія палива використовується не повністю, порушується ритм роботи двигуна. З'ясовано, що детонаційні властивості вуглеводнів залежать від їхньої будови: чим більше розгалужений ланцюг вуглеводню, тобто чим більше в його молекулі третинних і четвертинних карбонових атомів, тим менше він схильний до детонації і тим вища його якість, як пального; нормальні вуглеводні найбільш схильні до детонації.

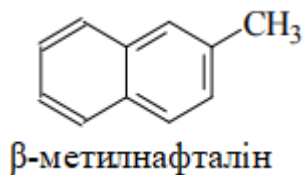
Так, високі антидетонаційні властивості має 2,2,4-триметилпентан (ізооктан), що входить до складу бензинів; найбільш схильний до детонації н-гептан. З ізооктану та н-гептану готують стандартні суміші, з детонаційними властивостями яких, порівнюють аналогічні властивості різних сортів бензину, які характеризують, так званим, октановим числом (**о.ч.**). **О.ч.** пального, що дорівнює 85, означає, що воно за детонаційними властивостями подібне суміші, що містить 85% ізооктану та 15% н-гептану:



Високоякісне пальне для авіаційних та автомобільних моторів має мати **о.ч.** вище 90, тобто високооктанові бензини повинні бути багаті на вуглеводні з розгалуженим карбоновим ланцюгом. Антидетонаційні властивості бензинів можуть бути підвищені додаванням до них різних речовин (антидетонаторів), наприклад тетраетилсвинцю (**C₂H₅)₄Pb**, солі марганцю.

2.2. Цетанове число. Цілком інші вимоги пред'являються до дизельного палива. В цьому випадку пальне впорскується в камеру з нагрітим повітрям і повинно згоріти з вибухом. Тому тут здатність до займання грає позитивну роль.

Ідеальним паливом для дизелів є н-цетан (н-гексадекан) із *цетановим числом* 100; еталоном найбільш поганого дизельного палива є *β-метилнафталін* (цетанове число 0).



В якості дизельного палива особливо придатні середні фракції нафти, що киплять у межах 230–290 °С. Для підвищення здатності дизельного палива до займання додають органічні нітросполуки в якості прискорювача запалювання.

3. Природні джерела насичених вуглеводнів

Основну кількість алканів використовують у вигляді їх сумішей і одержують із природних копалин – нафти, газу, сланців, гірського воску.

Природні горючі газу є сумішами газоподібних вуглеводнів; вони містяться в земній корі, утворюючи іноді величезні газові родовища. Крім того, горючі газу супроводжують нафти (природний нафтовий газ) і часто у великих кількостях виділяються зі свердловин у процесі нафтовидобутку (попутний нафтовий газ). Головна складова частина природних газів – *метан*. Нафтовий газ поряд з метаном містить *етан, пропан, бутан та ізобутан*.

Природний газ – дешеве та ефективне паливо, що використовується як у промисловості, так і в побуті, а також цінна хімічна сировина. Особливо перспективне використання для хімічної промисловості попутного нафтового газу: вуглеводні, що містяться в ньому, є вихідними речовинами для отримання *синтетичного каучуку, пластичних мас* та інших матеріалів.

Нафта – природна копалина, що є складною сумішшю органічних речовин, головним чином вуглеводнів.

Вона є найціннішим продуктом, з використанням якого пов'язані найрізноманітніші галузі господарства. Склад нафти неоднаковий у різних родовищах. Деякі нафти містять значну кількість ароматичних вуглеводнів. Нафта складається як з рідких, так і з розчинених у ній твердих і газоподібних вуглеводнів. При великому вмісті газів нафта іноді під їх тиском фонтанує із свердловин.

Нафта – ефективне та дешеве паливо. Крім того, вона є найбільш цінною хімічною сировиною, на основі якої отримують *синтетичний каучук, пластмаси* та інші речовини. Шляхом перегонки з нафти одержують продукти різного призначення. Головний спосіб переробки нафти – *фракціонування* (перегонка), при якому (після попереднього видалення газів) виділяють такі основні нафтопродукти:

– *Бензин (сирий)* (C₅ – C₁₂), T_{кип.} = 40 – 190 °С, густина: 0,700 – 0,780 г/см³.

- *Лігроїн* (суміш вуглеводнів $C_7 - C_{13}$), $T_{\text{кип.}} = 120 - 235 \text{ }^\circ\text{C}$, густина: $0,785 - 0,795 \text{ г/см}^3$. Застосовується як наповнювач рідинних приладів, екстрагент.
- *Гас* ($C_9 - C_{16}$), $T_{\text{кип.}} = 200 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$, густина: $0,790 - 0,846 \text{ г/см}^3$.
- *Газойль* ($C_{15} - C_{20}$), $T_{\text{кип.}} = 220 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$, густина: $0,820 - 0,919 \text{ г/см}^3$.
- *Нафтові залишки* (мазут).

Бензинова фракція містить вуглеводні з 5 – 12 атомами Карбону. Повторними розгонками з неї виділяють *петролейний* або *нафтовий ефір* ($T_{\text{кип.}} = 40 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$), бензини різних призначень – авіаційний, автомобільний ($T_{\text{кип.}} = 70 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$) та інші. *Гасова фракція* містить вуглеводні з 9 – 16 карбоновими атомами, а *нафтові залишки* (мазут) – суміш вищих вуглеводнів. З мазуту при температурі вище $300 \text{ }^\circ\text{C}$ відганяється деяка кількість продуктів, що не розкладаються при цій температурі, які називаються *соляровими оліями* і застосовують як різні мастильні засоби. Крім того, з мазуту шляхом очищення, перегонки під зменшеним тиском або з водяною парою отримують і такі цінні продукти, як *вазелін* і *парафін* (останній є сумішшю твердих вуглеводнів, якими особливо багаті деякі сорти нафти). Залишок після переробки мазуту – так званий *гудрон* – застосовують для покриття доріг.

Мазут використовують і безпосередньо як паливо. Найбільш цінними для сучасної техніки продуктами переробки нафти є бензини. Однак при прямій перегонці з нафти утворюється не більше 20% бензинової фракції. Вихід її може бути збільшено до 60 – 80% за допомогою *крекінгу* вищих нафтових фракцій.

Розрізняють такі основні типи крекінгу:

- *Рідкофазний*, при якому сировина (мазут) подається в печі крекінгу в рідкому вигляді;
- *парофазний*, коли сировина подається у вигляді пари;
- *каталітичний*, при якому сировина розкладається на спеціальних каталізаторах.

Залежно від типу крекінгу отримують *крекінг-бензини*, що відрізняються за складом і мають різні призначення.

При крекінгу поряд з рідкими бензиновими вуглеводнями виходять простіші газоподібні, головним чином, ненасичені вуглеводні. Вони утворюють так звані *гази крекінгу* (до 25% від нафтопродукту, що піддається крекінгу) і є цінним промисловим джерелом ненасичених вуглеводнів. Деяка кількість легкого бензину може бути отримано шляхом стиснення нафтового газу, при цьому пари бензинових вуглеводнів, що містяться в ньому, згущуються, утворюючи газовий бензин.

Гірський віск, або озокерит, є сумішшю твердих вуглеводнів. Запаси його знайдені на острові Челекен у Каспійському морі, Середня Азія, Польща. З озокериту виділяють тверду речовину *церезин* – замітник воску.

НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

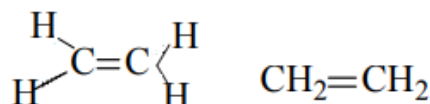
Ненасиченими вуглеводнями називають вуглеводні, елементний склад яких характеризується меншим вмістом Гідрогену в порівнянні з граничними вуглеводнями, що мають таке ж число С-атомів. У ненасичених вуглеводнях С-атом також чотиривалентний, але крім одинарних зв'язків, може утворювати між собою кратні (подвійні чи потрійні) зв'язки.

Завдяки наявності кратних зв'язків атоми Карбону в ненасичених вуглеводнях не дуже насичені Гідрогеном; звідси і виникла назва – ненасичені. На відміну від алканів, ненасичені вуглеводні виявляють високу активність у хімічних реакціях і особливо схильні до реакцій приєднання.

1. Алкени (олефіни)

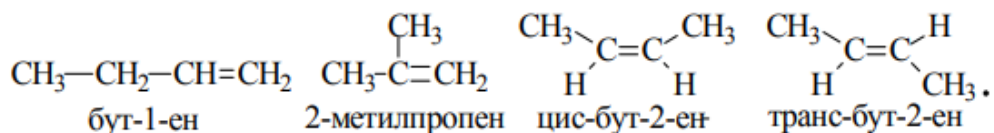
1.1. Гомологія, ізомерія та номенклатура алкенів. Алкенам (етиленовими вуглеводнями або олефінами) називають ненасичені вуглеводні, в молекулах яких між С-атомами є один подвійний зв'язок, тобто угруповання $>C=C<$. Етиленові вуглеводні утворюють гомологічний ряд, склад кожного члена якого виражається загальною емпіричною формулою C_nH_{2n} .

Родоначальником цього ряду є вуглеводень етилен складу C_2H_4 .

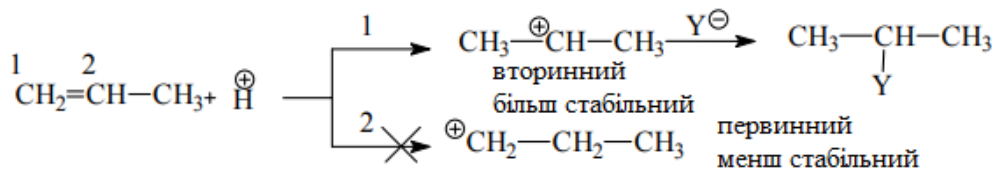


Обидва атоми Карбону та всі Н-атоми в етилені рівноцінні. Тому етилену відповідає один одновалентний радикал $\text{CH}_2=\text{CH}-$, названий вінілом (див. табл. 2).

Як і в ряду алканів, у етиленових вуглеводнів, починаючи з гомологів, що містять чотири карбонові атоми, проявляється ізомерія. Однак алкени мають більше ізомерів, ніж алкани з тим самим числом карбонових атомів, оскільки крім ізомерії карбонового скелета для алкенів характерна ізомерія положення подвійного зв'язку та геометрична ізомерія. Так, є тільки два ізомерні алкани складу C_4H_{10} – бутан та ізобутан. Ненасичених же вуглеводнів складу C_4H_8 існує чотири:



Подвійний зв'язок перешкоджає обертанню зв'язаних нею атомів коло лінії зв'язку. Тому будова молекул *цис*- та *транс*-бут-2-енів у просторі зафіксована; відстань між метильними групами в кожній з них різна, і, отже, розміри цих молекул неоднакові. Така відмінність у просторовій будові призводить і до різних властивостей: так, *цис*-ізомер має $T_{\text{пл}} = -138,9^\circ\text{C}$, а $T_{\text{кип}} = +3,5^\circ\text{C}$, а *транс*-ізомер: $-105,5^\circ\text{C}$ і $+0,9^\circ\text{C}$ відповідно. Геометрична ізомерія можлива тільки в тому випадку, коли в алкені обидва замісники при кожному з С-атомів етиленової групи різні. Наприклад, для бутилену з подвійним зв'язком між

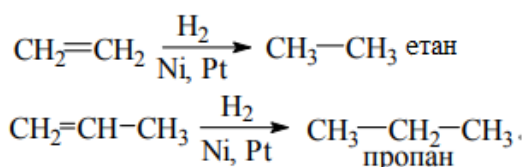


Вторинний карбкатіон стабільніший за первинний, тому він утворюється швидше, і реалізується саме цей напрямок реакції. Правило Марковнікова підпорядковується загальному правилу:

в умовах рівноваги реакція перебігає у напрямку утворення в лімітуючій стадії більш стабільного інтермедіату.

Реакція з бромом зручна для якісного та кількісного визначення ненасичених сполук; при їх взаємодії з бромом або його розчинами (зазвичай застосовують бромну воду (1 – 3% розчин бром у воді)) буре забарвлення реагентів відразу зникає.

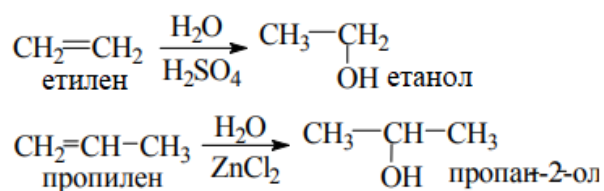
При дії на етиленові вуглеводні молекулярного водню в присутності каталізаторів (Ni, Pt) атоми Гідрогену легко приєднуються до карбонових атомів, з'єднаних подвійним зв'язком, при цьому π -зв'язок розривається, а σ -зв'язок зберігається.



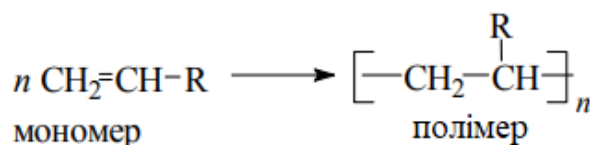
Ця реакція має велике практичне значення для перетворення ненасичених сполук різних класів на алкани.

Гідрування застосовують, наприклад, у харчовій промисловості при отриманні твердих жирів з рідких рослинних олій.

У звичайних умовах етиленові вуглеводні не реагують з водою, але при нагріванні у присутності каталізаторів (хлористий цинк, сульфатна кислота) вода приєднується до карбонових атомів подвійного зв'язку з утворенням спиртів. Гомологи етилену приєднують воду за правилом Марковнікова:



Реакції полімеризації алкенів є найбільш значущими для практики. Полімеризацією називають процес утворення гігантської молекули (макромолекули полімеру) шляхом послідовного приєднання один до одного цілого числа простих молекул (мономерів):



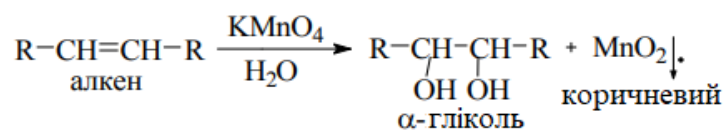
де n – ступінь полімеризації, що показує число мономерних одиниць, що містяться в молекулі полімеру.

Полімеризація алкенів протікає як за *гомолітичним* (радикально-ланцюговим), так і за *іонним* механізмом (катіонна, координатно-іонна полімеризація). Радикально-ланцюгова полімеризація вимагає жорстких умов (високі тиск і температура) і присутності ініціаторів (пероксида), але дає продукт невисокої якості: низька молекулярна маса і $T_{пл}$, велика полідисперсність, низькі механічні характеристики.

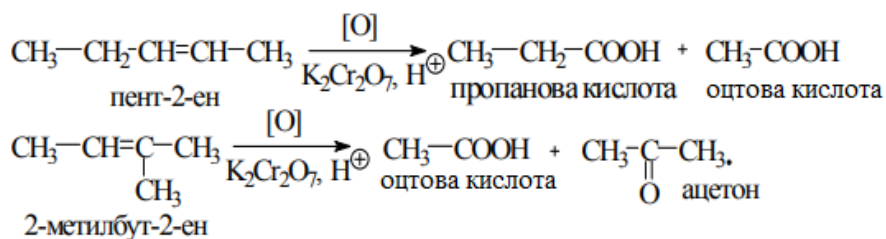
Полімери з найкращими фізико-механічними характеристиками отримують проведенням координаційної полімеризації на каталізаторах *Циглера-Натта* (комплекс $Al(C_2H_5)_3 \cdot TiCl_4 + Li$). Полімеризація по іонному механізму йде в м'яких умовах і для несиметричних мономерів типу $CH_2=CH-R$ може дати стереорегулярні полімери – *ізотактичні* та *сіндіотактичні*, що мають високу щільність та високу механічну міцність.

Реакції окислення, що призводять до збільшення вмісту кисню в сполуці, проходять у ненасичених вуглеводнів, завдяки π -зв'язкам набагато легше, ніж у алканів.

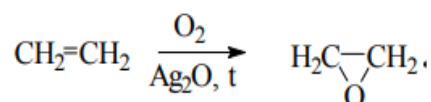
В залежності від активності окисника та умов, ненасичені вуглеводні окислюються до різних продуктів (епоксидів, гліколей, альдегідів та кетонів, карбонових кислот). При високих температурах вони згоряють, утворюючи CO_2 . Однією з найбільш характерних реакцій окислення є взаємодія ненасичених вуглеводнів з нейтральним або слаболужним розчином $KMnO_4$. При цьому утворюються цис-діоли:



Реакція протікає у водному розчині, тому за подвійним місцем зв'язку приєднується Окисген із окисника – $KMnO_4$. Розглянута реакція дуже чутлива, і її використовують для *якісного визначення ненасичених сполук*: вже при 20 °C фіолетове фарбування нейтрального або лужного розчину $KMnO_4$ зникає та утворюється бурий осад MnO_2 . У кислому середовищі відбувається повне знебарвлення реактиву, оскільки Mn^{+7} відновлюється до безбарвного іона Mn^{+2} . При дії сильних окисників молекули етиленових вуглеводнів розпадаються з розривом карбонового ланцюга по подвійному зв'язку, утворюючи карбонові кислоти та кетони.



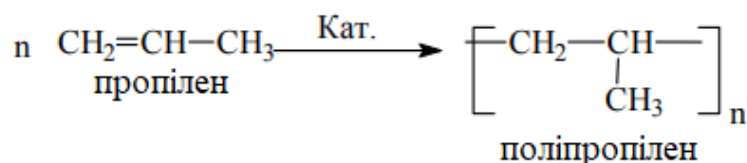
Великий практичний інтерес представляє пряме каталітичне окислення етилену киснем повітря, в результаті якого утворюється окис етилену – цінна вихідна речовина для багатьох синтезів:



Окремі представники етиленових вуглеводнів. Етилен можна отримати з етилового спирту під дією концентрованої H_2SO_4 . В промисловості використовують етилен газів крекінгу, а також етилен, який отримують дегідруванням етану, що входить до складу попутного нафтового газу. Етилен – безбарвний горючий газ, майже без запаху; у воді при $0\text{ }^\circ\text{C}$ розчиняється до обсягу етилену. Теплота згорання $11\ 200\text{ ккал/кг}$, область займання $3 - 32\%$ об.; в повітрі горить слабким полум'ям. Температура горіння – $2112\text{ }^\circ\text{C}$. До температури $350\text{ }^\circ\text{C}$ стійкий, але вище за неї починає розкладатися на метан та ацетилен. При вищих температурах – на ацетилен та водень.

Етилен використовують для синтезу етанолу, різних галогенпровідних, окису етилену, для отримання поліетилену та інших синтетичних полімерів. Застосовують для прискорення дозрівання овочів і фруктів, достатньо додати до повітря $0,005-0,01$ об'ємного відсотку етилену.

Пропілен входить до складу газів крекінгу і може бути отриманий дегідруванням пропану, що входить до складу попутного нафтового газу. Служить сировиною для отримання гліцерину та ізопропілового спирту, з останнього потім одержують ацетон. Полімеризацією пропілену отримують поліпропілен:

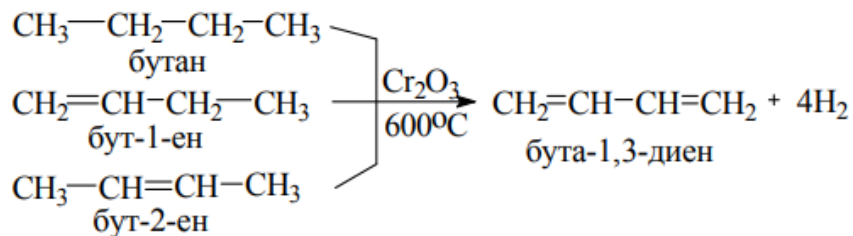


В якості каталізатора використовують суміш триетилалюмінію $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ з чотирьохлористим титаном TiCl_4 (каталізатор *Циглера – Натта*). Поліпропілен має кращі деякі технічні показники, ніж поліетилен: має більш високу температуру плавлення ($164 - 170\text{ }^\circ\text{C}$), стійкий до дії кислот і олій, навіть за підвищеної температури. Поліпропіленова плівка прозоріше і міцніше поліетиленової плівки.

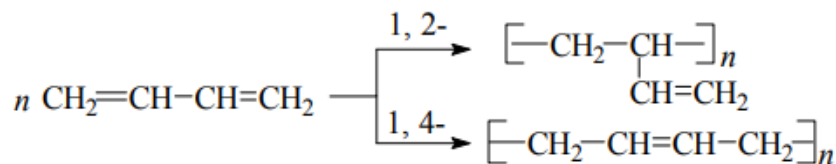
Внаслідок більшої стійкості до дії теплоти харчові продукти, упаковані в поліпропіленову плівку, можна заздалегідь стерилізувати.

Пропілен – безбарвний горючий газ. Теплота згорання складає 10900 ккал/кг ; Розчинність у воді незначна.

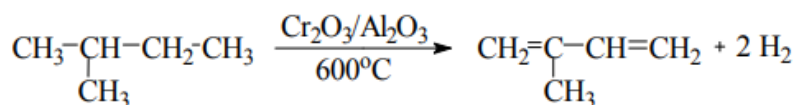
Бутилени (бутен-1, бутен-2, ізобутилен) – безбарвні горючі гази. Разом з бутаном їх виділяють з пари крекінгу (бутан – бутенова фракція). Шляхом дегідрування цю суміш перетворюють на бутадиєн-1,3 – вихідну сировину для отримання одного з видів синтетичного каучуку. Теплота згорання 10800 ккал/кг . При полімеризації ізобутилену в присутності сульфатної кислоти отримують *ізооктан*, а на каталізаторах BF_3 або AlCl_3 – поліізобутилен.



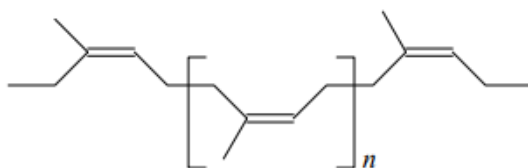
Бутадієн має велике господарське значення, тому що є вихідною речовиною для отримання синтетичного каучуку, що служить основою для виробництва шин та гумотехнічних виробів. Полімеризація алкадієнів може протікати за схемою 1,2- та 1,4- приєднання:



2-Метил-1,3-бутадієн (ізопрен). Ізопрен – безбарвна рідина, що кипить при +34 °С. Полімеризуючись у рослинній клітині, наприклад гевеї бразильської або кульбаби, утворює натуральний каучук. Сухою перегонкою каучуку ізопрен і був вперше отриманий в чистому вигляді. Розроблено різні методи синтезу ізопрену. Найбільш економічно вигідна реакція дегідрування *ізопентану* (2-метилбутану), яку ведуть при 600 °С під невеликим тиском у присутності каталізатора ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$) за схемою:

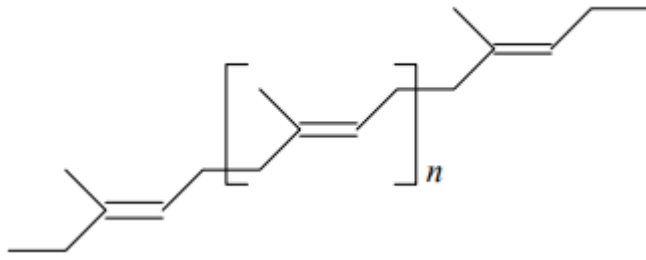


Сам ізопентан може бути отриманий з деяких бензинових фракцій під час перегонки нафти. Шляхом полімеризації з ізопрену виходить продукт, дуже близький до натурального каучуку. Реакція протікає подібно до 1,4-полімеризації 1,3-бутадієну і призводить до утворення *цис*-поліізопрену (натуральний каучук)



і *транс*-поліізопрену (гуттаперча) .

Гуттаперча – твердий і тендітний полімер, який не знайшов широкого практичного застосування. *Каучуки* – це м'які, пластичні, термічно нестійкі полімери, які шляхом вулканізації перетворюють на пружний, міцний, термостійкий матеріал (гуму). Суть вулканізації, відкритої в 1839 р. Ч. Гудьєром, полягає у зшиванні полімерних ланцюгів каучуку сирого з утворенням сітчастої структури. Крім сірки в гумові композиції вводять наповнювачі (сажа), пластифікатори, антиоксиданти, барвники та інше.



3. Ненасичені вуглеводні ряду ацетилену (алкіни)

Вуглеводнями ряду ацетилену або ацетиленовими вуглеводнями називають ненасичені вуглеводні, в молекулах яких є потрійний зв'язок, тобто угруповання $\text{—C}\equiv\text{C—}$.

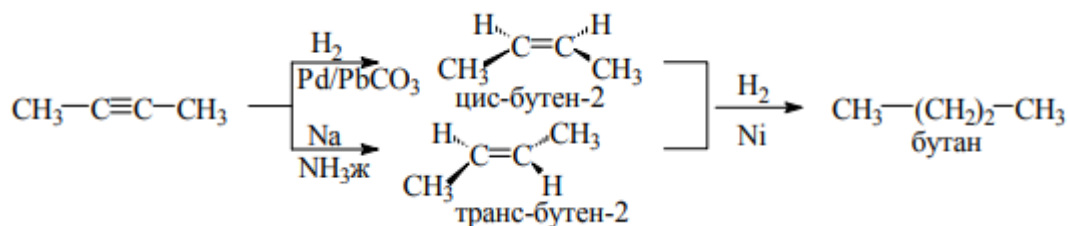
3.1. Гомологія, ізомерія та номенклатура. Склад кожного члена гомологічного ряду ацетиленових вуглеводнів може бути виражений загальною емпіричною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Найпростішим членом цього ряду є вуглеводень ацетилен складу C_2H_2 , будову якого виражають структурна та спрощена структурна формули: $\text{H—C}\equiv\text{C—H}$ і $\text{CH}\equiv\text{CH}$. Гомологи ацетилену можна розглядати як його похідні, що утворилися в результаті заміщення одного або двох H -атомів на R . Ізомерія ацетиленових вуглеводнів, так само, як і етиленових, обумовлена будовою карбонового скелету та положенням кратного зв'язку. Але *цис-*, *транс-*ізомерія у алкінів неможлива через лінійну геометрію потрійного зв'язку. Розрізняють два типи ацетиленових сполук $\text{R—C}\equiv\text{C—H}$ та $\text{R—C}\equiv\text{C—R}'$. Сполуки першого типу, в яких при атомі Карбону з потрійним зв'язком знаходиться Гідроген називають алкінами з кінцевим потрійним зв'язком або «термінальними алкінами». На відміну від симетричних алкінів термінальні виявляють кислотні властивості, що дозволяє легко розрізнити між собою ці типи алкінів.

3.2. Фізичні властивості. Залежність зміни фізичних властивостей у гомологічних рядах ацетиленових вуглеводнів по мірі зростання числа атомів карбону в їх молекулах аналогічні тим, які спостерігаються в рядах граничних та етиленових вуглеводнів. Найпростіші гомологи нормальної будови до C_5H_8 – газу, від C_5H_8 до $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ – рідини, вищі ацетиленові вуглеводні – тверді тіла. Всі ці сполуки безбарвні, майже не розчинні в воді.

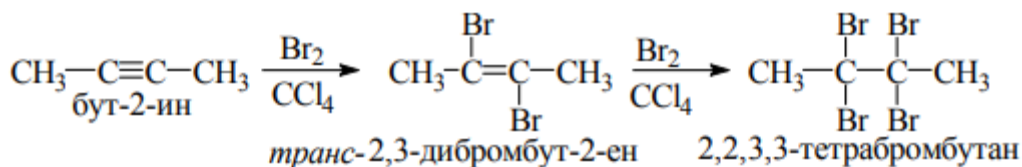
3.3. Хімічні властивості. Ацетиленовим вуглеводням, як і етиленовим, властиві реакції приєднання, окислення і полімеризації по кратному зв'язку, в даному випадку потрійному, а також новий клас реакцій – утворення ацетиленідів, який можливий завдяки кислотним властивостям термінальних алкінів. Реакції електрофільного приєднання йдуть ступінчасто: при взаємодії з 1 моль реагенту утворюються похідні етиленових вуглеводнів. Потім розривається і подвійний зв'язок, приєднуючи ще один моль реагенту та утворюючи похідні граничних вуглеводнів. При енергійній хімічній дії можливий розпад молекул з розривом карбонового ланцюга за місцем потрійного зв'язку.

Реакція приєднання. *Приєднання водню* (реакція гідрування). У присутності каталізаторів (наприклад, Pt або Pd , «отруєних» для зниження

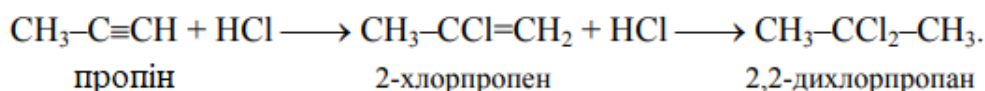
активності PbCO_3) молекула водню атакує кратний зв'язок з одного боку (*син*-приєднання), утворюючи *цис*-ізомер алкену. Якщо алкін відновлювати металевим натрієм у рідкому амоніаку, то реакція йде як *анти*-приєднання і утворюються *транс*-ізомери алкенів.



Приєднання галогенів також протікає етапами. Найбільш зручна реакція з бромом, яка, як і у випадку етиленових вуглеводнів, може бути використана для виявлення потрійного зв'язку зникнення жовтого забарвлення розчину бром.



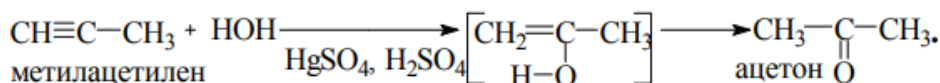
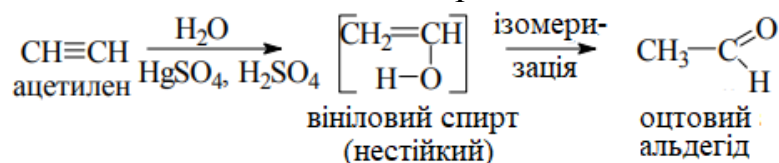
Приєднання галогеноводородів йде східчасто і, у разі термінальних алкінів, з дотриманням правила Марковнікова на обох стадіях реакції:



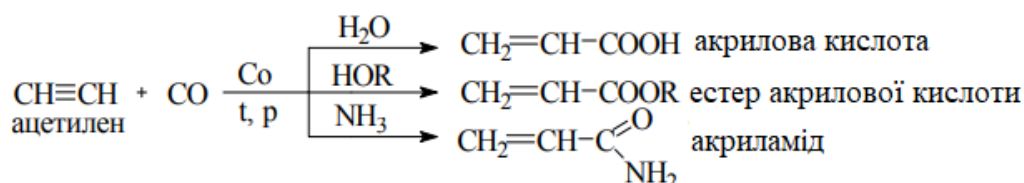
Приєднання води (реакція гідратації, 1881, М. Кучеров) відбувається в присутності солей окисної ртуті в сульфатнокислому розчині. Утворюється вініловий спирт, який нестійкий і перегрупується за *правилом Ельтькова*:

Гідроген гідроксильної групи переміщується до сусіднього С-атому, π -С-С-зв'язок якого розривається і виникає новий подвійний зв'язок між Карбоном та Оксигеном.

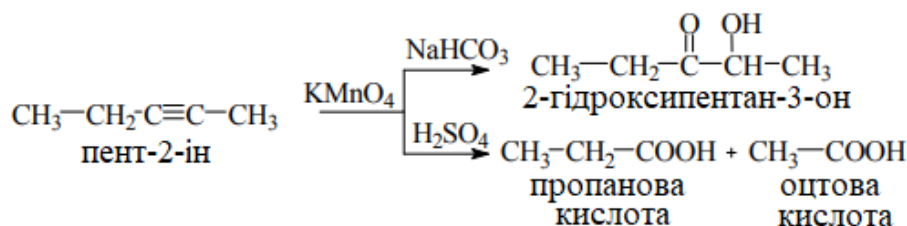
Таким чином, в результаті реакції утворюється сполука з карбонільною групою ($>\text{C}=\text{O}$). З ацетилену при гідратації отримують *оцтовий альдегід*, а взаємодія з водою його гомологів – завжди призводить до *кетонів*:



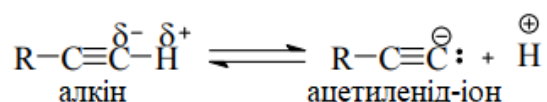
Приєднання монооксиду карбону (реакція *В. Ренне*) йде в присутності кобальтових каталізаторів і дає похідні етилену, що застосовуються як мономери:



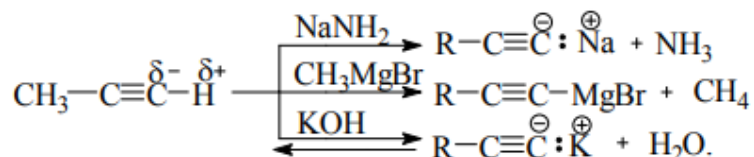
Реакція окислення. Ацетиленові вуглеводні оксидуються ще легше, ніж етиленові, зазвичай із розпадом молекули за місцем потрійного зв'язку та утворенням карбонових кислот. Фіолетове забарвлення содового розчину KMnO_4 при його дії на алкіни швидко зникає, що служить якісною реакцією на ці ненасичені сполуки; у кислому середовищі KMnO_4 окислює алкіни до карбонових кислот:



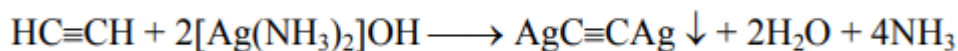
Реакції алкінів по термінальному С–Н-зв'язку. Реакції приєднання та окислення алкінів аналогічні реакціям вуглеводнів ряду етилену. Відмінною рисою алкінів є рухливість атомів Гідрогену, зв'язаних з С-атомами при потрійному зв'язку. Внаслідок підвищеної електронегативності sp -гібридного С-атома, кінцевий $\equiv\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ зв'язок має помітну полярність. Тому в присутності сильних основ можливий розрив С–Н зв'язку з утворенням *ацетиленід-іону* та передачею протона основі:



Кислотність алкінів невисока і проявляється тільки при взаємодії з дуже сильними основами, такими як амід натрію NaNH_2 , металоорганічні сполуки, сухі порошкоподібні луки. При цьому Гідроген заміщується на метал і утворюються ацетиленіди:



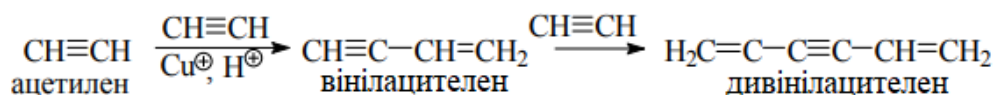
При пропусканні струменя ацетилену в безбарвний прозорий розчин оксиду срібла в аміачній воді $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – утворюється *білий осад* ацетиленіду срібла:



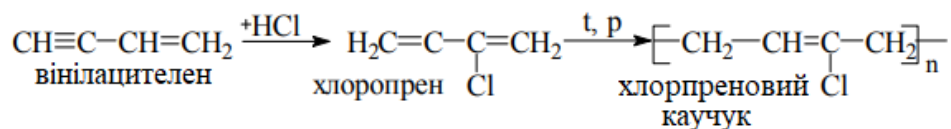
Аналогічно при взаємодії ацетилену та термінальних алкінів з аміачним розчином солі закису міді $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ утворюється *червоно-бурий осад* ацетиленіду міді складу $\text{CuC}\equiv\text{CCu}$ або $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CCu}$. Таким чином, реакції з аміачними розчинами AgNO_3 або CuCl є якісними на алкіни з кінцевим потрійним зв'язком. Ацетиленіди срібла та міді в сухому вигляді сильно вибухають від удару чи при нагріванні. Під дією соляної кислоти ацетиленіди розкладаються з виділенням вихідного ацетиленового вуглеводню.

Полімеризація ацетилену. При пропусканні ацетилену над нагрітим активованим вугіллям (400 °С) відбувається його тримеризація з утворенням циклічного вуглеводню – бензену (*метод Н. Д. Зелінського та Б. А. Казанського*).

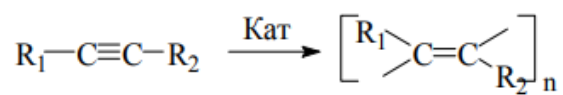
Перетворення ацетилену в бензен відбувається при простому нагріванні його в скляних трубках, але при 500 °С (1860 р., *М. Бертло*). У присутності солей міді і кислоти ацетилен легко димеризується і далі тримеризується:



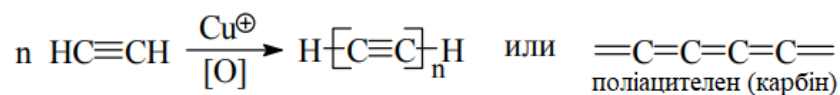
Продукт димеризації (вінілацетилен) використовують для одержання хлоропренового каучуку:



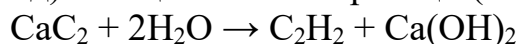
У присутності вільних радикалів або спеціальних металоорганічних каталізаторів алкіни полімеризуються з утворенням спряжених полієнів, які використовуються для отримання органічних напівпровідників:



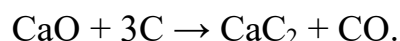
Продукт полімеризації ацетилену у присутності одновалентної міді та окисників називається карбіном і може розглядатися як третя *алотропна модифікація* Карбону (поряд з *алмазом* та *графітом*). Молекули карбіну складаються тільки з С-атомів, що перебувають у *sp*-гібридному стані:



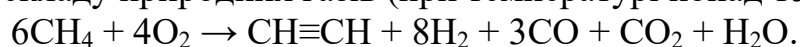
3.4. Окремі представники. *Ацетилен* – безбарвний горючий та вибухонебезпечний газ; $T_{\text{кип.}} = -83,6$ °С. Теплота згоряння – 48116 кДж/моль; один об'єм C_2H_2 розчиняється в одному об'ємі води при 20 °С. Ацетилен розкладається зі значним виділенням тепла та, за певних умов, з вибухом. У чистому вигляді майже не має запаху; неприємний запах технічного ацетилену обумовлений наявністю в ньому домішок. На повітрі ацетилен горить полум'ям, яке сильно коптить. У техніці величезна кількість ацетилену одержують дією води на карбід (ацетиленід) кальцію CaC_2 по реакції (*Велер*, 1862).



У свою чергу карбід кальцію одержують в електричних печах з негашеного вапна та вугілля:



На даний час ацетилен отримують термоокисаційним крекінгом метану, що входить до складу природних газів (при температурі понад 1500 °С):



Ацетилен є цінною вихідною речовиною для багатьох промислових синтезів. З нього по реакції Кучерова отримують *оцтовий альдегід*, який потім перетворюють або на *оцтову кислоту*, або в *етиловий спирт*. Ацетилен є

вихідним матеріалом для отримання особливого виду синтетичного каучуку (поліхлоропренового), пластмас, різних розчинників.

Ацетилен дуже небезпечний у використанні. З повітрям або з киснем утворює гримучу суміш (1 об'єм ацетилену та 2,5 об'єму кисню); ацетиленіди срібла та міді легко вибухають при ударі. В процесі експлуатації ацетилен або відразу ж пускають у реакцію, або зберігають у сталевих балонах, розчиняючи в ацетоні під тиском.

АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (АРЕНИ)

1. Загальна характеристика вуглеводнів ряду бензену

Перший представник ароматичних вуглеводнів бензол, від критий М. Фарадеєм у 1825 р., має склад C_6H_6 . Він виявився дуже цінною речовиною та знайшов широке застосування. Пізніше було встановлено, що дуже багато органічних сполук є його похідними.

1.1. Будова бензолу та його гомологів. Хімічна природа і будова бензену тривалий час залишалася неясною. Якщо судити за його складом – C_6H_6 , що відповідає формулі C_nH_{2n} , то бензен є ненасиченою сполукою.

Однак бензен не дає характерних для ненасичених сполук реакцій приєднання та окислення: не знебарвлює бромну воду та розчин $KMnO_4$, не полімеризується та термічно стійкий.

Рентгеноструктурні дослідження бензену показали, що всі атоми Карбону та Гідрогену лежать в одній площині, валентний кут дорівнює 120° ; але в його молекулі між С-атомами немає ні простих, ні подвійних зв'язків – всі зв'язки рівноцінні та мають довжину 0,139 нм, що коротше одинарного зв'язку (0,154 нм) і довше подвійного (0,133 нм). Таким чином, геометрія молекули бензену вказує на те, що карбонові атоми знаходяться в sp^2 -гібридному стані.

Кожен С-атом за рахунок sp^2 -гібридних орбіталей утворює три σ -зв'язки – два зв'язки з сусідніми С-атомами і один зв'язок з Н-атомом. У кожного С-атома залишається по одному електрону, що знаходиться на p -орбіталі, перпендикулярній площині молекули.

Легко бачити, що в молекулі бензену є всі умови для виникнення делокалізованих зв'язків – є π, π -спряжена система, осі p -хмар паралельні (рис. 7).

Молекула бензолу містить секстет π -електронів, що знаходяться на замкнутих делокалізованих π -молекулярних орбіталях, які мають високий ступінь симетрії, що забезпечує підвищену енергетичну стабільність молекули (енергія стабілізації бензолу становить 151 кДж/моль).

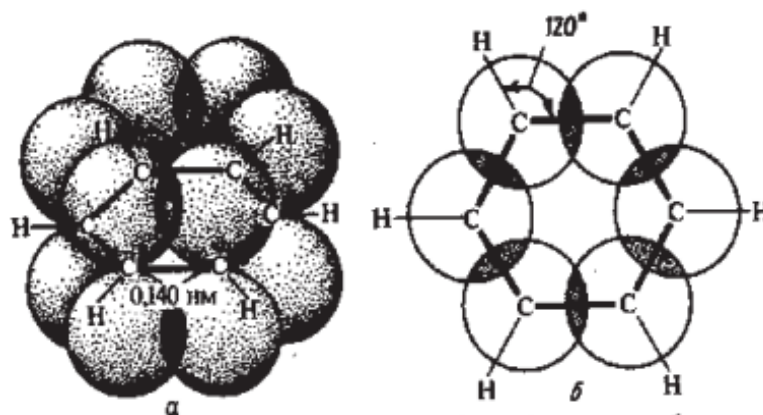
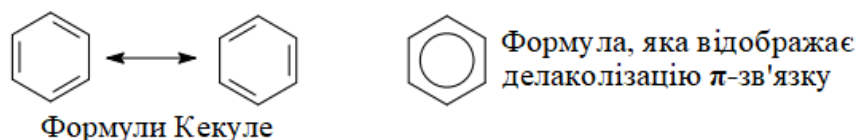


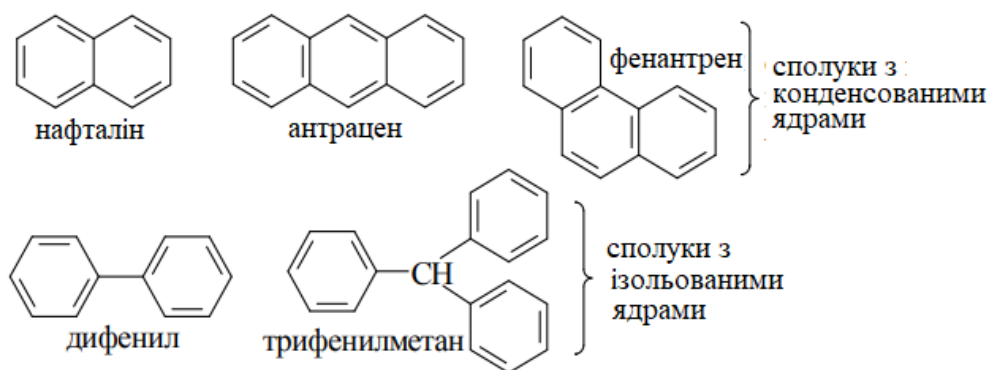
Рис. 7. Молекула бензолу

В даний час формулу бензену можна зображувати наступним чином:

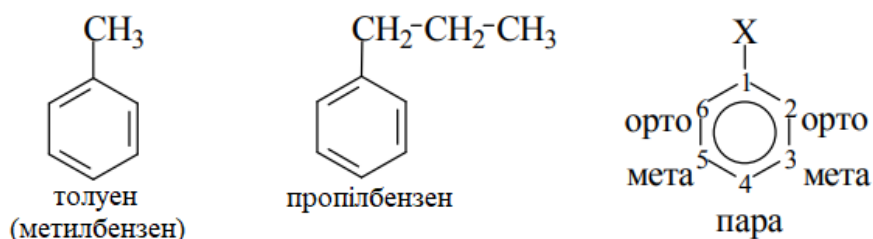


Гомологи бензену являють собою його похідні, утворені в результаті заміщення атомів Гідрогену бензенового ядра на алкільні радикали; їх склад, так само як і бензену, виражається формулою C_nH_{2n-6} . Ароматичні вуглеводні класифікують на однадерні (бензен і його похідні) і багатоядерні, що містять два і більше бензенових ядра.

Серед поліядерних вуглеводнів розрізняють ариени з конденсованими бензеновими ядрами, що мають загальні С-атоми, і з неконденсованими, у яких кожне бензоліне кільце ізольоване:



1.2. Номенклатура ариени. В назвах гомологів бензену вказуються найменування замісників, з'єднаних з бензеновим ядром, і, якщо потрібно, то і їх число. Найпростішим у цьому ряду є метилбензен $C_6H_5-CH_3$; за ним йдуть етилбензен $C_6H_5-CH_2-CH_3$ і пропілбензен $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$. Будова однозаміщених похідних бензену можна подати такими формулами:

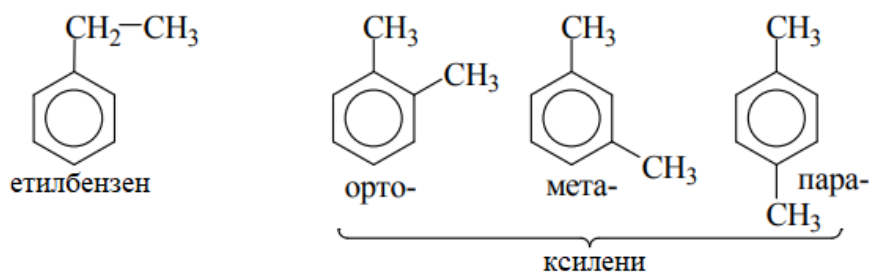


Якщо в бензені є не один, а кілька замісників, то для позначення їхнього взаємного положення С-атоми ядра нумерують. Рівноцінними по відношенню до заступника «X» є положення 2 і 6, які називають «орто» (скорочено *o*-), а також положення 3 та 5 – «мета» (скорочено *m*-). Положення 4 називають «пара» (або *p*-) положення.

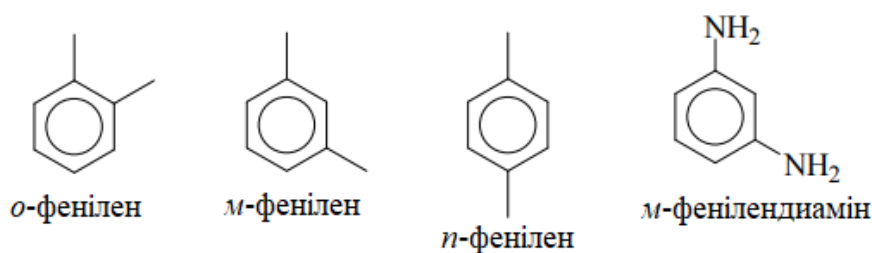
В ряду ароматичних вуглеводнів часто застосовують тривіальні назви, наприклад, метилбензен називають толуеном.

За міжнародною номенклатурою всі ароматичні вуглеводні об'єднують назвою – ариени. Відповідно, їх одновалентні залишки, утворені відібранням Гідрогену від карбонових атомів ядра (одновалентні ароматичні радикали), називають арилами і позначають *Ar* (див. табл. 2). Етилбензену, наприклад,

ізомерні двазаміщені гомологи бензену, що містять у поєднанні з ароматичним ядром два метильні залишки (замісника) $C_6H_5(CH_3)_2$. Вони називаються *диметилбензенами*, або *ксиленами*:



Двовалентні залишки ароматичних вуглеводнів об'єднують назвою арилени. Для бензену можливі три двовалентні радикали $-C_6H_4-$, які називають феніленами.



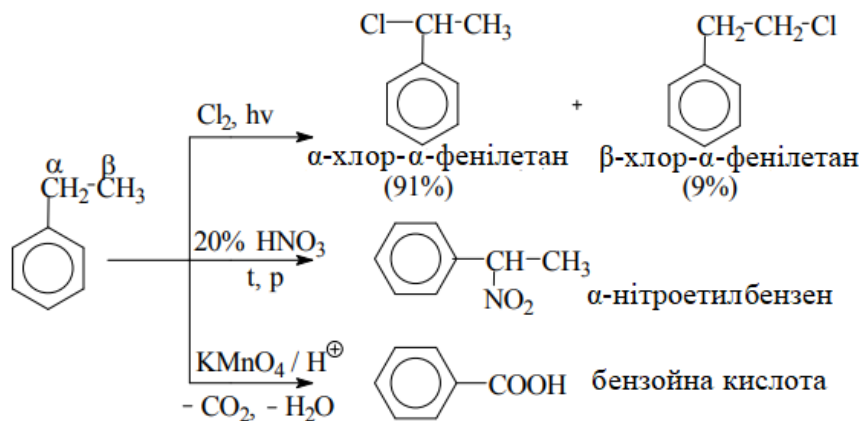
1.3. Фізичні властивості. Бензен та його найпростіші гомологи безбарвні рідини з характерними запахами, що не змішуються з водою. Деякі вищі гомологи – тверді речовини. Температури кипіння та плавлення ароматичних вуглеводнів залежать від величини та ізомерії бічних ланцюгів, а також від взаємного положення їх у бензеновому кільці.

2. Хімічні властивості

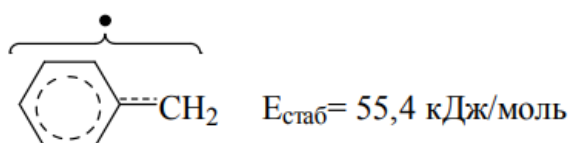
Найбільш типовими реакціями аренів є реакції електрофільного заміщення (S_E -реакції), в яких **Н**-атом бензенового ядра заміщається на електрофільний реагент. Найважче йдуть реакції приєднання, в яких бензен проявляє свою ненасиченість, причому приєднуються відразу 3 моль реагенту. Гомологи бензену в радикальних реакціях поведуться як алкани, хоч і в більш жорстких умовах.

2.1. Радикальні реакції аренів. Радикальне заміщення в бічному ланцюгу гомологів бензену (S_R).

Ці реакції не торкаються бензенового ядра і протікають переважно за α -положенням бічного ланцюга. Підвищена активність бензильного **Н**-атома (α -положення бічного ланцюга) обумовлена зниженням енергії дисоціації зв'язку $C_\alpha-H$:

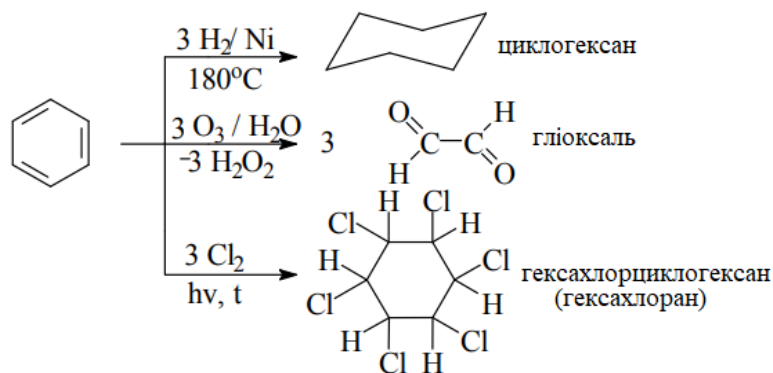


При її розриві утворюється стабільний вільний радикал, енергія якого знижується внаслідок делаколізації неспареного електрона внаслідок перекривання напіввакантної *p*-орбіталі з π -електронами бензенowego кільця:



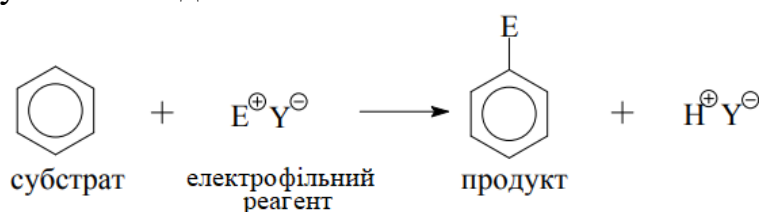
При окисленні гомологів бензену незалежно від довжини та будови бічного ланцюга утворюється бензойна кислота, тобто окислення також йде по C_α -атому.

Радикальне приєднання (A_R). Ці реакції доводять ненасичену природу бензену і протікають у жорстких умовах (УФ опромінення, висока температура, тиск):



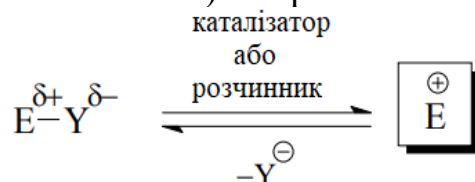
2.2. Реакція електрофільного заміщення (SE). Під дією електрофільних реагентів в присутності каталізаторів (протонні і апротонні кислоти) ариени вступають у реакції заміщення H -атома у бензеновому кільці, утворюючи похідні бензену.

Реакції електрофільного заміщення, що позначаються символом SE , на прикладі бензену можна подати так:

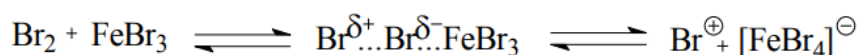


Електрофільними реагентами (E^+) є частинки, що мають високу спорідненість до електронів. Це можуть бути як позитивно заряджені частинки (катиони NO_2^+ , Br^+ , CH_3^+ та інші), так та нейтральні молекули (SO_3). Схильність ароматичних сполук до реакцій електрофільного заміщення пояснюється тим, що ці реакції, на відміну реакцій приєднання, не ведуть до порушення стійкої ароматичної системи і, отже, не вимагають додаткової витрати енергії.

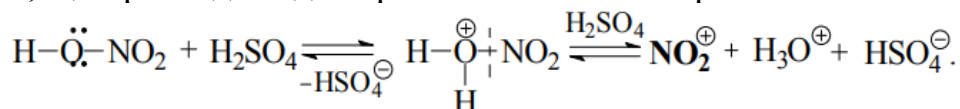
Утворення активного електрофіла відбувається під дією каталізатора (мінеральні кислоти, кислоти Льюїса) або розчинника за схемою:



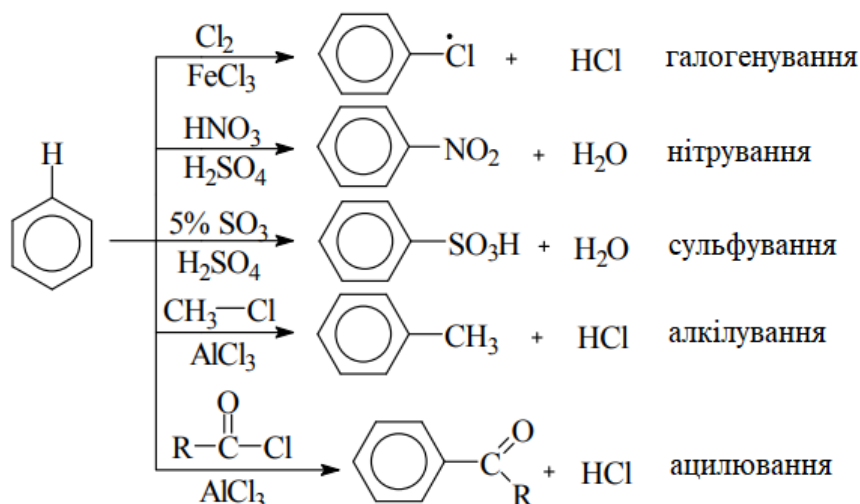
Наприклад, при галогенуванні бензену електрофільна частка (катион галогену) з'являється в присутності каталізатора – кислоти Льюїса ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ та інші), який поляризує молекулу галогену:



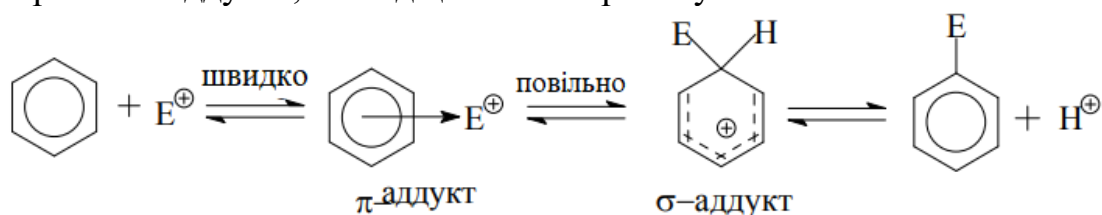
Для нітрування бензену використовується суміш концентрованих нітратної та сульфатної кислот (нітруюча суміш). Роль каталізатора (сульфатної кислоти) при цьому можна відобразити наступною кислотно-основною взаємодією, що призводить до отримання катіона нітронію.



Реакціями електрофільного заміщення в бензеновому кільці є реакції нітрування, сульфування, галогенування, алкілування та ацилювання.



Механізм S_E -реакцій бензену включає три стадії: 1 – утворення π -аддукта; 2 – утворення σ -аддукта; 3 – відщеплення протону.



В процесі електрофільної атаки виділяють стадію утворення π -аддукта в результаті фізичної взаємодії електрофільного реагенту з делокалізованою шестиелектронною системою π -електронів ароматичного ядра. Ця стадія здійснюється завжди швидко і обернено. При цьому відбувається лише незначна поляризація π -електронної хмари.

Друга стадія полягає в перебудові π -аддукта в карбоній катіон, який називається σ -аддуктом. В σ -аддукті ароматичний секстет електронів порушено: чотири з шести π -електронів делокалізовані по p -орбіталям п'яти С-атомів, а шостий атом карбону утворює σ -зв'язок із електрофілом за рахунок двох електронів і переходить зі sp^2 – у sp^3 -гібридний стан. Третя стадія реакції – відщеплення протона і утворення молекули заміщеного бензену. Для більшості реакцій ця стадія необоротна.

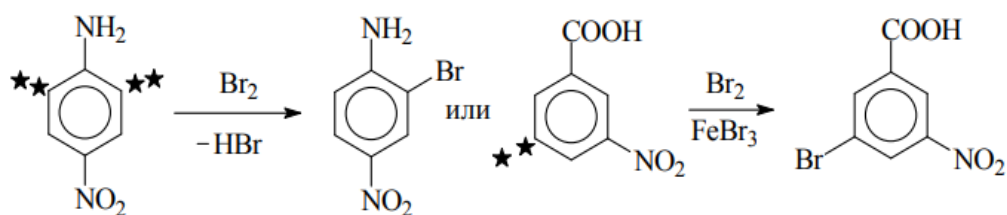
2.3. Правила заміщення у бензеновому кільці. Вплив замісника на швидкість та напрямок S_E -реакцій. Швидкість реакції електрофільного заміщення Гідрогену в ароматичному ядрі змінюється при переході від бензену до його гомологів і похідних – вона залежить від числа і природи вже наявних в ядрі замісників.

Електроно-донорні замісники (ЕД) ($-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$) підвищують загальну електронну густину в ядрі, стабілізують σ -аддукт, полегшують та прискорюють реакції електрофільного заміщення.

Електроно-акцепторні замісники (ЕА) ($-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COH}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$) знижують електронну густину в кільці, дестабілізують σ -аддукт, внаслідок чого реакція електрофільного заміщення протікає повільніше.

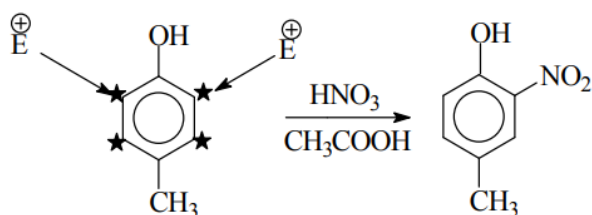
Наявність двох замісників у бензеновому кільці ускладнює передбачення орієнтації в S_E -реакціях, але все-таки і в цьому випадку можна прогнозувати переважний напрямок реакції.

У разі узгодженої орієнтації замісників, коли обидва вони спрямовують електрофіл в ті самі положення бензенового кільця, прогноз однозначний і не викликає труднощів.

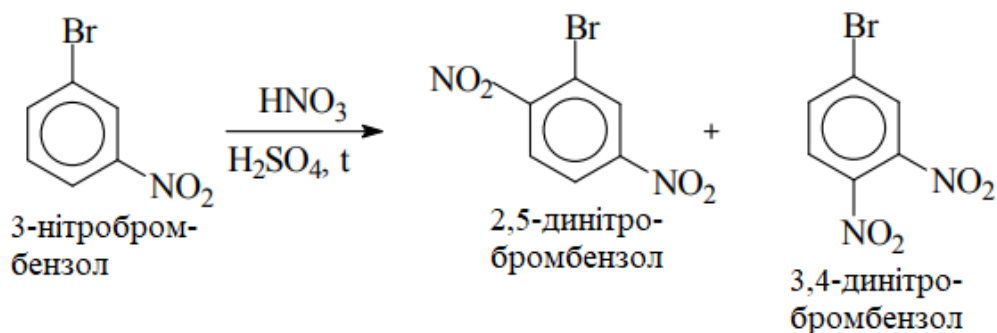


За неузгодженої орієнтації, коли замісники направляють електрофіл у різні положення бензенового кільця, передбачити структуру основного продукту складніше. У цих випадках керуються такими правилами.

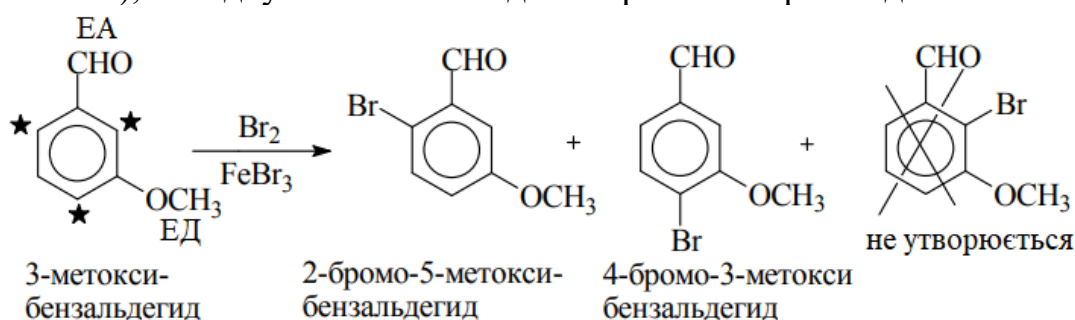
Якщо обидва замісники ЕД, то орієнтацію визначає сильніша ЕД-група.



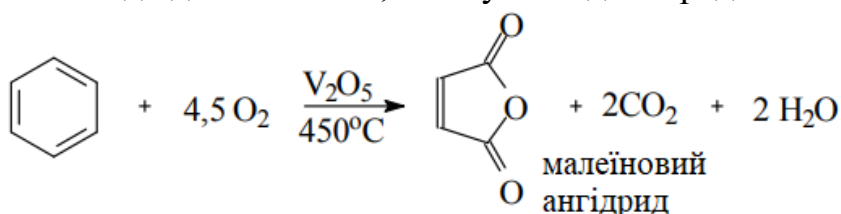
За наявності двох ЕА-замісників в молекулі орієнтацію визначає слабкіша ЕА-група, наприклад, бром в 3-нітробромбензолі.



Якщо з кільцем пов'язані ЕД- і ЕА-замісники, то напрямок атаки електрофіла визначає група, що активує реакцію, тобто електрон-донорна. Заміщення атома Гідрогену, що знаходиться між двома будь-якими замісниками (положення 2), не відбувається внаслідок стеричних перешкод.

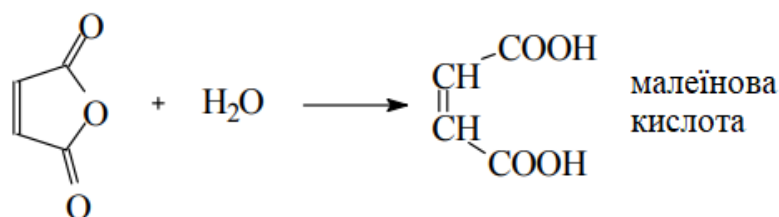


2.4. Дія окисників. Бензен ще більше стійкий до дії окисників, ніж насичені вуглеводні. Він не окислюється розбавленою HNO_3 , розчином KMnO_4 і так далі. Гомологи бензену окислюються значно легше. Але й у них бензенове ядро більш стійкіше до дії окисників, ніж вуглеводневі радикали.

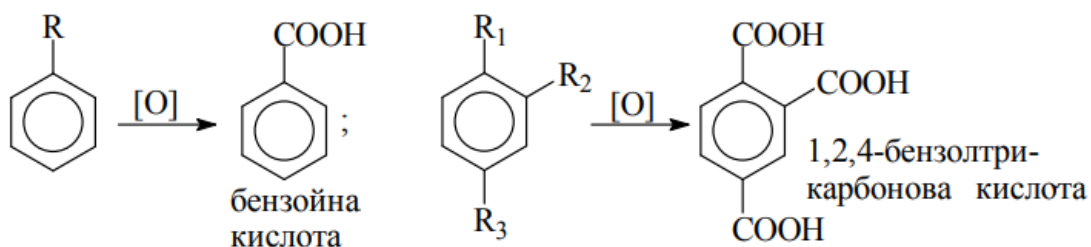


Повне окислення бензену (горіння) призводить до утворення вуглекислого газу та води, а часткове окислення при нестачі кисню та в присутності каталізатора V_2O_5 розриває бензенове кільце з утворенням малеїнового ангідриду.

Малеїновий ангідрид легко приєднує молекулу води, перетворюючись на двоосновну ненасичену кислоту.



У гомологів бензену в першу чергу оксидуються бічні ланцюги, а бензенове ядро не змінюється. Яким би складним не був бічний ланцюг, при дії сильних окисників він руйнується, і лише Карбон, який безпосередньо пов'язаний з ядром, не відривається від нього і перетворюється на карбоксильну групу ($-\text{COOH}$). Таким чином, будь-який гомолог бензену з одним бічним ланцюгом окислюється в одноосновну ароматичну (бензойну) кислоту, а з двома і більше радикалами – в багатоосновні ароматичні кислоти:



3. Промислові методи одержання ароматичних вуглеводнів

У промисловості ароматичні вуглеводні одержують шляхом сухого перегонки кам'яного вугілля, а також з нафти.

3.1. Одержання з кам'яного вугілля. Кам'яне вугілля використовують і як паливо, і як сировину для одержання багатьох важливих продуктів. В процесі сухої перегонки, тобто при нагріванні в печах без доступу повітря, при температурі 1000 °С і вище кам'яне вугілля розкладається, утворюючи такі основні продукти: а) кокс (75–80%); б) коксовий газ (до 3,5%); в) аміачну воду (що містить головним чином аміак).

Кокс – твердий продукт, що представляє собою Карбон з деякою домішкою золи. Використовується в металургії як відновник для виділення металів, в основному заліза, з руди (в доменному процесі). На початок другої половини ХІХ століття суху перегонку кам'яного вугілля використовували виключно з метою одержання коксу, тому цей процес називають також процесом коксування вугілля.

Коксовий газ – побічний продукт коксування вугілля. Інакше його називають світильним газом, оскільки спочатку його використовували лише як пальне, переважно для освітлення. Основні складові частини коксового газу – метан (30 – 50%) та водень (30 – 50%). Крім них, він містить значну кількість парів ароматичних вуглеводнів. З коксового газу виділяють сирий бензен (до 1,5% від маси вугілля) – суміш ароматичних вуглеводнів з температурою кипіння до 160 °С; ректифікацією останнього отримують чистий бензен, толуен, суміш ксиленів. Таким чином, на теперішній час коксовий газ – не лише пальне, а й цінне джерело ароматичних сполук.

Кам'яновугільна смола (або кам'яновугільний дьоготь) – темна в'язка рідина з неприємним запахом. Перегонкою смолу поділяють на фракції (у відсотках від маси смоли): легка олія, $T_{\text{кип.}}$ = до 160 °С (до 2%); середня олія, $T_{\text{кип.}}$ = 160 – 230 °С (до 12%); важка, або креозотова олія, $T_{\text{кип.}}$ = 230 – 270 °С (до 10%); антраценова, або зелена олія, $T_{\text{кип.}}$ = 270 – 360 °С (до 23%); пек – залишок від перегонки.

З легкої олії отримують бензен (його кількість значно менша, ніж у коксовому газі), толуен, ксилени; із середньої олії – нафталін, феноли, піридин; з важкого – в основному нафталін; з антраценового – антрацен, фенантрен та інші поліядерні вуглеводні. Пек – чорна тверда маса, що пом'якшується при нагріванні, застосовується як будівельний матеріал, для покриття доріг та інше.

3.2. Одержання з нафти. До складу нафти входять переважно ациклічні (жирні) та аліциклічні вуглеводні.

Ароматичні вуглеводні представлені в ній у незначній кількості. Тільки в небагатьох родовищах нафта відносно багата на ароматичні вуглеводні, і вони можуть бути з неї виділені. На даний час розроблено та застосовуються в промислових масштабах різні способи ароматизації нафти. Основні – це *крекінг* і *піроліз* (каталітичний риформінг), в процесі яких за певних температур в присутності каталізаторів протікає дегідроциклізація та дегідрування жирних та аліциклічних вуглеводнів.

3.3. Представники аренів. Бензен C_6H_6 : безбарвна легкозаймиста рідина з характерним запахом ($T_{кип.} = 80,1\text{ }^\circ C$, $T_{пл.} = 5,53\text{ }^\circ C$). Мало розчинний у воді. Пари бензену при вдиханні шкідливо діють на організм. Служить вихідним продуктом у виробництві барвників та лікарських речовин, синтетичного волокна, багатьох пластмас. З бензену одержують фенол, нітробензен, анілін та багато інших ароматичних сполук. Це один із найкращих розчинників органічних речовин.

Толуен (метилбензен): $C_6H_5-CH_3$. Безбарвна легкозаймиста рідина, що трохи відрізняється по запаху від бензену. $T_{кип.} = 110,6\text{ }^\circ C$, $T_{пл.} = -95\text{ }^\circ C$. Застосовується головним чином для отримання вибухової речовини тротилу $CH_3C_6H_2(NO_2)_3$, а також у виробництві барвників, бензальдегіду, сахарину.

Ксилени (1,2-, 1,3- та 1,4-диметилбензени) – $C_6H_4(CH_3)_2$. Це безбарвні рідини з близькими $T_{кип.}$, але, які відрізняються за $T_{пл.}$:

	о-ксилен	м-ксилен	п-ксилен
$T_{кип.},\text{ }^\circ C$	144,4	139,1	138,4
$T_{пл.},\text{ }^\circ C$	-25,2	-47,9	+13,3

Кумен $C_6H_5-CH(CH_3)_2$ – легкозаймиста безбарвна рідина, яка не розчиняється у воді. В промисловості отримують алкілюванням бензену пропіленом, а також при розкладанні терпенів і камфори. Використовують для одержання фенолу.

ГІДРОКСИЛПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ

1. Одноатомні спирти

1.1. Класифікація, номенклатура, ізомерія. Спиртами називаються похідні вуглеводнів, що є продуктами заміщення атома (атомів) Гідрогену на гідроксильну групу $-\text{OH}$.

Залежно від того, скільки атомів Гідрогену заміщено, спирти бувають одноатомними та багатоатомними. Число OH -груп в молекулі спирту характеризує атомність останнього. Найбільше значення мають насичені одноатомні спирти, склад яких може бути виражений загальною формулою $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ або $\text{R}-\text{OH}$.

Декілька перших членів гомологічного ряду спиртів та їх назви за радикально-функціональною, замісною та раціональною номенклатурами наведено нижче:

- CH_3OH метиловий спирт, метанол, карбінол;
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ етиловий спирт, етанол, метилкарбінол;
- $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ пропіловий спирт, пропан-1-ол, етилкарбінол;
- $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ бутиловий спирт, бутан-1-ол, пропілкарбінол;
- $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ аміловий спирт, пентан-1-ол, бутилкарбінол.

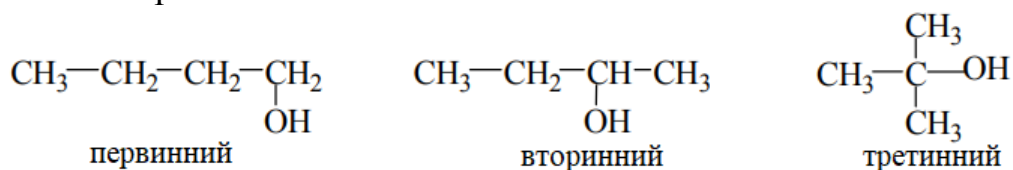
За радикально-функціональною номенклатурою назва спиртів утворюється з назви радикалів і слова «спирт», яка виражає функціональну назву класу, наприклад, етиловий спирт.

Міжнародна IUPAC-номенклатура: до тривіальної назви Карбону, похідним якого є спирт, додають закінчення *-ол (алканоли)*. Локант вказує номер атома Карбону, при якому розташований гідроксил.

Головний карбоновий ланцюг вибирається так, щоб він включав Карбон, який несе гідроксильну групу. Початок нумерації ланцюга також визначає гідроксил.

За раціональною номенклатурою всі спирти розглядаються як похідні метанолу (CH_3OH), який історично називається карбінолом і в якому, атоми Гідрогену заміщені на один або кілька радикалів. Назву спирту складають із назв радикалів і слова *- карбінол* (табл.7).

Ізомерія граничних одноатомних спиртів обумовлена будовою карбонового скелету та положенням OH -групи. Метиловий і етилові спирти не мають ізомерів. Залежно від положення гідроксильної групи (при первинному, вторинному або третинному С атомі) спирти можуть бути первинними, вторинними або третинними:



Для бутанолу відомо 4 ізомери. Число ізомерів у ряду спиртів швидко росте: C_5 – 8 ізомерів, C_6 – 17, C_{10} – 507.

Ізомерія та номенклатура бутилових спиртів (C₄H₉OH)

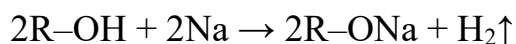
Структурна формула спирту	Назва спиртов		
	Радикально-функціональна	міжнародна	раціональна
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	бутиловий спирт (первинний)	бутан-1-ол	пропілкарбінол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	втор. бутиловий спирт	бутан-2-ол	метилетилкарбінол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ізобутиловий спирт (первинний)	2-метил-пропан-1-ол	ізопрпілкарбінол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	трет. бутиловий спирт	2-метил-пропан-2-ол	триметилкарбінол

1.2. Фізичні властивості. Газів у гомологічному ряду спиртів немає. Нижчі спирти – рухомі рідини; починаючи з C₁₂H₂₅OH до C₂₀H₄₁OH – маслоподібні, а з C₂₁H₄₃OH – тверді речовини. T_{кип} їх значно вищий, ніж вуглеводнів з тим самим числом С-атомів: T_{кип}. (CH₃OH) = 65 °С, T_{кип}. (C₂H₅OH) = 78 °С (T_{кип}. (CH₄) = -164,5 °С, T_{кип}. (C₂H₆) = -88,6 °С). Первинні спирти ізобудови мають нижчі температури кипіння, ніж нормальні первинні спирти. Більш висока T_{кип}. спиртів обумовлена асоціацією їх молекул одна з іншою за рахунок утворення міжмолекулярного водневого зв'язку. Тому метанол – рідина, а метан – газ. Щоб зруйнувати водневі зв'язки, необхідно витратити енергію, наприклад, нагріти.

Спирти легші за воду: їх густина менше 1 (густина етанолу 0,8 г/см³). Метиловий, етиловий та пропіловий спирти змішуються з водою у всіх співвідношеннях.

По мірі збільшення та ускладнення вуглеводневих радикалів розчинність спиртів зменшується. Бутиловий спирт розчиняється частково. Вищі спирти у воді не розчиняються.

1.3. Хімічні властивості. *Кислото-основні властивості спиртів.* Спирти реагують із лужними металами (Na, K, тощо) із утворенням алкоголятів.

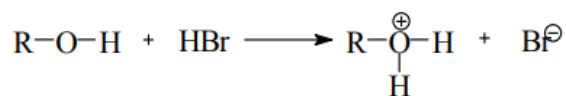


Реакція протікає не так бурхливо, як із водою. Причому, зі збільшенням молярної маси спирту, його активність у зазначеній реакції зменшується. *Первинні спирти значно активніші у реакціях з лужними металами, ніж ізомерні їм вторинні та, особливо, третинні.*

Спирти в даній реакції проявляють кислотні властивості, але вони слабші кислоти, ніж вода: K_a (H₂O) = 10⁻¹⁶; K_a (CH₃OH) = 10⁻¹⁷; K_a (C₂H₅OH) = 10⁻¹⁸.

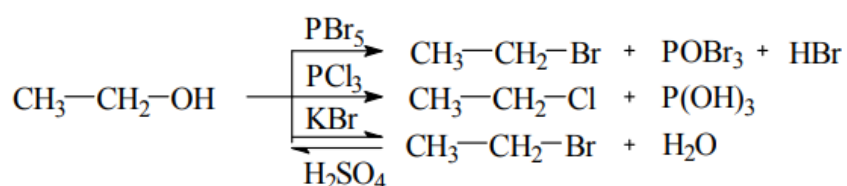
Останнє пояснюється електронодонорним впливом радикалу на гідроксильну групу.

Як і вода, спирти проявляють і основні властивості, вони можуть реагувати на холод з сильними кислотами, утворюючи солі оксонію:

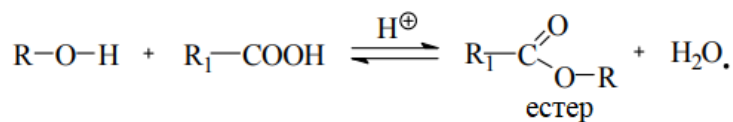


Основні властивості спиртів зменшуються у протилежному порядку порівняно з кислотними властивостями, тобто від третинних до первинних спиртів.

Спирти – нейтральні речовини: вони не показують ні кислої, ні лужної реакції на лакмус, не проводять електричний струм. Заміщення гідроксильної групи спиртів на галоген можливе при дії галогеноводнів у присутності сульфатної кислоти або галогенідів фосфору:



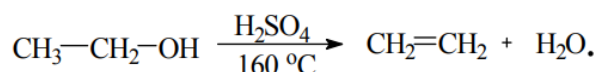
Взаємодію спиртів із кислотами називають реакцією етерифікації. Внаслідок етерифікації утворюються естери:



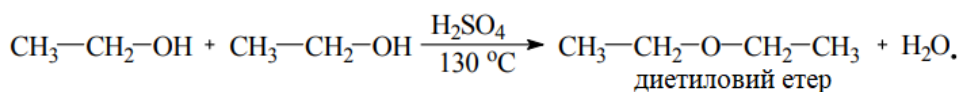
Найлегше етерифікації піддаються первинні спирти, важче – вторинні і найважче етерифікуються третинні спирти.

Дегідратація спиртів під дією водовіднімаючих засобів (H_2SO_4):

– внутрішньомолекулярна:



– міжмолекулярна



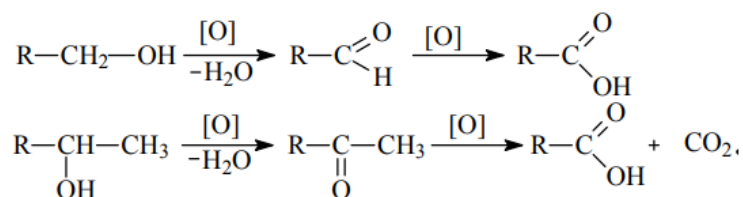
Видно, що результат реакції залежить від умов її проведення. У першому випадку, при змішуванні H_2SO_4 (надлишок) зі спиртом утворюється спочатку алкілсульфатна кислота, яка при нагріванні розкладається, знову виділяючи сульфатну кислоту та етиленовий вуглеводень.

У другому випадку алкілсульфатна кислота, яка утворюється на початковому етапі, реагує з іншою молекулою спирту з утворенням естеру.

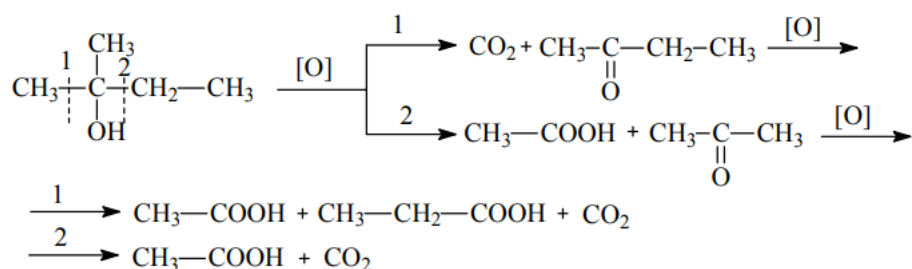
Окислення спиртів киснем повітря можливе за високої температури з утворенням CO_2 та H_2O (процес горіння). Метанол і етанол горять майже безбарвним полум'ям, вищі – більш яскравішим коптящим. Це пов'язано із збільшенням відносного змісту Карбону в молекулі. Кислі розчини KMnO_4 та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ окислюють первинні спирти до *альдегідів*, а вторинні – до *кетонів*. При

цьому малиновий розчин KMnO_4 знебарвлюється, а помаранчевий розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ стає зеленим ($[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$).

Подальше окислення альдегідів та кетонів призводить до отримання карбонових кислот:

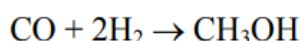


Третинні спирти в м'яких умовах стійкі до дії окисників, а в жорстких – руйнуються, утворюючи суміш кетонів та карбонових кислот.



При пропусканні парів первинних і вторинних спиртів над поверхнею дрібно роздроблених металів (Cu , Fe) відбувається їх дегідрування і утворюються карбонільні сполуки.

1.4. Окремі представники. *Метиловий спирт* – отруйний. В той ж час він використовується як розчинник, як сировина для отримання формальдегіду, їм денатурують етиловий спирт і застосовують як пальне. У промисловості метанол отримують, пропускаючи синтез-газ (CO та H_2) під тиском над нагрітим каталізатором (наприклад, ZnO), а також при сухій перегонці деревини (звідси його тривіальне назва – *деревний спирт*).



Легко займається, $T_{\text{займ.}} = 8^\circ\text{C}$. Пари спирту з повітрям утворюють вибухонебезпечні суміші. При контакті із сильними окисниками (димна HNO_3 , CrO_3 і Na_2O_2) метанол самозаймається.

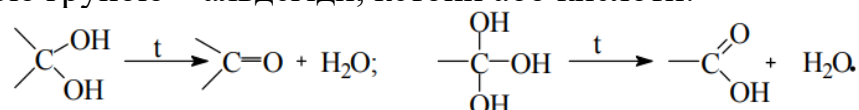
Етиловий спирт (етанол, винний спирт). Безбарвна рідина з характерним запахом та пекучим смаком. З водою утворює азеотроп (96% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 4% H_2O). Хімічним способом, осушуючи над CaO , CuSO_4 , Ca , можна отримати абсолютний спирт. Використовується для отримання каучуків, а також як розчинник, у парфумерії (духи, одеколони), пальне, дезінфікуючий засіб, алкогольний напій. На його основі готують ліки. Легко займається – $T_{\text{займ.}} = 13^\circ\text{C}$.

Отримують спирт в результаті бродіння цукристих речовин, з целюлози (гідролізний спирт), гідратацією етилену у присутності сульфатної кислоти, відновленням воднем оцтового альдегіду, який, у свою чергу, одержують за реакцією Кучерова з використанням ацетилену. Додаток метилового і етилового спиртів до моторного палива сприяє повноті згоряння палива та усуває

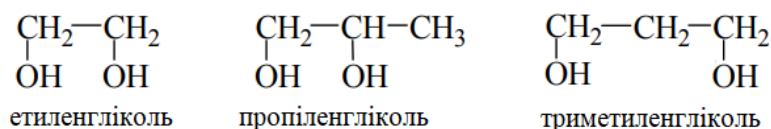
забруднення атмосфери. Фізіологічно етиловий спирт діє на організм як наркотик, що руйнує психіку і викликає алкоголізм.

2. Багатоатомні спирти

Двохатомні спирти називаються гліколями, триатомні – гліцеринами. За міжнародною замісною номенклатурою їх називають алкандіолами та алкантріолами. Спирти з двома чи трьома гідроксильними групами при одному і тому самому атомі Карбону у вільному вигляді зазвичай не існують; при спробах їх отримання вони розкладаються, виділяючи воду і перетворюючись на сполуки з карбонільною групою – альдегіди, кетони або кислоти:



Тому, першим представником двоатомних спиртів є похідний етану складу $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ з гідроксильними групами при різних атомах Карбону – етан-1,2-діол, або тривіально – етиленгліколь (гліколь). Пропану відповідає вже два двоатомні спирти – пропан-1,2-діол, або пропіленгліколь, і пропан-1,3-діол або триметиленгліколь:



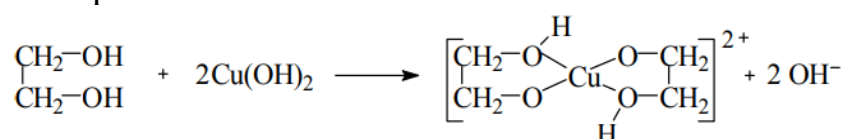
Гліколі, які мають дві спиртові гідроксильні групи, розташовані в ланцюзі поряд – при сусідніх атомах Карбону, називаються *α-гліколями* (наприклад, етиленгліколь, пропіленгліколь).

Гліколі зі спиртовими групами, розташованими через один атом Карбону, називаються *β-гліколями* (триметиленгліколь). Серед двоатомних спиртів етиленгліколь має найбільший інтерес. У величезних кількостях його використовують як антифриз для охолодження циліндрів автомобілів, тракторів та авіаційних двигунів; при отриманні лавсану (поліефір етиленгліколю з терефталевою кислотою).

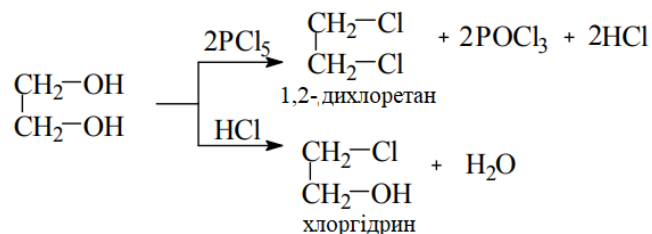
Етиленгліколь – безбарвна сиропоподібна горюча рідина, не має запаху, солодка на смак, отруйна. Змішується з водою та етанолом у будь-яких співвідношеннях. $T_{\text{кип.}} = 197 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = -13 \text{ }^\circ\text{C}$.

Дає всі реакції, характерні для одноатомних спиртів, причому в них може брати участь одна або дві спиртові групи. Внаслідок наявності двох **НО**-груп гліколі мають більш кислі властивості, ніж одноатомні спирти, хоча і не дають кислої реакції на лакмус і не проводять електричного струму.

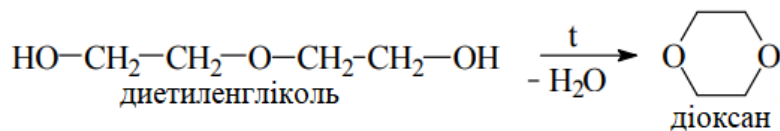
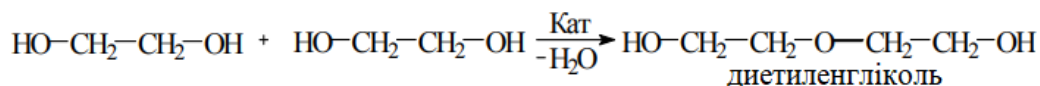
На відміну від одноатомних спиртів, вони розчиняють гідроксиди важких металів. Наприклад, при додаванні етиленгліколю до блакитного осаду $\text{Cu}(\text{OH})_2$ утворюється синій розчин *гліколята міді*:



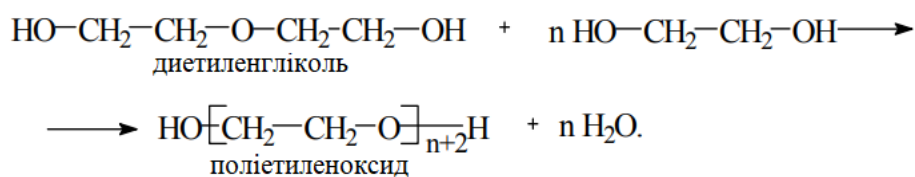
Ця реакція використовується для виявлення α -гліколей. При дії PCl_5 обидві гідроксидні групи заміщуються на хлор; при дії HCl – заміщається тільки одна HO -група і утворюються так звані *хлоргідрини гліколів*.



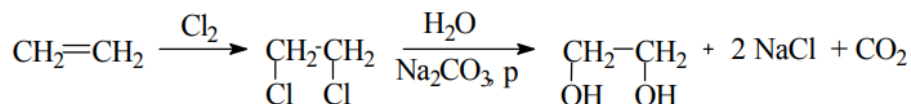
При дегідратації, з двох молекул етиленгліколю утворюється диетиленгліколь, який може, виділяючи внутрішньомолекулярно одну молекулу води, перетворюватися на циклічну сполуку з двома групами етеру – діоксан:



З іншого боку, диетиленгліколь може реагувати з багатьма молекулами етиленгліколю, утворюючи полігліколі – високомолекулярні сполуки:



Полігліколі використовуються у виробництві неіоногенних синтетичних миючих засобів, змочувачів, піноутворювачів. Етиленгліколь отримують лужним гідролізом 1,2-дихлоретан, а останній – хлоруванням етилену:

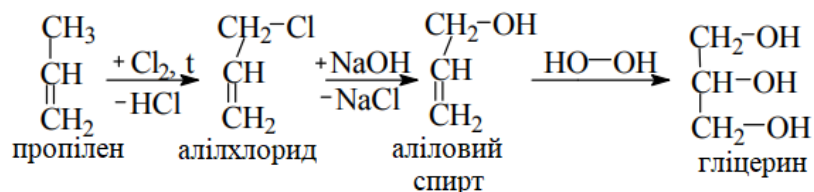


Етиленгліколь може бути отриманий і прямим окисненням етилену водним розчином KMnO_4 (реакція *E.E. Вагнера*, 1886), але з невеликим виходом.

Гліцерин. В природі у вільному вигляді майже не зустрічається, але широко поширені його похідні – естери з вищими карбоновими кислотами (жири та олії), які мають велике біологічне та практичне значення. Сам гліцерин використовується в парфумерії, фармації, в текстильній та харчовій промисловостях, для отримання нітрогліцерину.

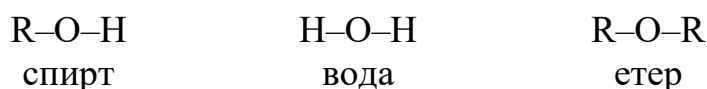
Гліцерин – безбарвна, в'язка та горюча рідина, без запаху, солодка на смак, не отруйна. Дуже гігроскопічний, змішується з водою та етанолом у будь-яких пропорціях. $T_{\text{кип.}} = 290 \text{ }^\circ\text{C}$. $T_{\text{кип.}}$, густина і в'язкість гліцерину більш високі, ніж у одноатомних спиртів, оскільки він утворює більше водневих зв'язків. Це веде до вищої гігроскопічності та розчинності у воді. Гліцерин не можна зберігати поряд із сильними окисниками, контакт з якими призводить до виникнення пожежі. Наприклад, взаємодія з KMnO_4 , Na_2O_2 , CaOCl_2 призводить до самозаймання гліцерину.

В даний час гліцерин отримують і синтетично із газів крекінгу нафти чи пропілену. За одним із варіантів синтезу, пропілен хлорують при високій температурі (400–500 °С), отриманий хлористий аліл шляхом гідролізу переводять в аліловий спирт. На спирт діють перекисом водню, який у присутності каталізатора при нагріванні приєднується до подвійного зв'язку алілового спирту із утворенням гліцерину:



3. ЕТЕРИ

Етерами називають похідні спиртів, утворені в результаті заміщення Гідрогену гідроксильної групи спирту на вуглеводневий залишок. Ці сполуки можна розглядати і як похідні води, в молекулі якої вуглеводневі залишки заміщають обидва атоми Гідрогену:



3.1. Номенклатура та ізомерія. Для етерів найбільш вживаними є радикально-функціональні назви. Їх утворюють з назв радикалів, пов'язаних з Оксигеном, і слова «етер» (функціональна назва класу); назви різних радикалів перераховують у порядку зростання їх складності (номенклатура *IUPAC* рекомендує абеткове перерахування радикалів):

$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ (диметиловий етер (метоксиметан));

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ (диетиловий (або етиловий) етер (етоксиетан));

$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ (метилетиловий етер (метоксиетан));

$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ метилпропіловий етер (1-метоксипропан).

Неважко помітити, що диетиловий та метилпропіловий етери мають однаковий склад $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, тобто це ізомери. У їхніх молекулах радикали, які приєднані до Оксигену, різняться складом. Етерам властива і ізомерія будови радикалів.

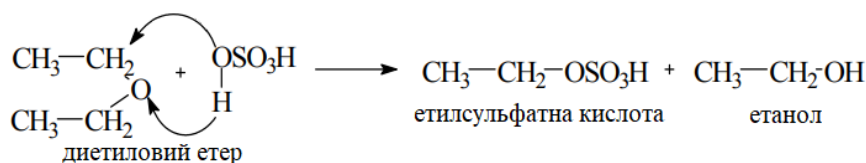
Так, ізомером метилпропілового етеру є метилізопропіловий етер. Слід зауважити, що етери ізомерні одноатомним спиртам. Наприклад, один і той же склад $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ мають диметиловий етер $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ та етиловий спирт $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. А складу $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ відповідають не тільки діетиловий, метилпропіловий і метилізопропілові етери, але і 4 бутилових спирти складу $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

3.2. Фізичні властивості. Диметиловий і метилетиловий етери за нормальних умов – гази ($T_{\text{кип.}} = -23,7$ °С та $+10,8$ °С відповідно). Диетиловий етер – рідина ($T_{\text{кип.}} = 35,6$ °С). Нижчі етери киплять при більш низькій температурі, ніж спирти, з яких вони отримані, або чим ізомерні спирти. Це

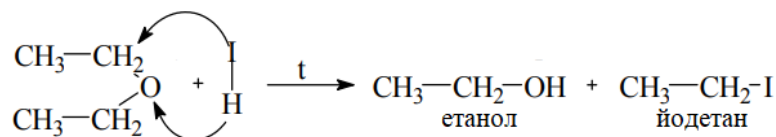
пояснюється тим, що молекули етерів, на відміну від молекул спиртів, не асоційовані за рахунок водневих зв'язків, тому що не містять гідроксильних груп. Етери мало розчинні в воді; у свою чергу, вода в невеликій кількості розчиняється у нижчих етерах.

3.3. Хімічні властивості. Основною особливістю етерів є їхня хімічна інертність. На відміну від естерів вони не гідролізуються і не розкладаються водою на вихідні спирти. Безводні (абсолютні) етери на відміну від спиртів при звичайних температурах не реагують з металевим натрієм, оскільки їх молекули не містять активного Гідрогену.

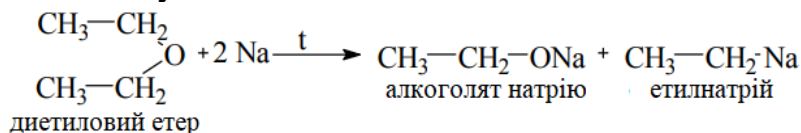
Розщеплення етерів відбувається під дією деяких кислот. Наприклад, концентрована сульфатна кислота поглинає пари етерів, при цьому утворюється естер сульфатної кислоти (етилсульфатна кислота) і спирт:



Йодоводнева кислота також розкладає етери, в результаті чого виходять галогеналкіл та спирт:

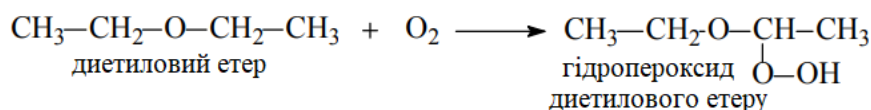


При нагріванні металевий натрій розщеплює етери з утворенням алкоголю та натрійорганічної сполуки:



3.4. Представники етерів. *Диетиловий (етиловий) етер.* Одержують, головним чином, дегідратацією етилового спирту в присутності концентрованої H_2SO_4 (В. Кордус, 1540). На даний час диетиловий етер отримують, пропускаючи пари етилового спирту над окисом алюмінію (Al_2O_3), нагріті до 240–260 °С.

Диетиловий етер – безбарвна легко летюча рідина з характерним (ефірним) запахом. $T_{\text{кип.}} = 35,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{крист.}} = -117,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $d^{20} = 0,714 \text{ г/см}^3$, тобто етер легше за воду. Малорозчинний у воді (6,5 г у 100 г води при 20 °С). З етанолом етер змішується у будь-яких пропорціях. Працювати з ним слід дуже обережно, пам'ятаючи, що він дуже горючий, а пари його з повітрям утворюють вибухонебезпечні суміші. При тривалому зберіганні, особливо на світлі, етер оксидується киснем повітря, утворюючи пероксидні сполуки, що розкладаються із вибухом при нагріванні:

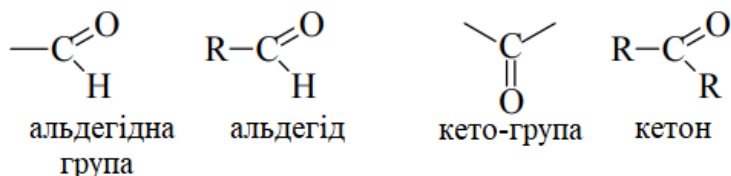


Етер дуже хороший розчинник жирів, олій, смол та інших органічних речовин, його широко використовують для цієї мети, часто у суміші зі спиртом. Очищений етер застосовують у медицині як засоби загального наркозу при хірургічних операціях.

ОКСОСПОЛУКИ (АЛЬДЕГІДИ І КЕТОНИ)

1. Альдегіди та кетони

Альдегіди і кетони являють собою похідні вуглеводнів, в молекулах яких є карбонільна група (C=O). Альдегідами називають сполуки, у яких карбонільна група пов'язана з одним або двома H-атомами. У кетонів при C-атомі карбонільної групи знаходяться два вуглеводневі залишки. Будову альдегідів і кетонів можна показати наступними загальними формулами:

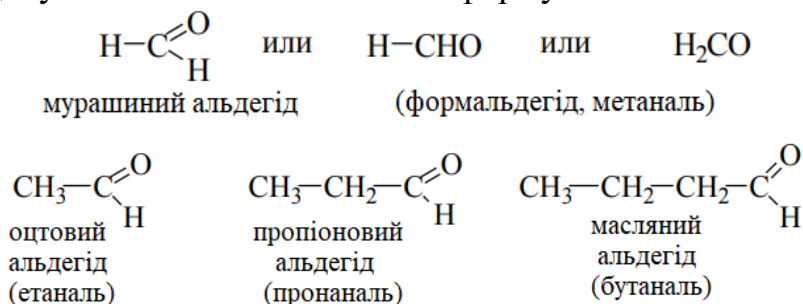


За міжнародною номенклатурою карбонільна група називається також *оксогрупою*, а альдегіди і кетони – відповідно *оксосполуками*. Загальна формула $C_nH_{2n}O$.

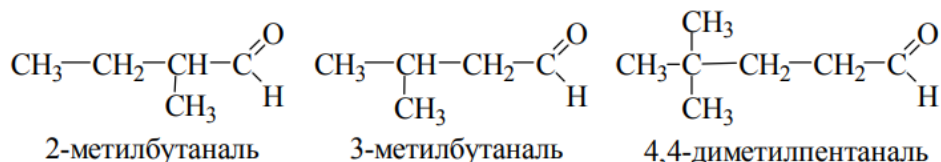
1.1. Номенклатура та ізомерія альдегідів. Найбільш вживаними є *тривіальні назви* альдегідів, що походять від відповідних назв кислот, в які альдегіди переходять при окисації. Найпростіший альдегід містить один атом Карбону, він називається *мурашиним* або *формальдегідом* (від лат. *Formiga* – «мураха»).

Це єдиний альдегід, в якому карбонільна група пов'язана з двома H-атомами. Тривіальні та міжнародні назви інших альдегідів утворюються аналогічно.

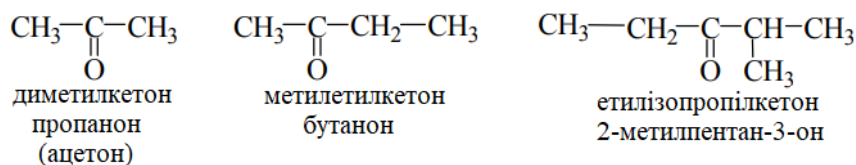
Його будову можна показати такими формулами:



За номенклатурою *IUPAC* назви альдегідів походять від назв нормальних вуглеводнів, додаючи суфікс «-аль». Вибираючи у формулі родову структуру (*головний карбоновий ланцюг*), до неї включають C-атом альдегідної групи. Нумерацію ланцюга починають з цього C-атома, опускаючи цифру 1 в назві сполуки, оскільки альдегідна група завжди знаходиться на початку ланцюга:



Назви кетонів за *радикально-функціональною номенклатурою* складають, перераховуючи радикали в порядку старшинства і закінчуючи словом «кетон», а за *міжнародною* – назви кетонів походять від назв відповідних вуглеводнів, додаючи до них суфікс «-он».



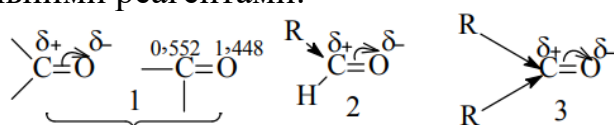
1.2. Фізичні властивості. Перший представник альдегідів – *формальдегід* – газоподібна речовина; ацетальдегід – вже летюча рідина; наступні гомологи – рідини, $T_{\text{кип.}}$ яких по мірі збільшення кількості атомів Карбону в молекулах, закономірно зростають. Вищі, за кількістю карбонових атомів, альдегіди – тверді речовини. *Формальдегід* та *ацетальдегід* добре розчиняються у воді. Розчинність наступних гомологів поступово зменшується. Нижчі альдегіди мають різкі характерні запахи.

Серед кетонів, за нормальних умов, немає газоподібних речовин: *ацетон* – рідина; *вищі кетони* – тверді речовини.

Для кетонів характерний не дуже сильний і навіть приємний запах, чим засноване застосування деяких з них у парфумерії. Нижчі кетони змішуються з водою.

1.3. Хімічні властивості. Завдяки наявності в молекулах альдегідів та кетонів карбонільної групи ці речовини дуже активні в хімічних реакціях. При цьому альдегіди набагато реакційніші, ніж кетони.

Оксиген карбонільної групи більш електронегативний, ніж карбон, тому π -електрони подвійного зв'язку зміщені до Оксигену (1). Цей зв'язок значно поляризований, чим і пояснюється висока активність карбонільної групи у реакціях з нуклеофільними реагентами.

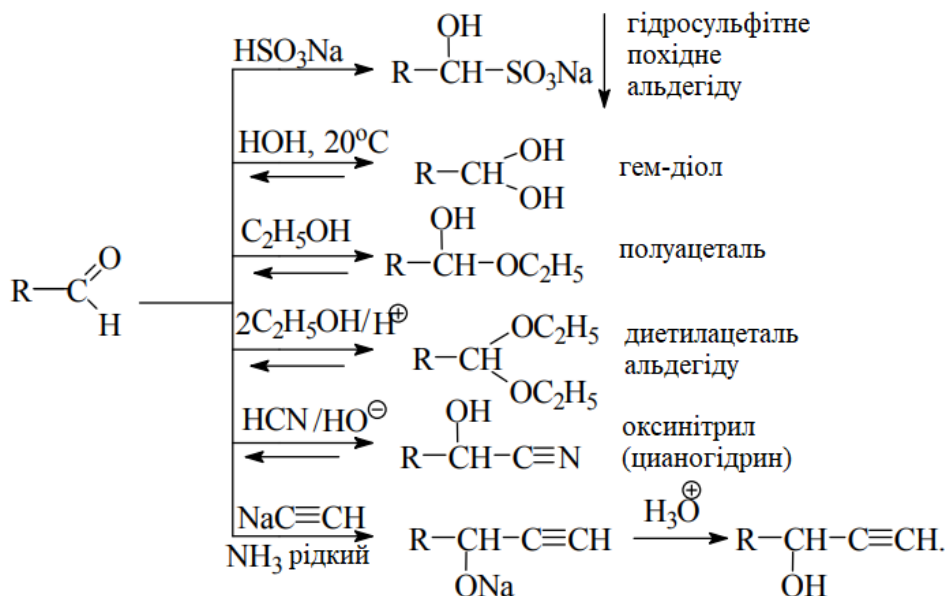
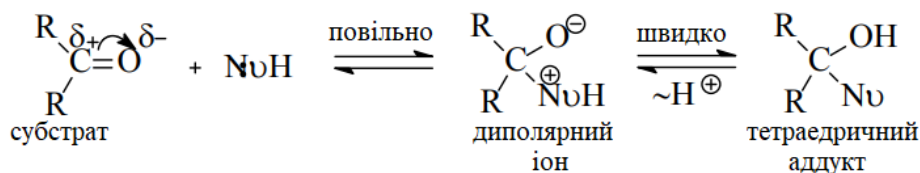


Алкільні радикали мають електронодонорні властивості (*+I-ефект*), тому зміщують електрони до карбонільного С-атому (2), зменшуючи на ньому частковий позитивний заряд (σ^+). Тому реакційна здатність карбонільної групи в оцтовому альдегіді $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$ нижче, ніж у мурашиному CH_2O , в якому карбонільний карбон не пов'язаний з алкілом. У ряді альдегідів реакційна здатність зменшується по мірі розгалуження алкільних радикалів. В кетонах під впливом двох радикалів просторова доступність та позитивний заряд карбонільного С-атома ще більш зменшений і тому, активність карбонільної групи буде нижчою, ніж у альдегідів (3).

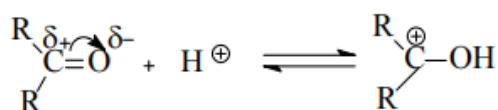
Для карбонільних сполук характерні такі хімічні властивості:

- реакції нуклеофільного приєднання (*Ad_N-реакції*);
- реакції приєднання-відщеплення з N-нуклеофілами;
- C_α -Н-кислотність та альдольно-кетонова конденсація;
- окисно-відновні реакції;
- реакції заміщення Н-атомів у радикалі.

Реакції нуклеофільного приєднання (Ad_N) по карбонільній групі йдуть легко з аніонами (HSO_3^- , $-\text{CN}$, $\text{HC}\equiv\text{C}-$), і нейтральними нуклеофілами (НОН , РОН , RNH_2) і можуть бути представлені схемою:



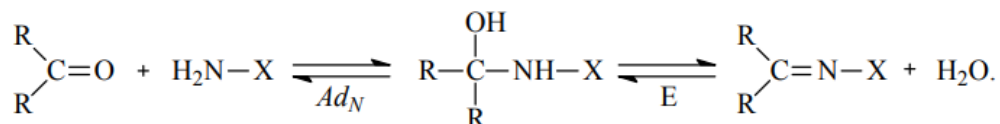
Реакції з *S*-, *O*- та *C*-нуклеофілами, як правило, обернені, і зі слабкими нуклеофілами протікають в умовах кислотно-основного каталізу. Кислота активує субстрат, а основа – реагент, перетворюючи його на більш активну аніонну форму.



Реакція з гідросульфитом натрію не вимагає каталізатора, йде швидко при 20 °С, її легко спостерігати за появою осаду. Використовується для виявлення альдегідів і метилкетонів, а також при розділенні сумішей, що містять карбонільні сполуки. При розчиненні у воді альдегіди частково переходять у гідратну форму, утворюючи нестійкі гем-діоли.

При змішуванні зі спиртами альдегіди утворюють *напівацеталі*, які при підкисленні перетворюються на повні *ацеталі*. Ацеталі при дії води в кислому середовищі руйнуються, знову утворюючи альдегід. Використовують для захисту альдегідної групи від окиснення. Ціановодневу кислоту для реакції з оксосполуками активують, злегка підлужуючи. *Ціангідрини*, що утворюються в результаті реакції, використовують для синтезу α -гідрокискарбонових кислот. Ацетиленід натрію реагує з альдегідами в рідкому амоніаку, утворюючи алкоголят алкінолу, який при обробці кислотою перетворюється на ненасичений спирт. Використовують для нарощування карбонового скелета при синтезі складних органічних сполук.

Реакції приєднання-відщеплення з *N*-нуклеофілами протікають за двостадійною схемою: на стадії 1 йде Ad_N -реакція, на стадії 2 – відщеплення води, що призводить до утворення продукту з подвійним карбон-нітроген зв'язком ($>\text{C}=\text{N}-$):

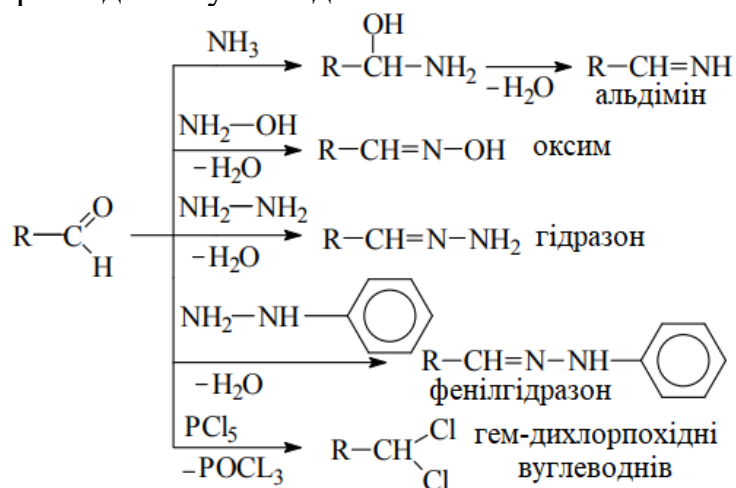


Ці реакції також прискорюються при кислотному або основному каталізі, але вимагають пошуку оптимального значення **pH** середовища, оскільки сам нуклеофільний реагент теж реагує з кислотою. Незаміщені іміни, що утворюються при взаємодії альдегідів з амоніаком, нестійкі та схильні до полімеризації.

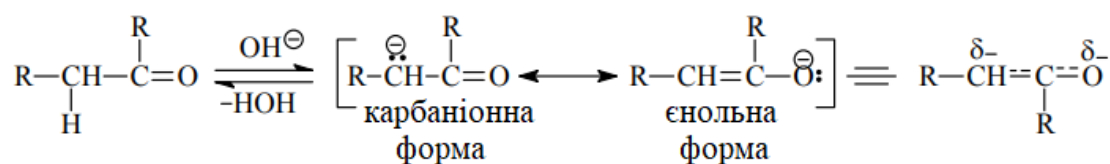
Оксими кетонів використовують для отримання *амідів кислот*, наприклад, оксим циклогексанону перетворюють на ϵ -капролактам, з якого далі одержують синтетичне волокно – *капрон*.

Гідразони використовують для відновлення карбонільних сполук до вуглеводнів (за *Кіжнером-Вольфом*), а *фенілгідразони* використовують для ідентифікації карбонільних сполук за температурою плавлення.

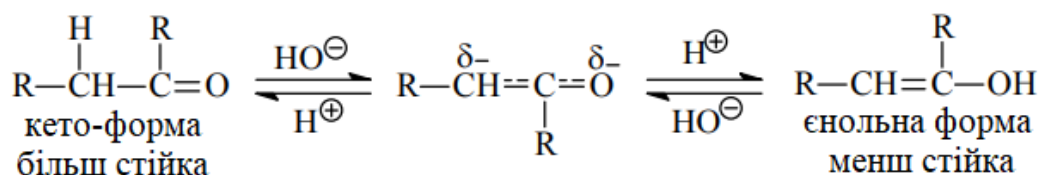
Обробка карбонільних сполук пентахлоридом фосфору призводить до гемінальних дихлорпохідних вуглеводнів:



C–H-Кислотність виявляють альдегіди і кетони, що мають хоча б один **H**-атом в α -положенні до карбонільної групи. Під дією основ від **C α** -атому відщеплюється протон і утворюється стабілізований аніон, що виявляє подвійні властивості: карбаніону та енолят-іону:

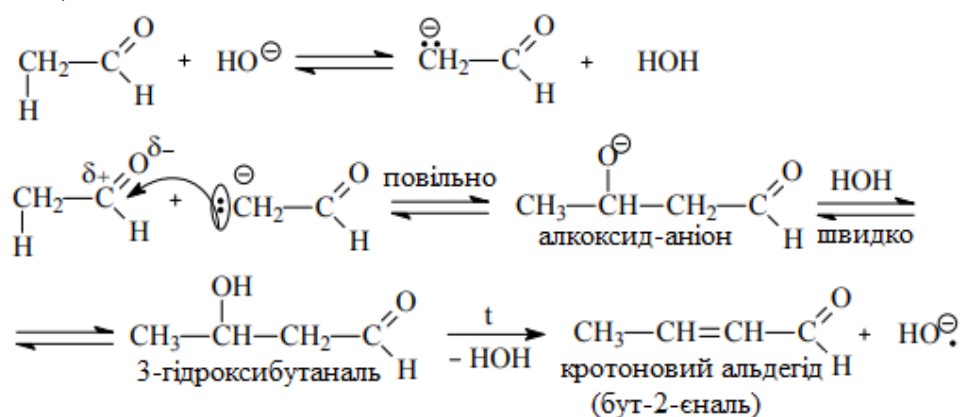


Амбідентний аніон, приєднуючи протон, може перетворитися у вихідну кето-форму або в енольну:

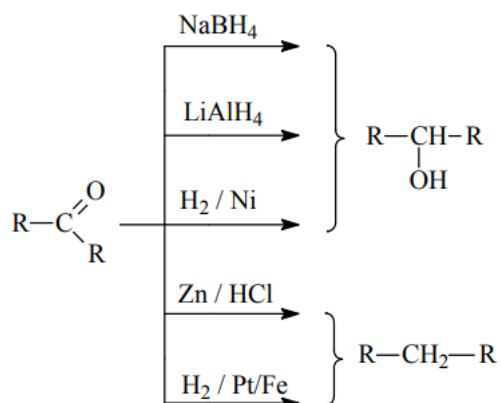


Кетонну та енольну форми називають *таутомерами*, а взаємний перехід – *кето-енольною таутомерією*. Через **C–H-кислотність** альдегіди та кетони у присутності основ здатні самоконденсуватися, утворюючи спочатку β -

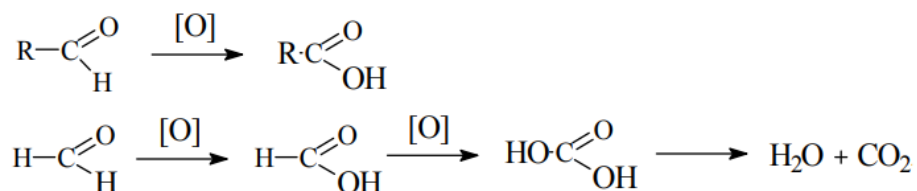
гідроксикарбонільні сполуки (альдоли або кетоли), вони при нагріванні відщеплюють воду, перетворюючись на α,β -ненасичені карбонільні сполуки (А. Бородін, 1872):



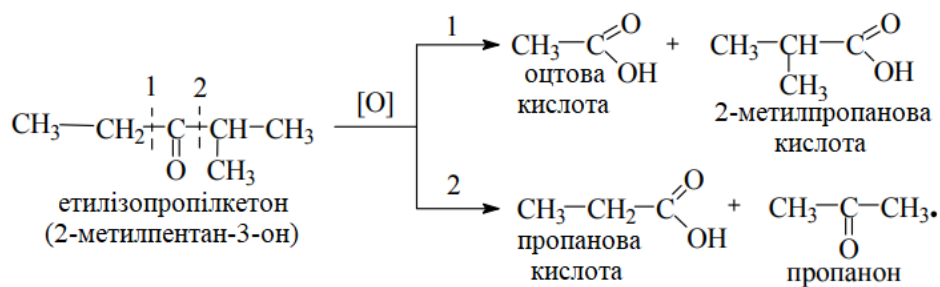
Окисно-відновні реакції. Відновлення альдегідів та кетонів (приєднання Гідрогену) можливе як при дії молекулярного водню на твердофазному каталізаторі (**Ni**, **Pt**, **Pd**), так і атомарного Гідрогену (**[H]**) та гідрид-іону (**H⁻**). Залежно від реагенту та його концентрації відновлення може йти або до спиртів, або до вуглеводнів, при цьому альдегіди відновлюються в первинні, а кетони – у вторинні спирти.



Реакції окислення альдегідів і кетонів протікають по-різному: альдегіди окислюються легко вже при дії м'яких окисників (і навіть кисню повітря), утворюючи карбонові кислоти без зміни числа карбонових атомів (мурашиний альдегід – мурашина кислота – вугільна кислота).

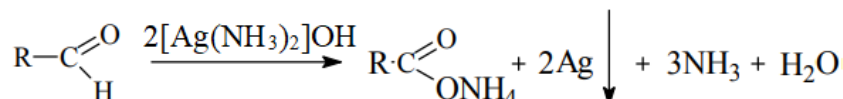


Кетони окислюються значно складніше, оскільки в молекулах при вже окисленому Карбоні карбонільної групи немає Гідрогену. По відношенню до окисників кетони нагадують третинні спирти: стійкі до дії м'яких окисників, а при дії жорстких – оксидуються з розривом С-С-зв'язків по обидва боки від карбонільної групи (*правило Попова*), внаслідок чого утворюються кислоти та кетони з меншою кількістю атомів Карбону:



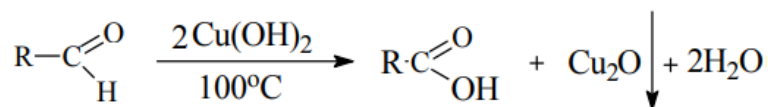
Різне ставлення до дії слабких окисників використовують для аналізу альдегідів та відмінності їх від кетонів.

Якісна реакція на альдегіди з аміачним розчином оксиду срібла:



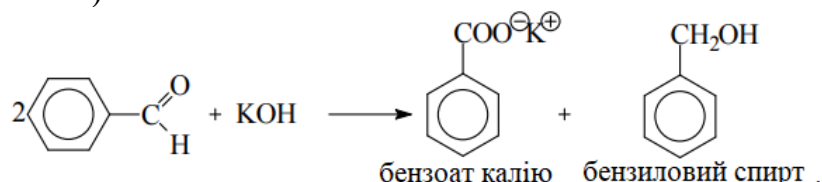
В якості реактиву беруть безбарвний розчин оксиду срібла у водному амоніаку, що містить комплексну сполуку $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. При нагріванні його з альдегідом, а іноді і на холододу, випадає срібло, що утворює на поверхні скляної посудини дзеркальний шар (реакція срібного дзеркала). Кетони не окислюються оксидом срібла і цієї реакції не дають.

Іншим широко застосовуваним для аналізу альдегідів реагентом є гідроксид міді (II) блакитного кольору – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, який при нагріванні окислює альдегіди, відновлюючись до закису міді, випадає у вигляді цегляно-червоного осаду:

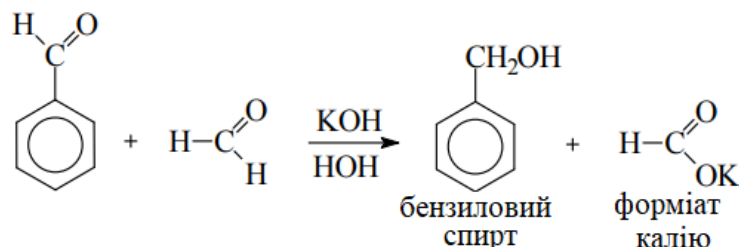


Зазвичай для реакції беруть так звану *рідину Фелінга*, яку готують, змішуючи розчин сульфату міді з лужним розчином солі винної кислоти. Кетони цих реакцій не дають.

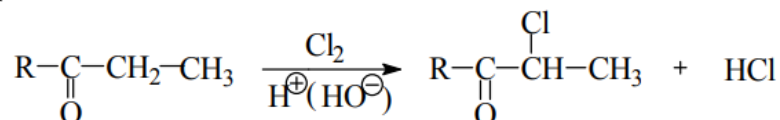
Реакція окислення-відновлення (диспропорціонування), відкрита *С. Канніццаро* в 1853 р., можлива тільки для альдегідів, які не мають Гідрогену при С-атомі. Реакція йде при обробці альдегіду концентрованими розчинами лугів та призводить до спирту (продукт відновлення) та солі карбонової кислоти (продукт окислення):



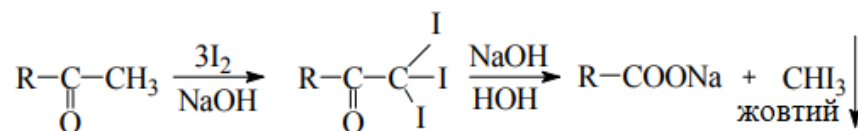
В реакцію Канніццаро можуть вступати і два різних альдегіди. При цьому активніший в Ad_N -реакціях альдегід окислюється до кислоти, а менш активний – відновлюється до спирту:



Реакції заміщення **H-атомів** у радикалі. Галогенування насичених оксоединень протікає легше, ніж алканів, і виключно в α -положення до карбонільної групи.

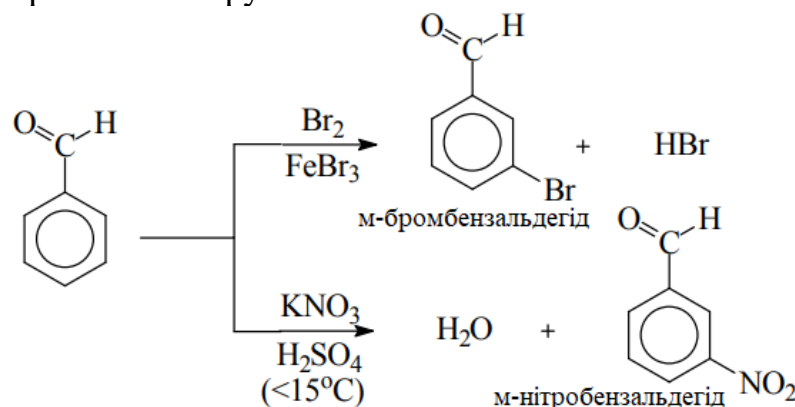


Галогенування в лужному середовищі йде у 12000 разів швидше, ніж у кислому та призводить до полігалогенування. Тригалогензаміщені метилкетонів і етаналь нестійкі в присутності луку і розщеплюються по **C-C-зв'язку**, утворюючи сіль карбонової кислоти та галоформ (**CHHal₃**):



Йодоформна реакція служить виявлення метилкетонів.

Ароматичні альдегіди та кетони беруть участь у реакціях електрофільного заміщення **H-атомів** кільця, ускладнюючи їх та орієнтуючи електрофіл у мета-положення до карбонільної групи:



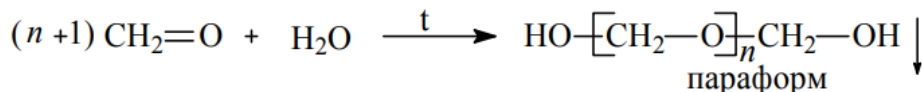
При здійсненні S_E -реакцій ароматичних альдегідів слід враховувати їх схильність до окислення (навіть киснем повітря).

2. Окремі представники альдегідів та кетонів

Формальдегід (мурашиний альдегід, метаналь) – **CH₂=O**. Представляє собою безбарвну горючу речовину з гострим подразнюючим запахом. $T_{\text{кип.}} = -19,2^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = -92^\circ\text{C}$. Розчинний у воді, зазвичай використовується у вигляді 33–40% водного розчину, який називають *формалін*. Газоподібний формальдегід мимоволі полімеризується, утворюючи циклічний тример складу **(CH₂O)₃** – триоксиметилен з $T_{\text{пл.}} = 62^\circ\text{C}$, подібний до тримеру оцтового альдегіду (*партальдегід*), але не містить бічних метильних груп.



При тривалому стоянні водних розчинів формальдегіду, особливо при низьких температурах, а також при упарюванні в них осаджується білий осад – полімер формальдегіду складу $(\text{CH}_2\text{O})_n$, який називають поліоксиметиленом (або параформом).



Він являє собою суміш низькомолекулярних поліформальдегідів з величиною n від 10 до 50. При нагріванні до $140-160\text{ }^\circ\text{C}$ параформальдегід деполімеризується і перетворюється на газоподібний формальдегід; реакція прискорюється у присутності кислот. Виробляють формальдегід у великих кількостях окисненням метану і метанолу. З нього одержують *сечовино-*, *меламіно-* та *фенол-формальдегідні смоли* та пластмаси на їх основі. Поліформальдегід з великою молекулярною масою – цінний синтетичний матеріал, який використовується як заміник металів. У шкіряній промисловості формальдегід застосовується для дублення шкіри, в медицині та санітарії – для дезінфекції. В агрономії використовується для протравлення насіння перед посівом (знищують паразитичні спори). Так як він утворюється при неповному згорянні різних органічних речовин, то міститься в димі вугілля, дерева; на цьому засновано консервуючу дію диму при отриманні м'ясних та рибних копченостей.

Ацетальдегід (оцтовий альдегід, етаналь) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$ представляє собою безбарвну легколетку, легкозаймисту рідину з сильним характерним запахом прілих яблук. $T_{\text{кип.}} = +20,8\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = -122,6\text{ }^\circ\text{C}$. Добре розчинний у воді. В присутності краплі сульфатної кислоти полімеризується, утворюючи рідкий тример складу $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$ – званий паральдегідом. При низьких температурах утворюється кристалічний тетрамер складу $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4$, так званий метальдегід. Обидва полімери при нагріванні із сульфатною кислотою деполімеризуються. Використовують ацетальдегід для багатьох промислових синтезах. Особливо важливим є його окиснення в оцтову кислоту, перетворення на етилацетат (за реакцією Тищенко); може бути відновлений в етиловий спирт.

Ацетон (диметилкетон) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ представляє собою безбарвну, легкозаймисту рідину з досить приємним запахом ($T_{\text{кип.}} = 56,1\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = -94,3\text{ }^\circ\text{C}$). Змішується з водою. Ацетон є цінним розчинником (у виробництві лаків, штучного шовку, вибухових речовин) та вихідною речовиною в синтезі різноманітних органічних сполук.

Циклогексанон (анон) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ – легкозаймиста безбарвна масляниста рідина із запахом м'яти ($T_{\text{пл.}} = -31,2\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип.}} = 155,7\text{ }^\circ\text{C}$), важкорозчинна у воді.

КАРБОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ПОХІДНІ

Карбонowymi кислотами називають похідні вуглеводнів, в молекулах яких міститься одна або кілька карбоксильних груп ($-\text{COOH}$).

У цій складній функціональній групі з'єднані один з одним дві кисневмісні групи: карбонільна ($>\text{C}=\text{O}$) та гідроксильна або окси-група ($-\text{OH}$); звідси і походить назва карбоксильна група. Гідроген гідроксильної групи, який входить в карбоксильну групу, зумовлює кислотні властивості карбонowych кислот; тому число карбоксильних груп характеризує основність кислоти. Молекули одноосновних (монокарбонowych) кислот містять одну карбоксильну групу, двоосновних (дикарбонowych) кислот – дві карбоксильні групи.

1. Насичені одноосновні кислоти

Вищі гомологи цих кислот вперше були виділені з природних жирів, тому їх, а потім і всі інші кислоти з відкритим ланцюгом карбонowych атомів, назвали *жирними кислотами*.

1.1. Будова, ізомерія, номенклатура. Граничні одноосновні кислоти аналогічні за будовою та ізомерією альдегідам, так як при окисленні альдегіди перетворюються на кислоти з таким же карбонowym скелетом. Як і альдегідна, карбоксильна група може бути утворена лише первинним атомом Карбону.

Для найпростіших кислот широко використовуються *тривіальні назви*, що походять від назв природних продуктів, з яких вперше була отримана та чи інша кислота (мурашина, яблучна, лимонна, шавлева та інші кислоти).

Крім мурашиної кислоти, в молекулі якої немає вуглеводневого радикалу, у всіх інших одноосновних кислот карбоксильна група з'єднана не з Гідрогеном, а з тим чи іншим вуглеводневим залишком; тому їхню будову можна представити загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$. Найбільше значення мають кислоти з нормальним ланцюгом карбонowych атомів. В табл. 8 наведено тривіальні назви та формули найважливіших насичених одноосновних кислот нормальної будови.

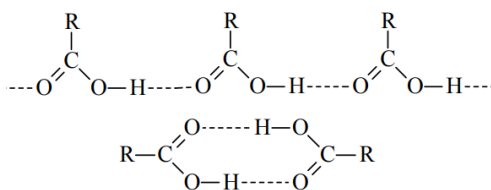
Таблиця 8

Граничні одновісні кислоти з нормальним ланцюгом атомів карбону та їх властивості

Назва кислоти	Формула	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кіп.}}, ^\circ\text{C}$	Константи дисоціації
Мурашина	$\text{H}-\text{COOH}$	8,25	100,5	$21,4 \cdot 10^{-5}$
Оцтова	CH_3-COOH	16,6	118,5	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Пропанова	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	-20,7	141,1	$1,34 \cdot 10^{-5}$
Масляна	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	-3,1	163,0	$1,52 \cdot 10^{-5}$
Валеріанова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	-34,5	186,0	$1,50 \cdot 10^{-5}$
Капронова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	-1,5	205,3	$1,38 \cdot 10^{-5}$
Етанова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	10,5	223	
Лаурінова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	44,3	225*	
Пальмітинова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	62,6	271*	
Маргарінова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{COOH}$	60,8	277*	
Стеаринова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	69,4	287*	

* – При тиску 100 мм.рт.ст., тобто під час перегонки під вакуумом.

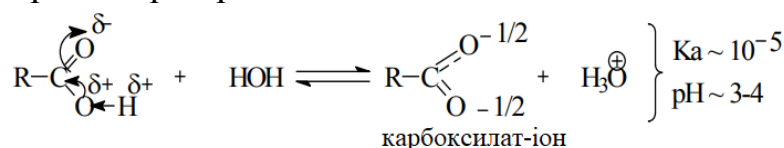
збільшення числа С-атомів. Встановлено, що в кислотах міжмолекулярні зв'язки сильніші, ніж у спиртів, оскільки в асоціації молекул можуть брати участь два водневі зв'язки.



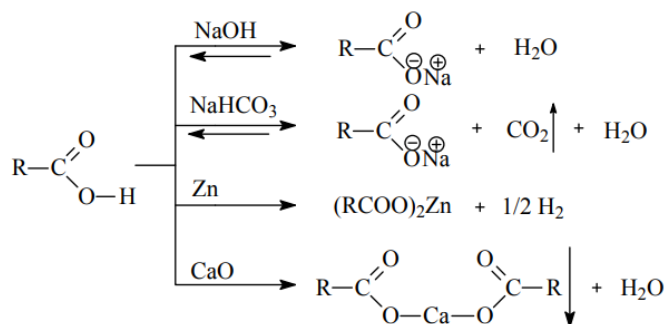
Нижчі кислоти добре переганяються з водяною парою, тому їх зазвичай називають леткими жирними кислотами.

1.3. Хімічні властивості. Хімічні властивості карбонових кислот визначаються властивостями карбоксильної групи та пов'язаного з нею вуглеводневого радикала, і навіть їх взаємним впливом. Основні реакції кислот обумовлені рухливістю атома Гідрогену в карбоксилі та здатності гідроксильної групи карбоксилу заміщуватися різними атомами або групами. Можливі і реакції по вуглеводневому залишку кислоти.

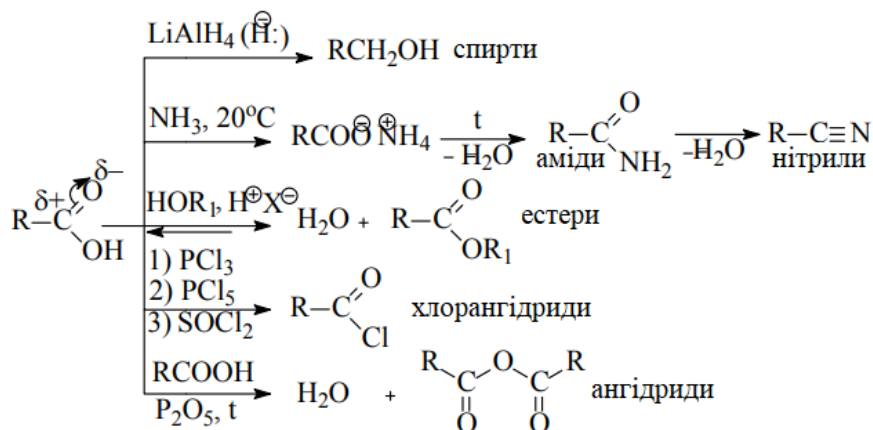
Кислотні властивості карбонових кислот обумовлені n, π -спряженням, що має місце в карбоксильній групі, в результаті якого $\text{O}-\text{H}$ -зв'язок поляризується і відносно легко розщеплюється у полярному середовищі. Іншим фактором, що знижує енергію розриву зв'язку $\text{O}-\text{H}$, є утворення стабільного карбоксилат-іону, у якого $(-)$ -заряд рівномірно розподілено між обома атомами Оксигену.



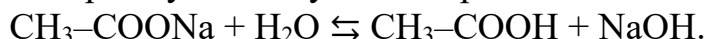
Розчинні у воді карбонові кислоти забарвлюють лакмус у червоний колір, проводять електричний струм, мають кислий смак, то є електролітами і виявляють кислотні властивості. І все ж у порівнянні з більшістю неорганічних кислот насичені карбонові кислоти є слабкими кислотами. Утворення солей відбувається при взаємодії з основами (реакція нейтралізації), з окислами або активними металами та солями більше слабких кислот. При цьому Гідроген карбоксильної групи кислоти заміщується на катіон металу і утворюються солі карбонових кислот:



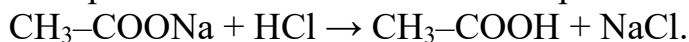
Реакції заміщення гідроксилу в карбоксилі (утворення функціональних похідних карбонових кислот). Гідроксильна група в карбоксилі кислот може бути заміщена різними атомами або групами (**X**); речовини, що при цьому утворюються, називають функціональними похідними карбонових кислот; їх будова може бути представлена загальною формулою $\text{R}-\text{CO}-\text{X}$.



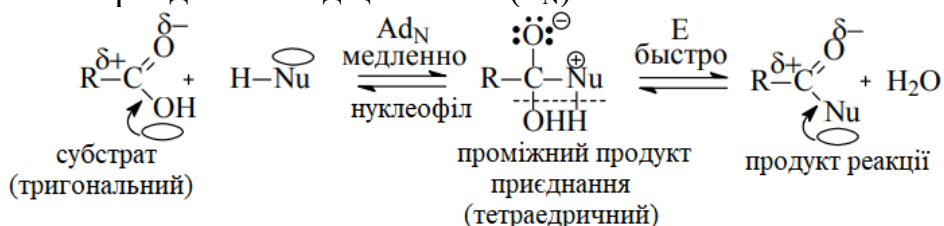
Реакція з NaHCO_3 супроводжується виділенням газоподібного CO_2 тому використовується для виявлення карбоксильної групи. Солі карбонових кислот та лужних металів гідролізуються і у водних розчинах мають лужну реакцію:



Більш сильні мінеральні кислоти витісняють карбонові кислоти з їх солей:



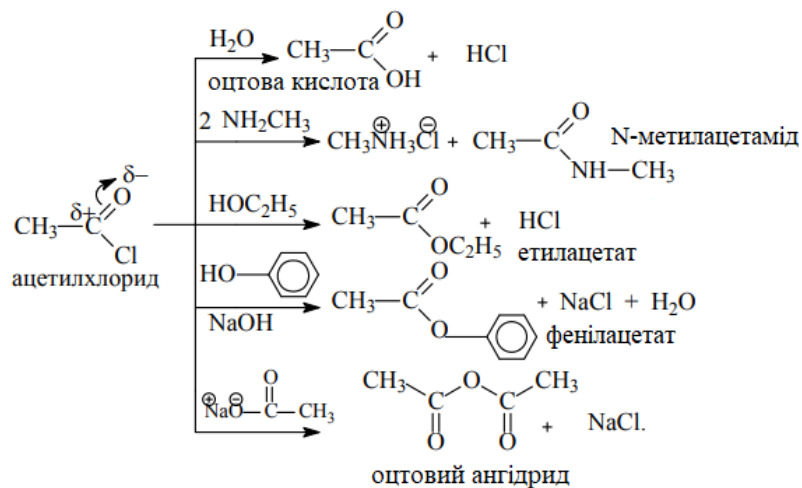
Реакції, які називають *реакціями ацилювання* (введення в молекулу ацильного залишку « R-CO- »), протікають у дві стадії за механізмом нуклеофільного приєднання-відщеплення (S_N):



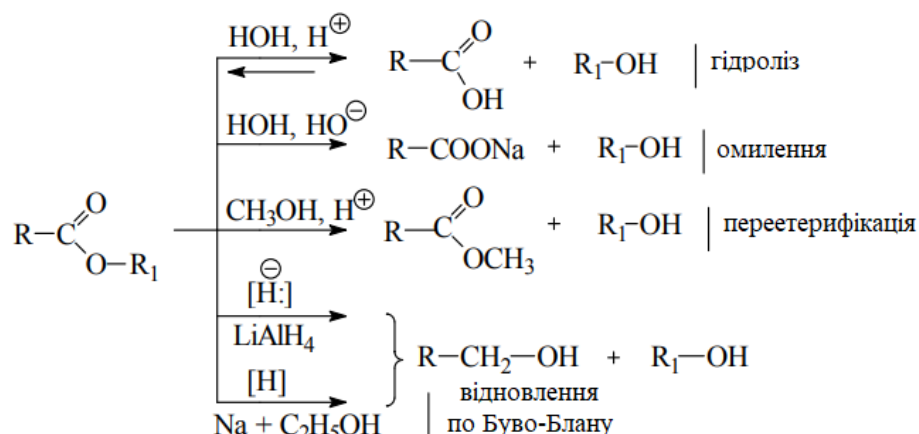
Механізм називають тетраедричним відповідно до просторової будови інтермедіату. В реакціях ацилювання можуть брати участь не тільки самі карбонові кислоти, але і їх похідні – аміди, етери, ангідриди, галогенангідриди.

Реакція похідних карбонових кислот. Галогенангідриди дуже реакційноздатні речовини; реакції за їх участю протікають при 20°C або нижче і, як правило, без каталізатора.

Для зв'язування галогенводню, що виділяється в ході реакції, застосовують основи.

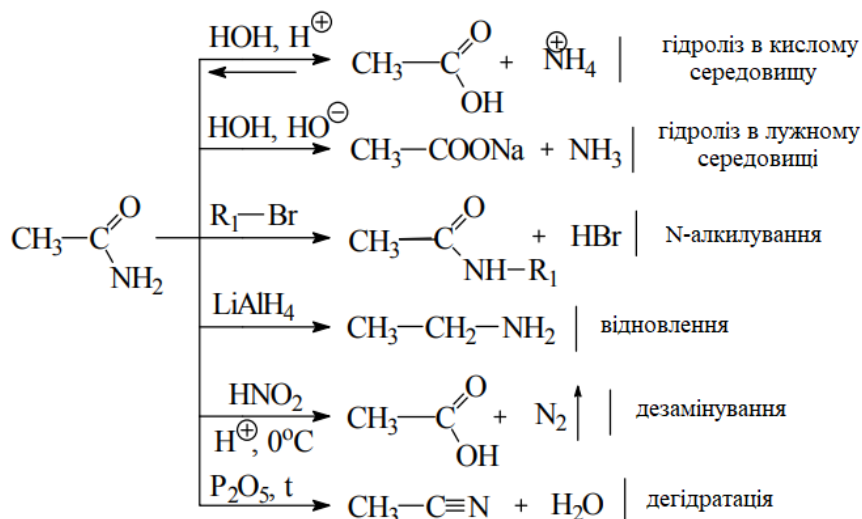


Естери, одержувані переважно реакцією етерифікації – взаємодією карбонової кислоти зі спиртом у присутності сильної мінеральної кислоти, більш слабкі ацилюючі засоби та в S_N -реакціях вимагають кислотного або основного каталізу.



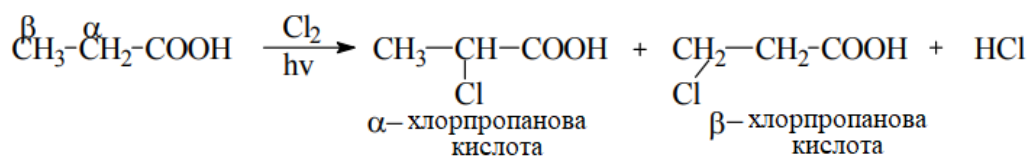
Аміди ($\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$) можна розглядати як похідні амоніаку, у якого атом Гідрогену заміщений на ацильний залишок.

Амідний зв'язок ($-\text{CO}-\text{NH}-$) реалізується в білкових молекулах – основі живої матерії, тому властивості амідів добре вивчені. Найважливіші з них представлені наступною схемою:



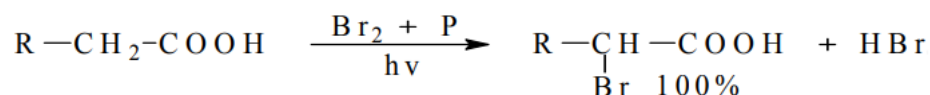
Тільки амід мурашиної кислоти (формамід) HCONH_2 – рідина, інші аміди – тверді речовини.

Реакції по S_α -атому карбонових кислот. Як і у карбонільних сполук, Гідроген при α -карбоновому атомі карбонових кислот має підвищену рухливість, хоч і меншу в порівнянні з альдегідами. Це дозволяє легко заміщати його на галогени за механізмом S_R .

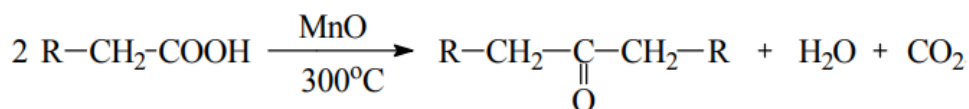


Однак вибірковість невисока, і хлорування може відбуватися за іншими S -атомами радикала, а також можливе полігалогенування.

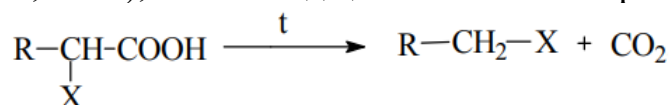
Селективне α -галогенування здійснюють, обробляючи кислоту галогеном у присутності червоного фосфору (реакція Геля Фольгарда-Зелінського, 1881 р):



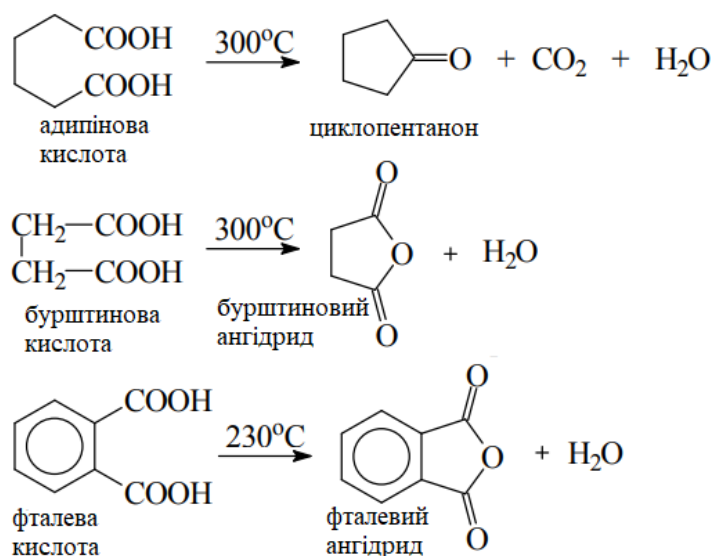
Відношення кислот до нагрівання. При $t > 300^\circ\text{C}$ у присутності оксидів мангану, торію, кадмію відбувається декарбоксілювання з утворенням карбонільних сполук.



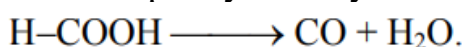
Якщо вуглеводневий залишок кислоти містить електроноакцепторну групу (COOH , NO_2 , $>\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$), то CO_2 відщеплюється вже при $100 - 150^\circ\text{C}$.



Деякі дикарбонові кислоти циклізуються при декарбоксілюванні, якщо можливе утворення стійких 5- і 6-членних циклів.



1.4. Окремі представники граничних одноосновних кислот. *Мурашина кислота* ($\text{H}-\text{COOH}$) – безбарвна рідина з різким запахом. Технічний продукт представляє собою неподільно кип'ячу суміш з водою ($T_{\text{кип.}} = 107,3^\circ\text{C}$), що містить 77,5% кислоти. З її формули видно, що в ній є як би альдегідна група $>\text{C}=\text{O}$, з'єднана з гідроксилом. Тому, подібно до альдегідів мурашина кислота є сильним відновником і окислюється до вугільної кислоти, що розкладається з утворенням CO_2 і H_2O . Зокрема, вона відновлює окис срібла (реакція срібного дзеркала) та оксид міді (II). При нагріванні з H_2SO_4 мурашина кислота розкладається, утворюючи окис карбону та воду:



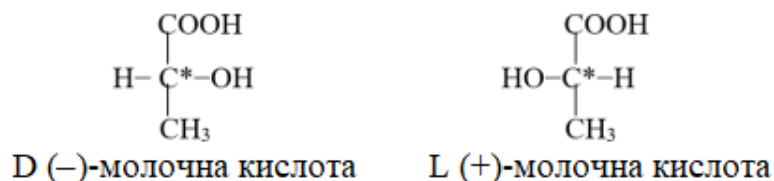
В природі вільна мурашина кислота зустрічається у виділеннях мурах, соку кропиви, хвої, поті тварин. Застосовують її при фарбуванні тканин, дубленні шкір, як відновник, у різних органічних синтезах.

Оцтова кислота ($\text{CH}_3\text{--COOH}$) – безбарвна рідина з різким запахом ($T_{\text{пл.}} = 16,6\text{ }^\circ\text{C}$. $T_{\text{кип.}} = 118,5\text{ }^\circ\text{C}$), добре розчинна у воді. Використовують у харчовій промисловості (столовий оцет), як розчинник та реагент у синтезі барвників, естерів, ацетону, солей, оцтового ангідриду тощо.

2. Оксикислоти

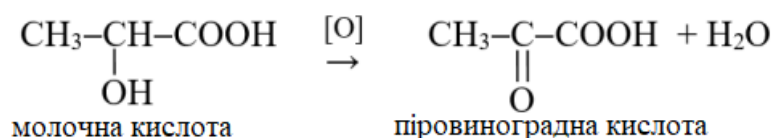
Оксикислоти містять у молекулі і гідроксильні та карбоксильні групи. Загальна формула одноосновних оксикислот HO--R--COOH . Оксикислоти є гетерофункціональними сполуками. Для них розрізняють поняття «*атомність*» і «*основність*». Основність оксикислот визначається кількістю карбоксильних груп, атомність – числом гідроксильних груп, включаючи гідроксил карбоксилу. Крім того, оксикислоти розрізняються положенням гідроксильних груп у карбоновому ланцюзі (α , β , γ і так далі).

2.1. Окремі представники оксикислот та їх застосування. *Молочна кислота* (α -оксипропанова) – густа, гігроскопічна рідина, що існує у вигляді двох оптичних ізомерів з різним розташуванням атомів Гідрогену та гідроксильних груп щодо асиметричного атому Карбону (C^*). Такі ізомери мають однакові фізичні та хімічні властивості та відрізняються лише ставленням до плоскополяризованого світла. Коли електромагнітні коливання відбуваються в одній площині один ізомер обертає площину поляризації праворуч (+), інший – вліво (–) на той самий кут. Суміш рівних кількостей оптичних ізомерів, яка не демонструє оптичної активності, називається «*рацематом*».



Молочна кислота утворюється в результаті молочнокислого бродіння, що відбувається при скисанні молока, квашенні капусти, мочінні яблук, силосуванні кормів, а також при бродінні виноградного, бурякового, тростинного цукрів. Застосовується в харчовій, текстильній промисловості, у шкіряному виробництві, в медицині.

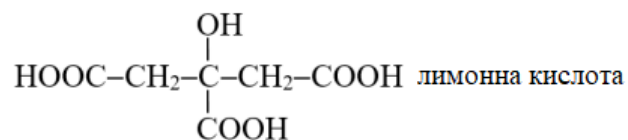
L(+)-молочна кислота (м'ясомолочна) має важливе біологічне значення, міститься в м'язах, печінці тварин, утворюється при розщепленні тваринного крохмалю – *глікогену*. Велику роль при цьому відіграє процес окислення молочної кислоти в піровиноградну:



D(–)-молочна кислота утворюється при бродінні цукристих речовин під дією особливих мікроорганізмів.

Лимонна кислота – трьохосновна, чотириатомна. Кристалічна речовина, добре розчинна у воді. Оптичних ізомерів немає, так як не містить асиметричних атомів Карбону. Це основна органічна кислота цитрусових плодів, міститься

також у соку винограду, буряків, малини, вишні, журавлини, в листі і стеблах махорки, в ялиновій хвої.



Лимонна кислота – біологічно важлива сполука, яка є проміжним продуктом окислювального розпаду вуглеводів (*циклу Кребса*). Застосовується в медицині, харчовій промисловості (найчастіше як консервант і регулятор **pH**), текстильній промисловості.

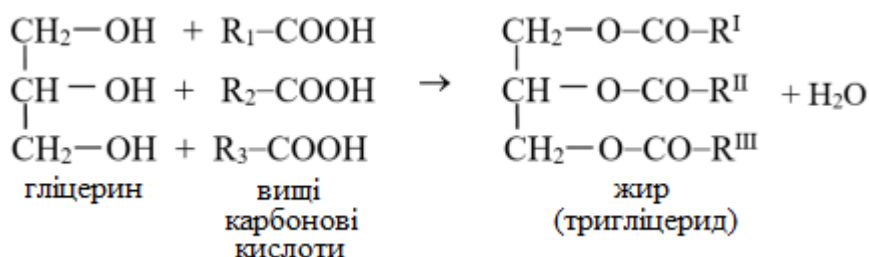
ЖИРИ, МИЛА ТА ВОСКИ

Жири – суміші естерів трьохатомного спирту гліцерину та вищих карбонових кислот, які називаються тригліцеридами.

Жири є представниками та складовою частиною ліпідів – широкої групи органічних сполук, що включають жирні кислоти, а також їх похідні (як за радикалом, так і за карбоксильною групою).

Жири входять до складу всіх живих організмів і є одним із трьох компонентів «життя» поряд з білками та вуглеводами. Вони є акумуляторами хімічної енергії, відіграють важливу роль у формуванні та старінні організму, так як утворюють ліпідний шар клітинних мембран, виконують захисну функцію. Крім того, це найважливіша складова частина харчових продуктів, з них одержують мила, олійні фарби, оліфи і так далі.

Схема утворення жиру:



1. Класифікація жирів

1. **За походженням** жири поділяються на *тваринні* та *рослинні (олії)*. До тваринних відносяться яловичий, жир баранів, свиняче сало, вершкове масло. Рослинними жирами є соняшникова, оливкова, соєва, кукурудзяна, льняна, конопляна та інші олії. Найбільш багаті на масла насіння сої (17 – 27%), соняшнику (25 – 51%), коноплі (30 – 46%), грецького горіху (45 – 77%).

2. **За фізичним станом** розрізняють *тверді* та *рідкі* жири чи олії. Тваринні жири, як правило, тверді, а рослинні – рідкі. Винятком є рідкий риб'ячий жир і тверда олія какао.

3. **За кислотним складом** жири дуже різноманітні. Кислоти, що містяться в жирах, мають парну кількість атомів Карбону. Кислоти з непарним числом карбонових атомів у жирах не зустрічаються. До складу твердих жирів (тваринного походження) у більшій кількості входять граничні вищі кислоти:

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{—COOH}$ – пальмітинова кислота;

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COOH}$ – стеаринова кислота.

У складі рідких жирів (рослинного походження) в більшій кількості містяться ненасичені кислоти:

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{—COOH}$ – олеїнова кислота;

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{—COOH}$ – лінолева кислота;

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{—COOH}$ – ліноленова кислота.

У свою чергу олії діляться на *висихаючі*, *напіввисихаючі* і *невисихаючі*. Висихачі олії відрізняються високим вмістом ненасичених кислот з двома і трьома подвійними зв'язками, тобто лінолевої та ліноленової, і здатні на повітрі

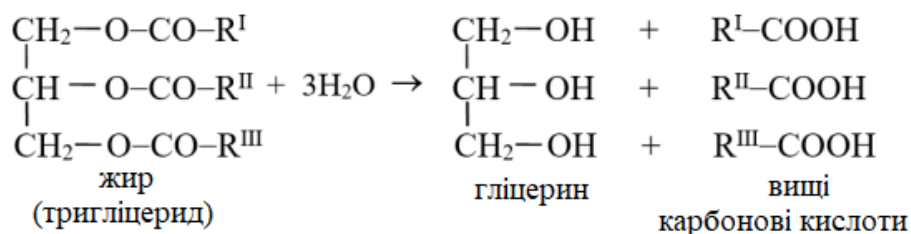
«висихати», утворюючи плівки, за рахунок реакцій окислення та полімеризації. До них відносяться льняна, конопляна, тунгова олії.

Напіввисихаючим є соняшникова олія, а невисихаючими – оливкова та мигдальна. При зберіганні рослинних та тваринних жирів відбувається прогоркання, яке, так само, як і висихання, пояснюється окисленням та розщепленням жирів з утворенням низькомолекулярних продуктів – спиртів, альдегідів, кислот (наприклад, масляної). Процес пришвидшується під впливом світла. В результаті знижується харчова цінність і смакові якості жирів. Щоб запобігти цим процесам, слід дотримуватися правильних умови зберігання та додавати антиоксиданти (похідні фенолів).

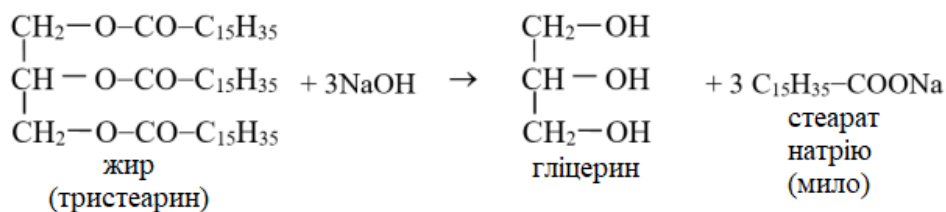
Для характеристики якості жирів використовуються такі показники, як **йодне число** (маса йоду в грамах, що поглинається 100 г жиру), **число омилення** (маса КОН в мг, необхідна для нейтралізації 1 г жиру), **кислотне число** (кількість вільних кислот, що містяться в 1 г жиру).

2. Хімічні властивості

1. *Гідроліз жирів* відбувається в кислому або лужному середовищі, або під дією ферменту ліпази в організмі:



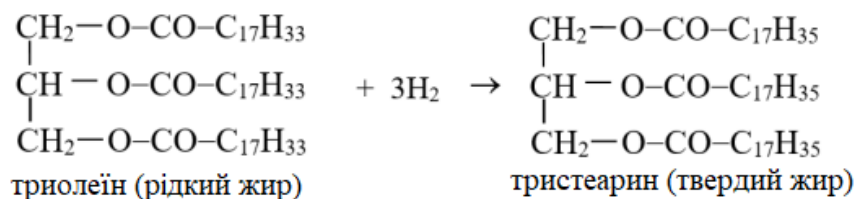
2. *Омилення жиру* (отримання мила з жиру):



Мила – це солі вищих карбонових кислот (пальмітиної та стеаринової). Причому натрієві солі – тверді мила, калійні – рідкі.

Не слід вважати милами синтетичні миючі засоби (**СМЗ**), які також називаються детергентами. Вони являють собою натрієві солі ефірів сульфатної кислоти та вищих спиртів (головним чином, лаурилового та цетилового) загальною формулою **R-SO₃Na**, де **R** містить від **C₁₀** до **C₁₆**.

3. *Гідрогенізація жиру* (перехід від рідкого жиру до твердого):



Ця реакція лежить в основі промислового одержання штучного масла «маргарину». Запах та смак вершкового масла маргарину надає діацетил (**CH₃CO-COCH₃**).

Крім того, жири і олії, що містять залишки ненасичених кислот з подвійними зв'язками легко вступають в реакції окиснення і приєднання з різними вільними радикалами, що обумовлює їхню високу біологічну, зокрема антиоксидантну, активність.

3. Воски

Воски – естери вищих спиртів ($C_{16} - C_{30}$) та вищих кислот ($C_{24} - C_{32}$). Вони бувають рослинного та тваринного походження. Воски грають захисну роль. У рослинах восковий наліт покриває тонким шаром листя, плоди, стебла та оберігає їх від висихання, ураження шкідниками та хворобами. Так, листя пальми покрито 3 – 5мм воску.

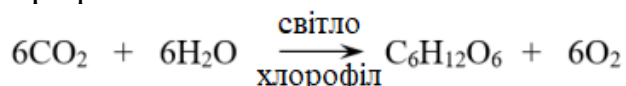
До тваринних восків відносяться бджолиний віск, морський віск тварин, китів, овечий віск (ланолін). Вони оберігають тварин від переохолодження, а пів'я птахів – від злипання.

ВУГЛЕВОДИ

Вуглеводи – це гетерофункціональні сполуки, що є багатоатомними альдегідо- та кетоспиртами, що містять карбонільну та гідроксильні групи.

Сахара – найбільш важливі та поширені в природі органічні речовини. Вони становлять 80% маси сухої речовини рослин та близько 2% сухої речовини тваринного організму.

Вуглеводи утворюються в рослинах з вуглекислого газу та води в процесі фотосинтезу, що відбувається під дією сонячного світла за участю зеленого пігменту рослин – хлорофіл



Класифікація вуглеводів може бути представлена у вигляді схеми:



1. Моносахариди

1.1. Фізичні властивості моносахаридів. *Моносахариди* – безбарвні кристалічні речовини, добре розчинні у воді, солодкі на смак. Їх розчини оптично активні. Найбільше значення з гексоз мають глюкоза та фруктоза, що відповідають загальній формулі $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, з пентоз – рибоза $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ та дезоксирибозу $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$.

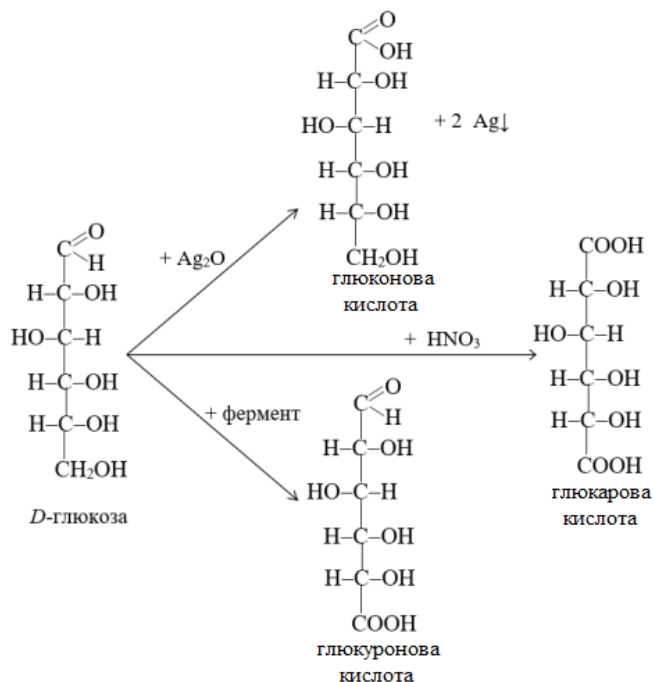
1.2. Хімічні властивості моносахаридів. *Моносахариди* – гетерофункціональні сполуки, так як містять різні функціональні групи. Тому вони виявляють властивості багатоатомних спиртів, альдегідів або кетонів.

Найбільш важливі реакції, характерні для простих цукрів, такі:

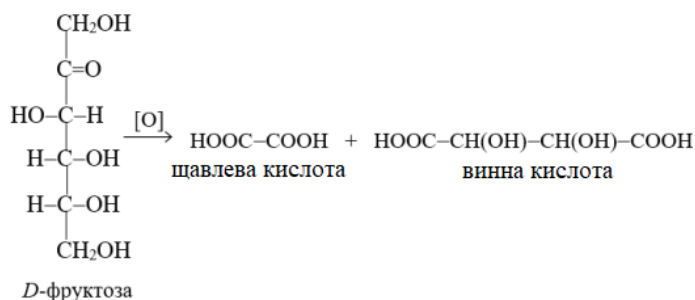
1. *Окислення альдоз* відбувається з утворенням різних продуктів залежно від окисника.

Приналежність цукрів до так званого *D-ряду* визначається розташуванням гідроксильної групи у останнього асиметричного атома карбону, рахуючи від карбонілу, відносно атома Гідрогену. Асиметричні атоми мають чотири різних замісника. Дані формули називаються *проекційними*, або *формулами Фішера*. У разі приналежності до D ряду гідроксильна група у останнього асиметричного атома карбону умовно зображується праворуч. Більшість природних

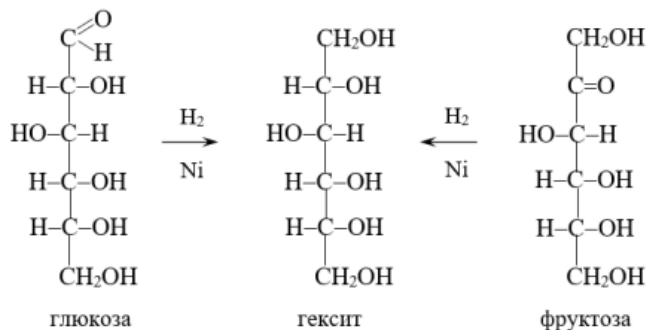
моносахаридів відносяться до D-ряду, L-форми (гідроксил у останнього асиметричного центру зліва) тваринним організмом не засвоюються. Уронові кислоти відіграють важливу фізіологічну роль, містяться в крові, сечі, беруть участь у процесах детоксикації в тваринному організмі.



2. Окислення кетоз супроводжується розщепленням карбонового ланцюга та утворенням двоосновних кислот:

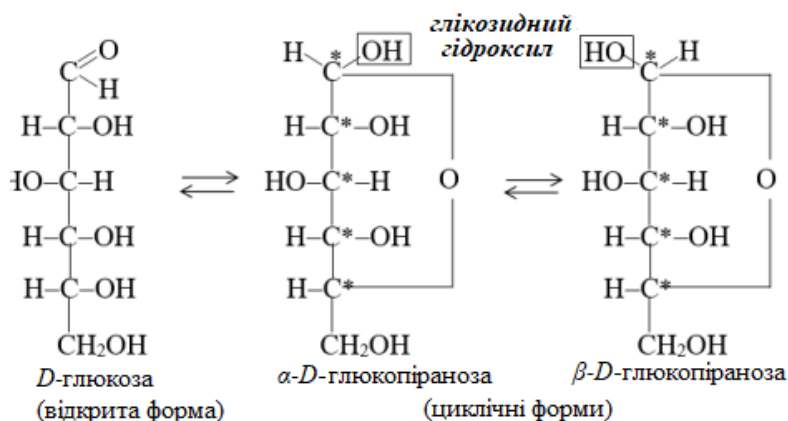


3. Відновлення моносахаридів призводить до утворення багатоатомних спиртів. Так, під дією водню з глюкози та фруктози утворюється один і той же спирт:



4. Таутомерні перетворення. **Таутомерія** – це вид структурної ізомерії, при якому речовина здатна існувати у двох або більше формах, що легко взаємно переходять один в одного.

Було встановлено, що моносахариди у розчині здатні існувати у двох формах: *відкритої* (альдегідної або кетонної) та *циклічної*, що перебувають у рівновазі. Циклізація моносахаридів відбувається в результаті приєднання атома Гідрогену гідроксильної групи при п'ятому атомі карбону C₅ (рідше при C₄) до Оксигену альдегідної групи за рахунок розриву π -зв'язку. Одночасно Оксиген гідроксильної групи замикає з атомом карбону карбонільної групи шести членний або п'ятичленний цикл. Наприклад:

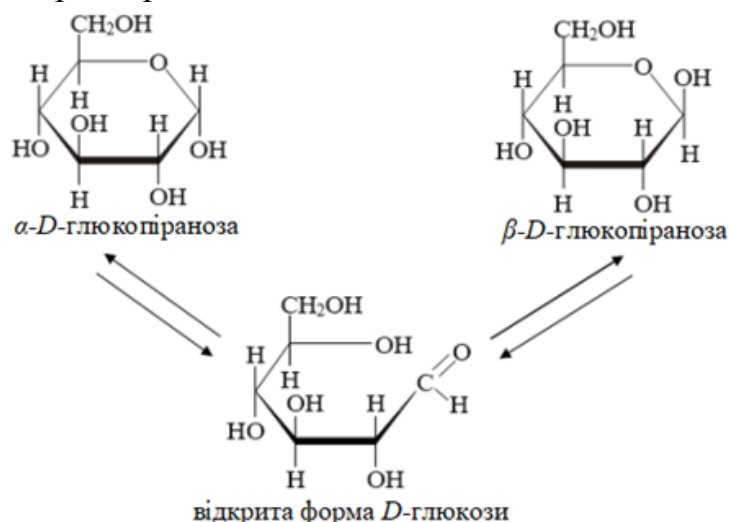


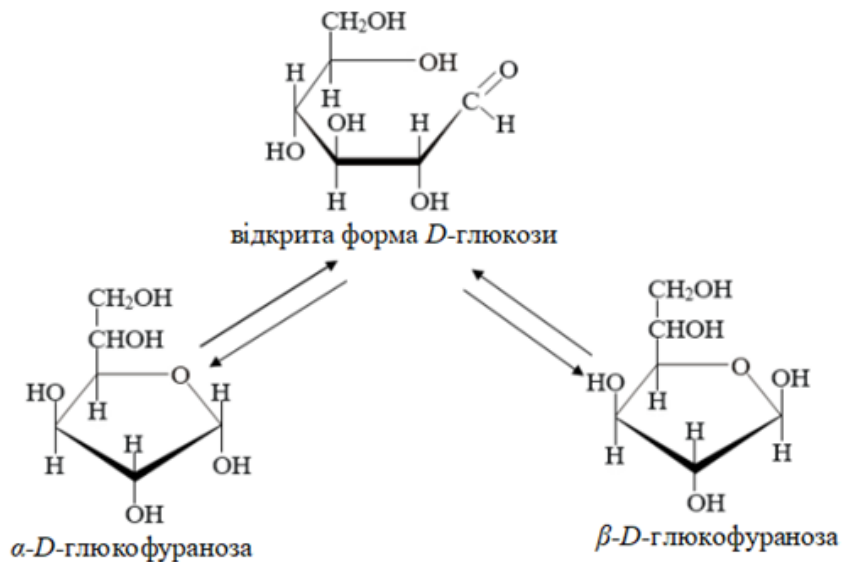
Таким чином, у молекулі з'являється нова найбільш реакційна гідроксильна група – «глікозидний гідроксил» і ще один асиметричний атом карбону. В результаті виникають дві циклічні форми α і β , які відрізняються лише розташуванням глікозидного гідроксилу. В α -формі він розташований праворуч, а в β -формі – ліворуч.

Циклічні форми можуть містити шестичленне кільце і називаються «піраноза» та п'ятичленний цикл, і називаються «фураноза».

Будова *піраноз* і *фураноз* можна зобразити також перспективними формулами Хеурса. Атоми Гідрогену і гідроксильні групи, розташовані в проєкційних формулах щодо асиметричних атомів карбону праворуч, тут зображують під площиною кільця. Таким чином, глікозидний гідроксил розташовується під площиною кільця у разі α -форми та над площиною – для β -форми.

Таутомерні перетворення глюкози:



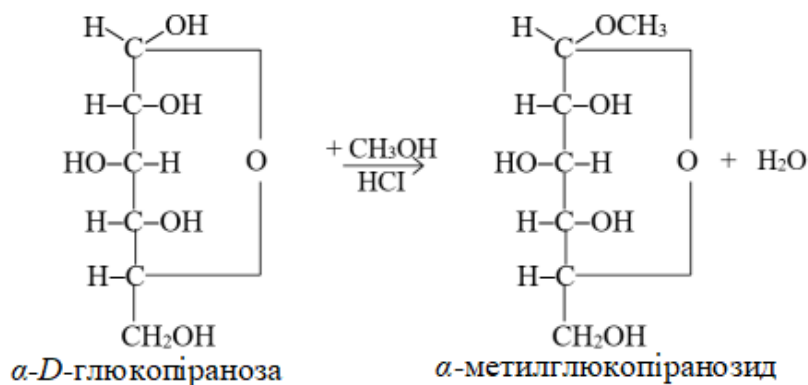


У кристалічному стані та в концентрованих розчинах молекули моносахариду мають циклічну будову, а в розбавленому розчині існують у вигляді таутомерної рівноваги. Аналогічний процес відбувається і з фруктозою, яка частіше має *фуранозну форму*.

Таким чином, кожен з цих моносахаридів має п'ять таутомерних форм, одну відкриту та чотири циклічних.

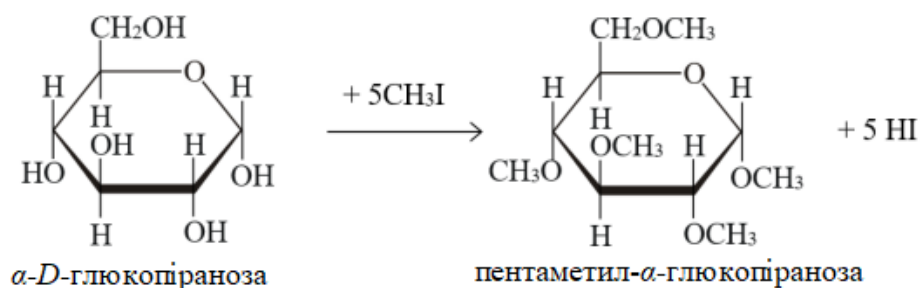
5. Утворення етерів та естерів.

а) Утворення етерів – *глікозидів* відбувається при нагріванні зі спиртами в присутності газоподібного хлороводню за рахунок найбільш активного глікозидного гідроксилу:

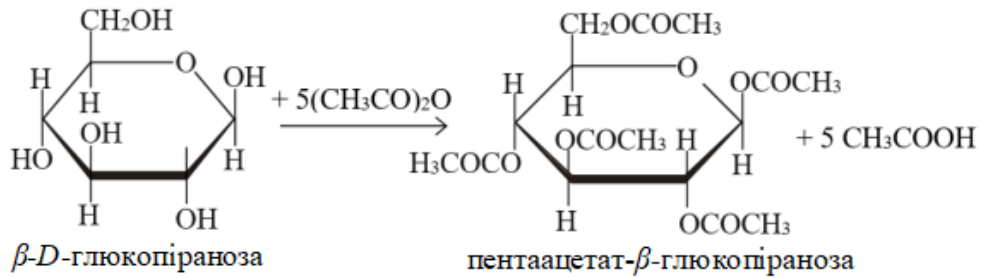


Глікозиди відіграють важливу роль у природі та застосовуються для лікування серцево-судинних захворювань.

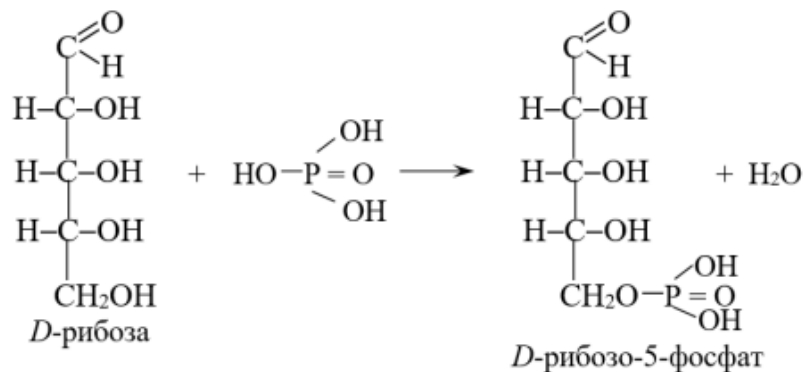
б) Алкілювання моносахаридів під дією галогенпохідних насичених вуглеводнів призводить до утворення повних (за участю всіх гідроксилів) етерів:



в) Утворення естерів відбувається під дією ацилюючих речовин, наприклад, оцтового ангідриду:

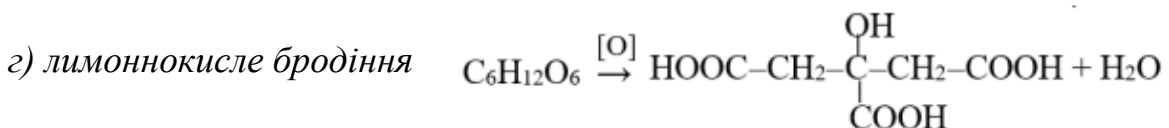


г) Утворення естерів йде і з мінеральними кислотами. Найбільше біологічне значення мають фосфорні естери цукрів, що входять до складу нуклеїнових кислот, беруть участь у процесах фотосинтезу, дихання та інше. Наприклад:



6. Бродіння цукрів. Бродіння – це розщеплення цукрів під впливом біокаталізаторів – ферментів, що виробляються різними мікроорганізмами. Бродінню піддається переважно глюкоза. За продуктам реакції розрізняють такі види бродіння:

- а) спиртове бродіння $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2\uparrow$
 б) молочнокисле бродіння $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$
 в) маслянокисле бродіння $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} + 2\text{CO}_2\uparrow$



Процеси бродіння відіграють важливу роль у природі та широко застосовуються в харчовій промисловості.

1.3. Найважливіші представники моноз та їх застосування. Глюкоза (виноградний цукор) – найбільш поширена речовина в природі, міститься в соку винограду та інших плодів, а також у міді, у крові та інших біологічних рідинах тваринних організмів. Глюкоза є головною складовою частиною ди- та полісахаридів і найважливішим джерелом енергії в живому організмі. Вона застосовується в медицині, у виробництві аскорбінової кислоти, у кондитерській та текстильній промисловості.

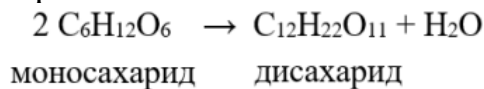
Фруктоза (плодовий цукор) – одна з найважливіших гексоз, зустрічається в природі разом з глюкозою, входить до складу тростинного та бурякового цукру, полісахариду – інуліну, меду.

Мед – густа солодка рідина, що є перероблений бджолами нектар квітів. Мед містить близько 74% моносахаридів, з них 35% глюкози та близько 40% фруктози, а також сахарозу, оксикислоти (яблучну, молочну, лимонну), вітаміни та інші речовини.

Фруктоза застосовується в медицині та харчовій промисловості.

2. Дисахариди

Молекули дисахаридів (біоз) складаються із залишків двох молекул моносахаридів. Схема утворення:



Розрізняють два типи дисахаридів: відновлювальні та невідновлювальні, залежно від того, які гідроксильні групи беруть участь у з'єднанні молекул моносахаридів.

Відновлювальні дисахариди (глікозидглікози) утворюються в результаті відщеплення молекули води за рахунок одного глікозидного та одного спиртового (частіше при 4-му атомі карбону) гідроксилів (моноглікозидний зв'язок), в розчині містять вільну альдегідну групу (або глікозидний гідроксил) та здатні відновлювати слабкі окисники, наприклад, аміачний розчин оксиду срібла (вступаючи в реакцію «срібного дзеркала») або рідина Фелінга (комплексна сполука двовалентної міді з сіллю винної кислоти). До відновлювальних дисахаридів відносяться: *мальтоза*, *целобіоза* та *лактоза*.

Мальтоза (солодовий цукор) складається з двох залишків молекул α -D-глюкопіранози. Ця кристалічна речовина, розчинна у воді, утворюється при неповному гідролізі крохмалю ферментами, які містяться в пророслих зернах (солоді), застосовується в харчовій промисловості.

Целобіоза – дисахарид, що утворюється при неповному гідролізі клітковини (целюлози). Її молекула складається з двох залишків β -D-глюкопіранози. Целобіоза майже не солодка, не зброджується і не засвоюється організмом людини.

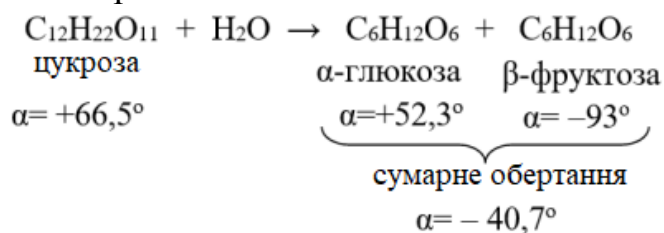
Лактоза (молочний цукор) складається з залишків β -D-галактопіранози та β -D-глюкопіранози, з'єднаних моноглікозидним зв'язком. Подібно до мальтози, лактоза в альдегідній формі окислюється до лактобіонової кислоти, піддається молочнокислому і лимоннокислому бродінню, входить до складу молока, застосовується у фармакології.

Невідновлювальні дисахариди (глікозидглікозиди) утворюються в результаті відщеплення води з двох глікозидних гідроксилів обох молекул моносахаридів (біглікозидний зв'язок). Найважливішою із цієї групи сполукою є цукроза.

Цукроза (буряковий або тростинний цукор) – кристалічна речовина, добре розчинна у воді, при нагріванні вище 200° С перетворюється на карамель, не

містить глікозидного гідроксили, а отже, альдегідну групу, що утворюється з нього, і не відновлює оксид срібла та рідину Фелінга.

Гідроліз цукрози під дією мінеральних кислот або ферменту (інвертази) в організмі називається «інверсією». При цьому правообертальний розчин цукру перетворюється на лівообертальний:



В результаті гідролізу утворюється суміш рівних кількостей глюкози та фруктози, яка називається «інвертним цукром».

Цукроза – найпоширеніший у рослинах дисахарид. У промисловості сахарозу одержують із цукрової тростини, містить 14 – 26% цукру, або з цукрових буряків, які містять 16 – 20% цукру.

2.1. Основи цукробурякового виробництва. При промисловому виробництві цукрози подрібнені буряки обробляють гарячою водою. Отриманий розчин містить 12 – 15% цукру та багато домішок (фосфорна, лимонна, щавлева кислоти, білки та інше).

Домішки осаджують, обробляючи розчин «вапняним молоком» $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Після фільтрування розчин містить цукрозу та сахарат кальцію. Через розчин пропускають вуглекислий газ, при цьому сахарати розкладаються з утворенням осаду CaCO_3 , який відокремлюють фільтруванням.

Цукрозу, що залишилася в розчині, виділяють упарюванням в вакуумі (при зниженому тиску) до початку кристалізації та відокремлюють від розчину центрифугуванням. Таку операцію повторюють багаторазово.

Відходом виробництва є густа маса, яка не кристалізується (*бурякова патока*), що використовується в кондитерській промисловості та як корм для худоби.

Отримана таким чином цукроза представляє собою «цукровий пісок», який піддають подальшій очистці пресують і отримують *цукор-рафінад*.

3. Полісахариди

Полісахариди – це високомолекулярні сполуки (біополімери), що складаються з десятків та сотень тисяч залишків молекул моносахаридів. Полісахариди широко поширені у природі, особливо у рослинах.

Розрізняють *пентозани* $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_x$, полісахариди побудовані із залишків пентоз, та *гексозани* $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$, побудовані з залишків гексозу.

Пентозани, наприклад, *ксилани*, *арабани*, містяться в соломі, лишайниках, в оболонках насіння. Найбільше біологічне та практичне значення мають *гексозани*. До них відносяться *рослинний крохмаль*, *тваринний крохмаль* (глікоген), *клітковина* або *целюлоза*, побудовані на основі глюкози, і *інулін*, що складається із залишків фруктози.

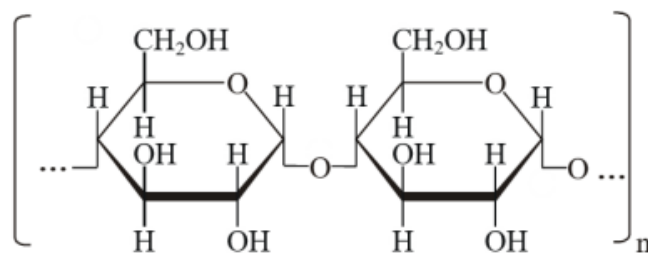
3.1 Крохмаль. Крохмаль утворюється в зеленому листі рослин у результаті фотосинтезу і, як резервна поживна речовина, накопичується в насінні, бульбах, коренях, тканинах. Так, у насінні рослин міститься 70 – 80% крохмалю, у бульбах картоплі – 16 – 19%.

Макромолекули крохмалю мають зернисту будову. Зерна крохмалю розрізняються у кожної рослини за величиною, формою та будовою.

Будова крохмалю. Крохмаль неоднорідна речовина та являє собою суміш полісахаридів, побудованих із залишків α -D-глюкопіранози, з'єднаних за мальтозним типом.

Полісахариди рослинного крохмалю поділяються на дві фракції: *амілозу* (15 – 25%) та *амілопектин* (75 – 85%). Їх співвідношення залежить від виду рослин. Наприклад, у картопляному крохмалі міститься 19 – 22% амілози, у кукурудзяному – 21 – 24%, у рисовому – 17 %.

Молекули амілози – це лінійні чи малорозгалужені ланцюги, що складаються з 200 – 1000 залишків α -D-глюкопіранози, з'єднаних оксигеновими містками, утвореними за рахунок 1-4 глікозид-глікозного зв'язку. Крім того, амілоза містить близько 0,05% фосфорної кислоти. Фрагмент ланцюга амілози виглядає наступним чином:



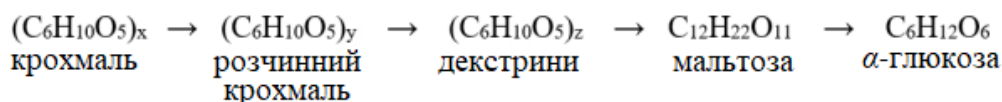
Молекула амілопектину побудована аналогічно амілозі, але його ланцюг значно розгалужений, так як кисневі містки утворюються між ланцюгами за рахунок 6-го спиртового гідроксилу і 1-го глікозидного гідроксилу. Число ланок в амілопектині значно вище, ніж в амілозі і становить 600 – 6000, зміст фосфорної кислоти – 0,4%.

Властивості крохмалю. Крохмаль – біла порошкоподібна речовина зернистого будови. Зовнішня частина крохмального зерна складається з амілопектину, внутрішня – амілози.

У холодній воді крохмаль не розчиняється, у гарячій його зерна набухають і дають колоїдний розчин (клейстер).

Крохмаль майже не проявляє відновлювальних властивостей та не взаємодіє із рідиною Фелінга. Розчин йоду дає з крохмалем характерне синє фарбування, яке зникає при нагрівання.

Гідроліз крохмалю відбувається під дією мінеральних кислот або ферменту (амілази) у живому організмі. Кінцевим продуктом гідролізу крохмалю є α -D-глюкопіраноза:



Декстрини – полісахариди з більш короткими ланцюгами, які утворюються при дії високої температури на крохмаль і визначають якість випічки хліба.

Крохмаль застосовується в кондитерському виробництві, у харчовій, мікробіологічній, текстильній та фармацевтичній промисловості.

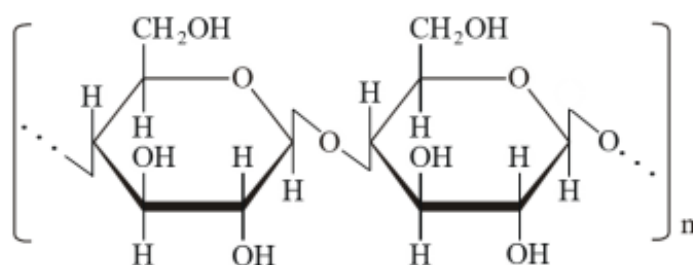
Глікоген – тваринний крохмаль із загальною формулою $(C_6H_{10}O_5)_x$, побудований із залишків α -D-глюкопіраноза, але має більш розгалужену будову в порівнянні з рослинним крохмалем і число ланок у його молекулі становить близько 60000. Під дією ферменту *фосфорилази* глікоген піддається гідролізу (фосфоролізу). Глікоген – це резервна поживна речовина тваринного організму, що накопичується в м'язах (4%) та в печінці (до 20 %), відіграє важливу роль в енергетичному балансі, є цінною складовою харчових продуктів тваринного походження, що міститься в рибі, м'ясі, печінці та інше.

Інулін – поживна речовина деяких рослин, міститься в коренях цикорію, бульбах жоржини, у топінамбурі (земляної груші), нарцисах та інших. Інулін – це полісахарид, що складається з 35 – 42 залишків фруктози, на кінці ланцюга містить одну молекулу глюкози.

Інулін легко засвоюється людиною та тваринами. Тому багато рослин, багатих інуліном, використовуються як кормові культури, а також у харчовій промисловості та медичній галузі (як цукро замітник).

3.2. Целюлоза (клітковина). *Клітковина* найбільш поширена в рослинах і виконує структурні функції. З її молекул побудовані стінки рослинних клітин, вона утворює каркас рослин. Целюлоза є головною складовою частиною деревини (до 70 %), бавовни (майже 100 %), міститься в оболонках плодів, овочів, насіння, борошна, крупі.

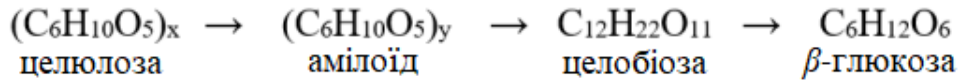
Целюлоза – це полісахарид із загальною формулою $(C_6H_{10}O_5)_x$, молекули якого складаються з залишків β -D-глюкопіранози, пов'язаних між собою за типом целобіози, і має лінійну будову:



Число ланок n становить від 1800 до 36000. Клітковина більш стійка, ніж крохмаль, гідроліз йде лише при тривалому кип'ятінні в кислоті. З амілоїду отримують пергаментний папір.

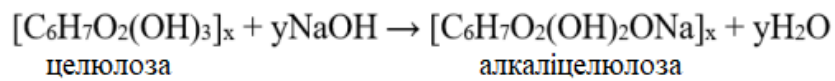
У тваринному організмі гідроліз целюлози відбувається тільки під дією особливих ферментів, що виробляються мікроорганізмами в рубці жуйних тварин і в кишечнику у свиней. Організм людини не засвоює целюлозу.

Схема гідролізу клітковини:

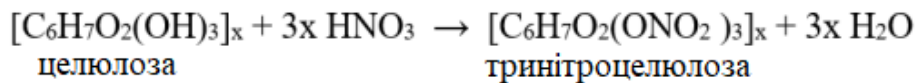


Хімічні властивості клітковини. За властивостями клітковина різко відрізняється від крохмалю, хоча має незначні відмінності у будові. Клітковина – волокниста, міцна речовина, не розчинна у воді, на відміну від крохмалю не дає синє фарбування з йодом, але розчиняється в *реактиві Швейцера* (розчин $\text{Cu}(\text{OH})_2$ у концентрованому амоніаку – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$).

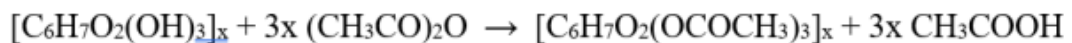
У кожній ланці целюлоза містить три вільні гідроксильні групи. Схематично формулу целюлози можна подати так: $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_x$. Тому вона виявляє властивості багатоатомних спиртів. Наприклад, утворює алкаліцелюлозу (лужну целюлозу) після обробки лугами:



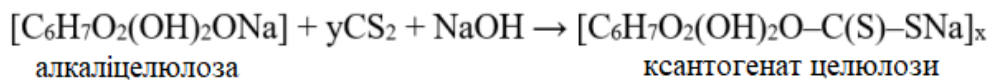
Крім того, целюлоза утворює етери та естери. Найбільше практичне значення мають естери клітковини з нітратною та оцтовою кислотами. Так, моно-і динітроестери застосовуються у виробництві лаків, фарб, пластмас. При дії на клітковину нітратної кислоти у співвідношенні 1:3 утворюється тринітроклітковина, вибухова речовина, яка застосовується для виготовлення бездимного пороху (піроксиліну):



При етерифікації целюлози оцтовим ангідридом утворюється триацетат целюлози, який використовується у виробництві ацетатного волокна (штучного шовку):



Віскозне волокно отримують обробкою алкаліцелюлози сірковуглецем:



Розрізняють натуральні, штучні та синтетичні волокна. Натуральне волокно (ляне, бавовняне) одержують механічною обробкою природної сировини (тіпають льон, прядуть бавовну). Штучне волокно виробляють хімічною переробкою природної сировини, наприклад, деревини (ацетатний та віскозний шовк). Синтетичне волокно (лавсан, нейлон, капрон та ін.) утворюється в результаті полімеризації або поліконденсації.

Таким чином, клітковина має дуже велике практичне значення. Вона застосовується у виробництві будівельних та оздоблювальних матеріалів, картону, паперу, лаків, фарб, вибухових речовин, натуральних і штучних волокон і так далі.

Пектинові речовини – високомолекулярні сполуки, які відносяться до вуглеводів і містяться в соку плодів, (яблук, груш, лимонів та інших), ягодах,

овочах (буряках, моркві та інших), а також у коренях деяких рослин (цикорію, ромашки).

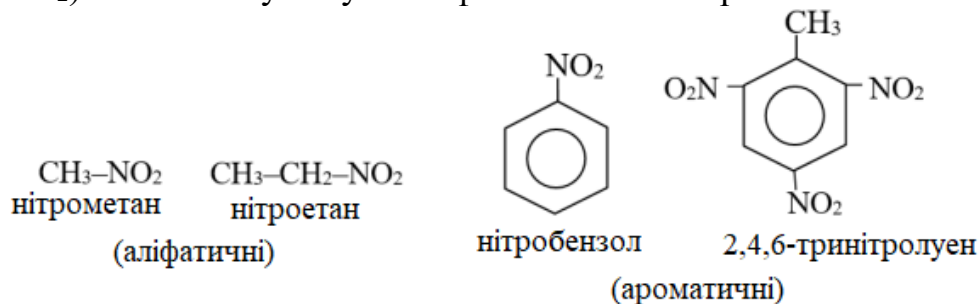
В хімічному відношенні пектинові речовини являють собою *полі-β*-галактоуронову кислоту. У пектині частина карбоксильних груп метильована, а гідроксильних – ацетильована.

Пектини мають желюючу здатність і застосовуються в кондитерській промисловості (у виробництві желе, мармеладів, пастили), у харчовій промисловості, у медицині (виводять з організму важкі метали та радіонукліди).

АЗОТВІСНІ СПОЛУКИ

1. Нітросполуки

Нітросполуки – це похідні вуглеводнів, що містять одну або декілька нітрогруп ($-\text{NO}_2$). Вони можуть бути аліфатичними або ароматичними.

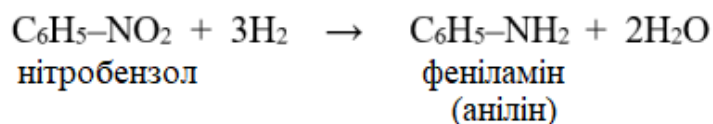


Основним способом отримання нітросполук є реакція нітрування – взаємодія субстрату з концентрованою нітратною кислотою в присутності концентрованої сульфатної кислоти як каталізатора. Дана реакція з розведеною нітратною кислотою при підвищеному тиску, для алканів називається реакцією Коновалова.

Нітрування ароматичних сполук – типовий приклад реакції електрофільного заміщення.

Аліфатичні нітросполуки – рідини з приємним запахом, які не розчиняються у воді. Ароматичні нітросполуки – рідини або тверді речовини із запахом гіркого мигдалю, отруйні.

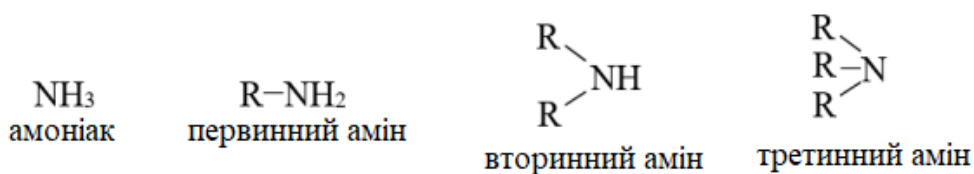
Найбільш важливою хімічною властивістю нітросполук є *реакція відновлення*. При цьому нітрогрупа перетворюється на аміногрупу. Велике промислове значення має відновлення ароматичних сполук:



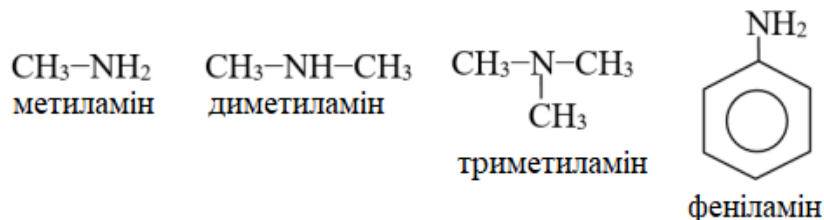
Нітроалкани застосовуються в основному як розчинники та у виробництві зооцидів. *Нітробензол* є вихідною сировиною у виробництві аніліну, а на його основі – різноманітних барвників. *Тринітролуол* (тол, тротил) широко застосовується в якості вибухової речовини та зразка потужності вибуху.

2. Аміни

Амінами називаються похідні амоніаку, в молекулі якого атоми Гідрогену заміщені на вуглеводневі радикали. Вони можуть бути первинні, вторинні та третинні:



Розрізняють аліфатичні та ароматичні аміни, наприклад:



Група $\text{-NH}_2\text{-}$ називається первинною аміногрупою, група >NH- вторинною, чи іміногрупою, група $\equiv\text{N-}$ третинною аміногрупою.

Назви амінів будуються з назви радикалів з додаванням слова «амін» в кінці, або з назви вуглеводнів з приставкою «аміно», а цифрою вказується місце аміногрупи в карбоновому ланцюзі:

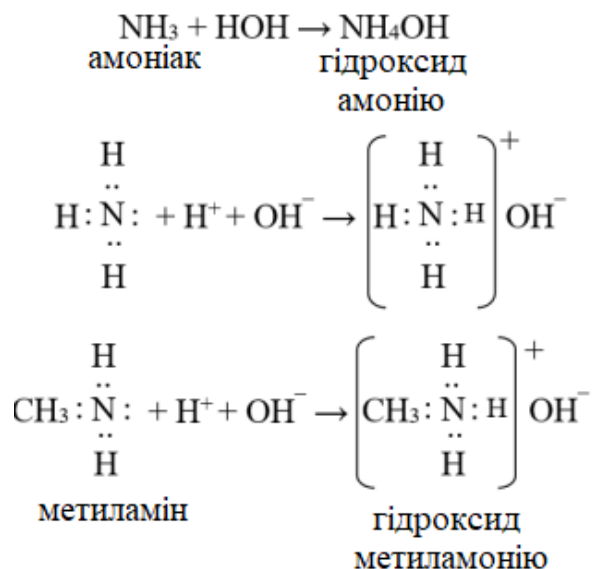
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ – етиламін (аміноетан)

$\text{CH}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$ – 2-амінобутан.

2.1. Фізичні властивості. Найпростіші аміни (моно-, ди- і триметиламіни) – газоподібні речовини, інші аліфатичні аміни – рідини з запахом амоніаку, добре розчиняються у воді. Вищі аміни – тверді речовини, які не розчиняються у воді. Ароматичні аміни – рідини або тверді речовини, слабо розчинні у воді.

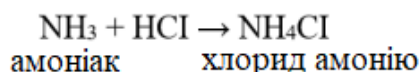
2.2. Хімічні властивості. Подібно до амоніаку аміни виявляють основні властивості, тобто при розчиненні у воді дають гідроксиди, під дією кислот – солі. При цьому утворюються координаційні зв'язки в результаті донорно-акцепторної взаємодії неподіленої пари електронів у Нітрогену (донора) з позитивно зарядженим іоном Гідрогену (акцептор).

1. *Взаємодія з водою* відбувається аналогічно амоніаку:

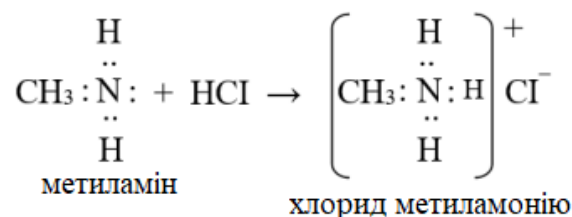


Під дією алкільних радикалів електрофільні властивості нітрогену збільшуються, тому аміни утворюють більш сильні основи, ніж амоніак (гідроксид амонію).

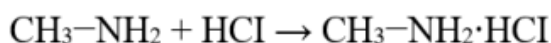
2. *Утворення солей* при взаємодії з кислотами:



Аміни утворюють солі, що являють собою комплексні сполуки, в яких центральний атом Нітрогену з координаційним числом, рівним чотирьом, пов'язаний з атомами Гідрогену і вуглеводневим радикалом, розташований у внутрішній сфері, а кислотний залишок знаходиться у зовнішній сфері:

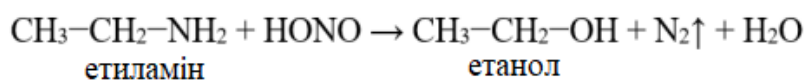


Для зображення формул солей амінів використовується також та інша форма запису:

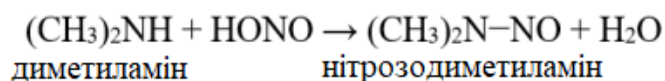


3. *Взаємодія з нітратною кислотою* відбувається по-різному у первинних, вторинних і третинних амінів, що дозволяє їх розрізнити:

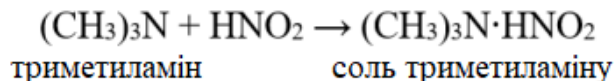
а) первинні аміни розкладаються до спиртів:



б) вторинні аміни перетворюються на нітрузоаміни:



в) третинні аміни з розведеною азотистою кислотою холоді утворюють солі:



2.3. Найважливіші представники амінів та їх застосування. *Моно-, ди- та триметиламіни* – отруйні гази з різким неприємним запахом, містяться в деяких отруйних травах (родина молочайних), а також у оселедцевому розсолі, виділяються при гнитті білкових речовин, застосовуються в органічному синтезі, у виробництві барвників, лікарських препаратів, поверхнево-активних речовин.

Етиламін при дегідруванні (відщепленні гідрогену) перетворюється на етілімін, який є активним мутагеном і широко використовується в селекції; у вигляді похідних входить до складу природних антибіотиків і застосовується у виробництві ракетного палива.

Анілін (феніламін) – безбарвна рідина, що легко окислюється на повітрі і темніє, а також бромуюється, сульфується. Анілін дуже широко застосовується у виробництві барвників, а також полімерних матеріалів, авіаційного бензину, гуми.

Сульфопохідні аніліну застосовуються у виробництві лікарських сульфамідних препаратів, наприклад, білий стрептоцид.

Аміноспирти – це гетерофункціональні сполуки, що містять різні функціональні групи, гідроксильні та аміногрупи. Найбільше значення мають:

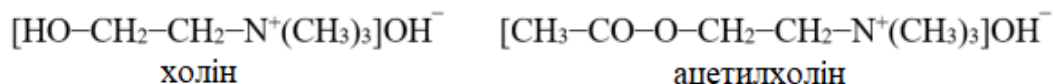


$N(CH_2-CH_2-OH)_3$ – триетаноламін.

Аміноспирти – рідини із запахом амоніаку, розчинні у воді, застосовуються у складі миючих засобів, у текстильній промисловості.

Найбільш поширений у природі *коламін*. У вигляді похідних коламін міститься в насінні рослин (бобів, гороху, вівса, сої, ріпаку та інше), а також у жовтку курячого яйця; є складовою фосфатидів, складних ліпідів, з яких побудовані нервові тканини.

Похідні етаноламіну – *холін* (гідроксид 2-оксиетилтриметиламонію) і *ацетилхолін* (естерифікований по *ОН*-групі) беруть участь у передачі нервових імпульсів від мозку до м'язів і називаються нейрогормонами.



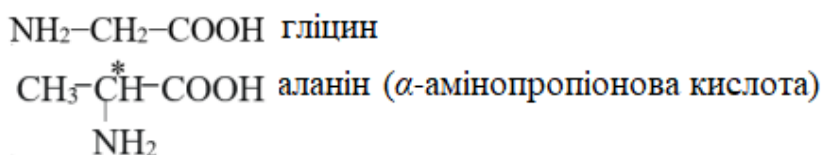
3. Амінокислоти

Амінокислоти – гетерофункціональні сполуки, що містять два види функціональних груп – карбоксильну та аміногрупу. За положенням аміногрупи у карбоновому ланцюгу розрізняють амінокислоти: α , β , γ , тощо. Найбільше значення мають α -амінокислоти, тому що з них побудовано білки.

3.1. Класифікація α -амінокислот:

1. За кількістю карбоксильних груп (монокарбонові, дикарбонові).
2. За кількістю аміногруп (моноаміно-і діамінокарбонові).
3. За характером радикала (аліфатичні, ароматичні, гетероциклічні).
4. За наявності іншої функціональної групи (наприклад: оксиамінокислоти).
5. Замінні та незамінні. Замінні амінокислоти можуть синтезуватися в живому організмі, незамінні вносяться виключно з їжею тваринного чи рослинного походження.

3.2. Моноаміно-монокарбонові кислоти. *Гліцин* (амінооцтова кислота), замінна амінокислота, міститься у всіх білках, особливо в білку шовку та в желатині.

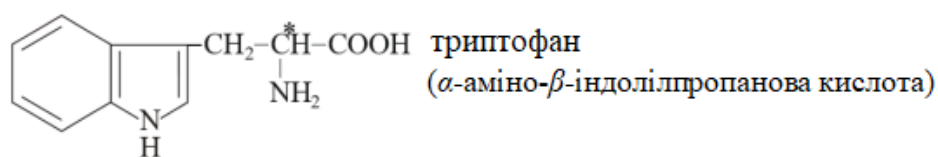


α -Аланін замінна амінокислота входить до складу як рослинних, так і тваринних білків, а також ферментів. Подібно іншим α -амінокислотам містить асиметричний атом Карбону (C^*) і існує у вигляді двох оптичних або дзеркальних ізомерів:

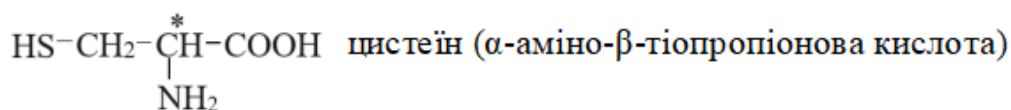
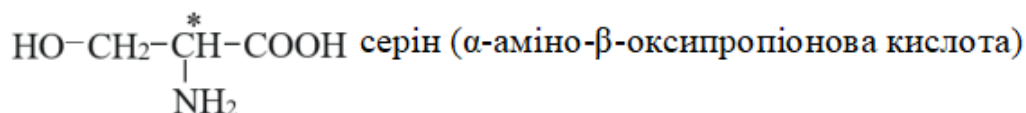


Амінокислоти, що входять до складу білків, відносяться до *L* ряду. Вони солодкі на смак, кислоти ж *D*-ряду, навпаки, гіркі.

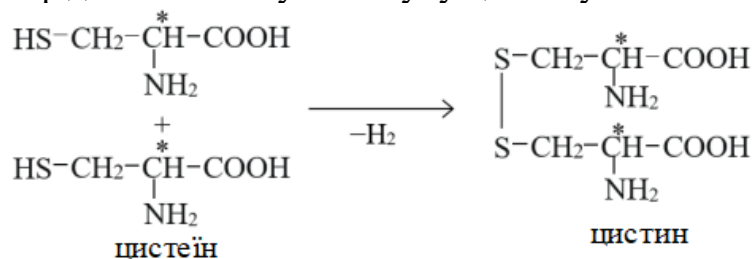
3.6. Гетероциклічні амінокислоти. *Триптофан* – незамінна амінокислота, що міститься в основному в тваринних білках, наприклад, у білках крові.



3.7. Амінокислоти з іншими функціональними групами. *Серін* – незамінна амінокислота, найважливіша з оксикислот, міститься в білку шовку:



Цистеїн – замінна амінокислота входить до складу по кровних тканин (вовни, волосся, пір'я, рогів, копит). Дві молекули цистеїну можуть з'єднуватися з утворенням сульфідних містків у молекулу цистину:



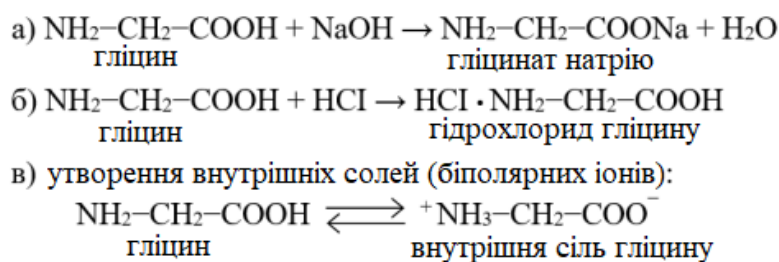
Цистин – замінна амінокислота, що міститься у багатьох білків, особливо багато її в кератині. В обміні речовин вона бере участь разом з цистеїном, утворюючи окисно-відновну систему в якості відновника. Сульфідні містки відіграють важливу роль в утворенні третинної структури білка.

3.8. Фізичні властивості. *α-Амінокислоти* – кристалічні речовини, розчинні у воді, розчини оптично активні. Причому *L*-ізомери солодкі або несмачні, входять до складу білків, *D*-ізомери гіркі, організмом не засвоюються.

Оскільки амінокислоти містять основну (аміно-) та кислотну (карбоксильну) групи, вони здатні мігрувати до анода або до катода під дією електричного струму в залежності від **pH** середовища. Значення **pH**, при якому амінокислоти стають нейтральними, тобто. число позитивно і негативно заряджених груп однаково, називається *ізоелектричною точкою (J)* і є важливою фізико-хімічною характеристикою даної амінокислоти. Так, для *аланіну J* = 6.0, для *лізину J* = 9.7, для *аспарагінової кислоти J* = 2.8.

3.9. Хімічні властивості. Амінокислоти виявляють усі властивості, характерні для амінів та карбонових кислот. Найбільш важливими є ті реакції, що відбуваються у живому організмі.

1. *Амфотерність амінокислот* – здатність давати солі як з кислотами (по аміногрупі), так і з основами (по карбоксильній групі):

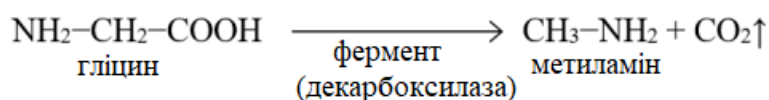


2. *Комплексоутворення з важкими металами.* Комплексні солі з міддю мають інтенсивний синій колір.

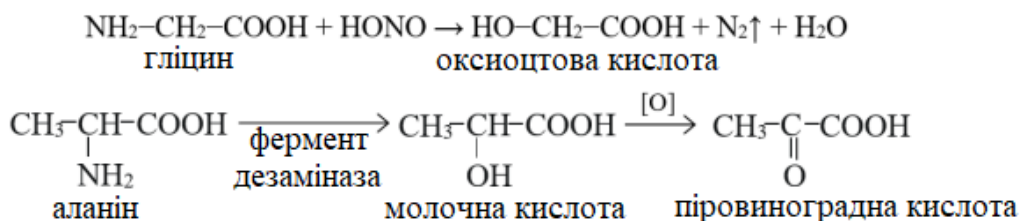
Комплекси амінокислот досить стійкі, можуть утворюватися і в білкових молекулах, що призводить до незворотних змін у структурі та властивостях білків і обумовлює негативну дію важких металів на живі організми.



3. *Реакція декарбоксілювання* (відщеплення молекули CO_2) відбувається під дією температури чи ферментів. Ця реакція супроводжує розкладання білків з виділенням неприємного запаху амінів:

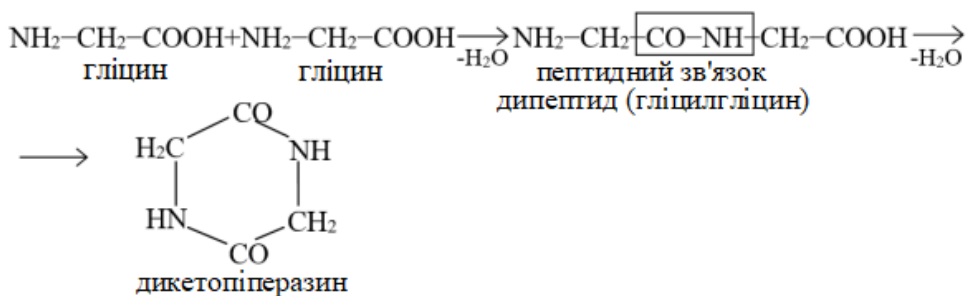


4. *Реакція дезамінування* (руйнування аміногрупи) може протікати при дії нітритної кислоти з утворенням оксикислот, а також за участю ферментів з наступним окисленням:



Окисаційне дезамінування зв'язує нітритний та вуглеводний обмін в організмі.

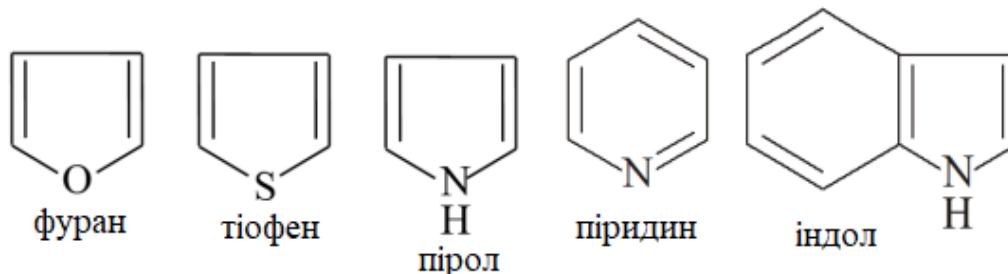
5. *Відношення амінокислот до нагрівання* відбувається по-різному і залежить від положення аміногрупи у карбоновому ланцюзі: при нагріванні α -амінокислот утворюються або лінійні структури з пептидними зв'язками, або похідні дикетопіперазину



ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

Гетероциклічні сполуки – це органічні речовини, які містять цикли, утворені як атомами вуглецю, а й іншими атомами (гетероатомами).

Гетероцикли розрізняють за величиною циклу і гетероатому. Найбільш важливе значення мають цикли, що містять атоми Нітрогену, Оксигену та Сульфуру.



1. Класифікація гетероциклічних сполук.

Гетероциклічні сполуки класифікують залежно від розміру циклу, природи і числа гетероатомів, а також міри насиченості циклу.

За розміром циклу розрізняють три-, чотири-, п'яти-, шести- та семичленні гетероцикли.

Залежно від природи гетероатома гетероциклічні сполуки поділяють на оксиген-, нітроген- та сульфуровмісні.

За мірою насиченості усі гетероциклічні сполуки класифікують на насичені, ненасичені й ароматичні.

2. Номенклатура гетероциклічних сполук.

Для гетероциклічних сполук застосовують *тривіальні та систематичні назви*. Тривіальні назви, поряд із систематичними, використовуються в номенклатурі гетероциклічних сполук і переважно є більш вживаними.

При побудові систематичних назв гетероциклів номенклатурними правилами *IUPAC* враховується природа та число гетероатомів, а також розмір циклу та міра його насиченості. При цьому природу гетероатома відображають у префіксі, розмір циклу – в корені, а міру насиченості – у суфіксі назви. Для позначання гетероатомів **O**, **S** і **N** використовують префікси:

окса- (O);

тіа- (S);

аза- (N).

Розмір циклу позначають коренями:

-ир- (три-);

-ет- або **-єт-** (чотири-);

-ол- (п'яти-);

-ин- (шести-);

-еп- (семичленний).

Міру насиченості позначають суфіксами:

-идин або **-ідин** (насичений цикл з атомом Нітрогену);

-ан (насичений цикл без атома Нітрогену);

-ин або **-ін** (ненасичений цикл).

У назві гетероциклів з максимально можливою кількістю подвійних зв'язків у циклі суфікс не вказують.

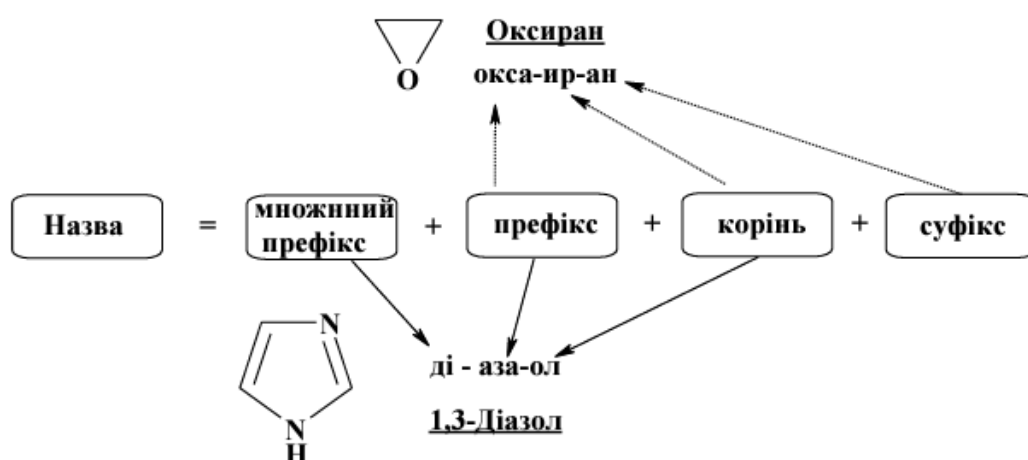
Для частково гідрованих сполук використовують префікси *дигідро-*, *тетрагідро-* з позначенням номерів атомів, до яких приєднаний Гідроген.

Якщо атом Гідрогену приєднаний тільки до одного атома циклу, то в назві вказується буква *H* і номер гідрованого атома.

В шести- і семичленних нітрогеновмісних гетероциклах повна насиченість циклу позначається префіксом *пергідро-*.

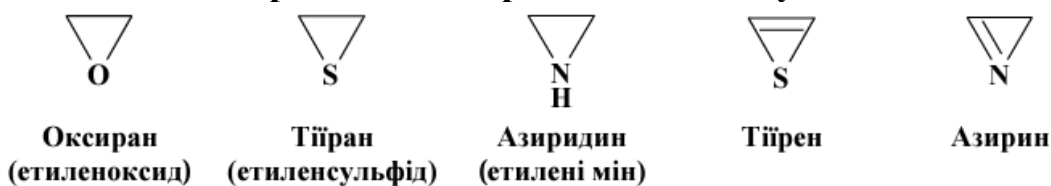
Число гетероатомів одного елемента вказується у назві множинними префіксами *ди-* або *ді-*, *три-*, *тетра-* тощо.

Якщо гетероцикл містить декілька різних гетероатомів, то називають їх за правилом старшинства у певній послідовності: **окса-**, **тіа-**, **аза-**. При складанні назви в цілому припускається низка спрощень, наприклад:

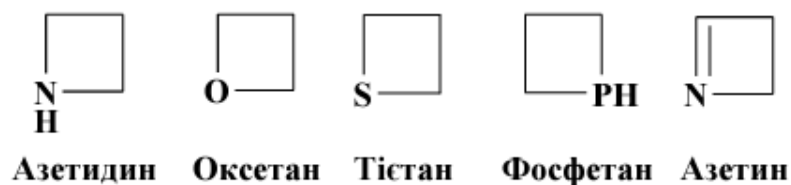


Нижче наведено приклади систематичних назв, а також тривіальні назви деяких гетероциклів.

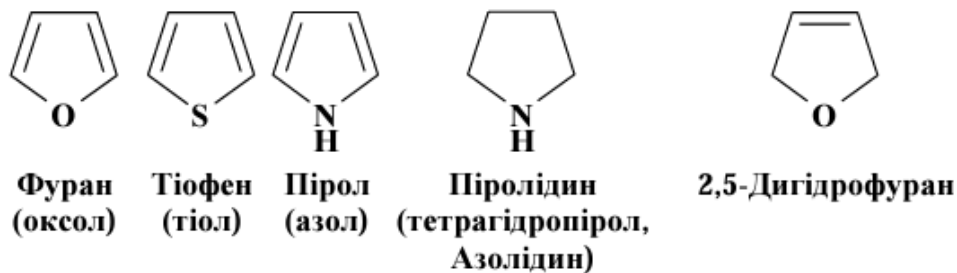
Тричленні гетероциклічні сполуки



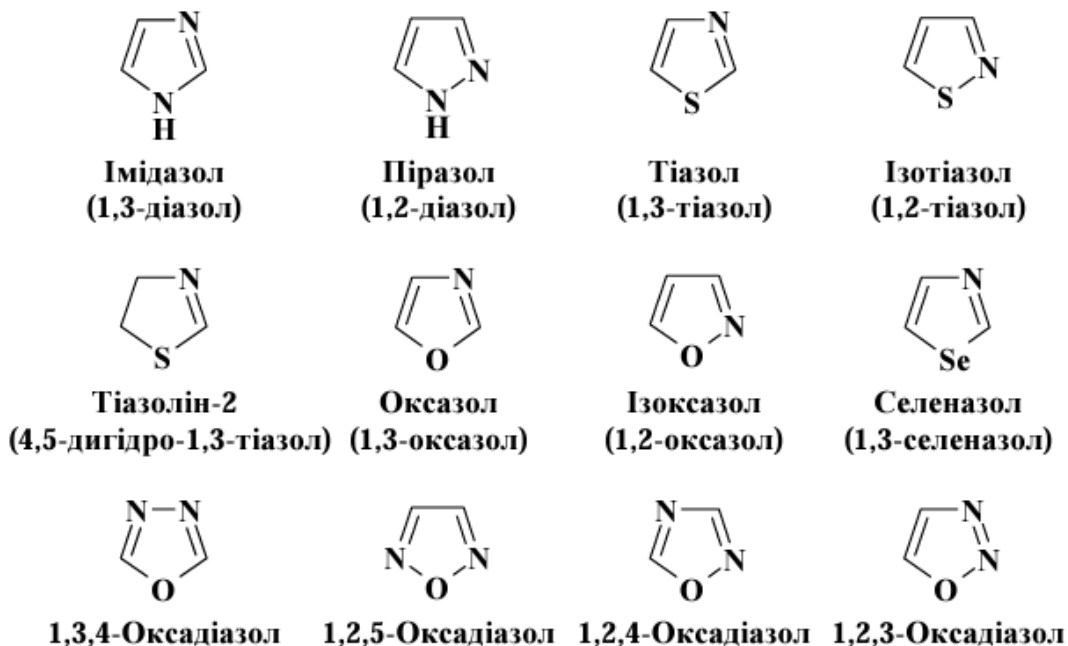
Чотиричленні гетероциклічні сполуки



П'ятичленні гетероциклічні сполуки з одним гетероатомом



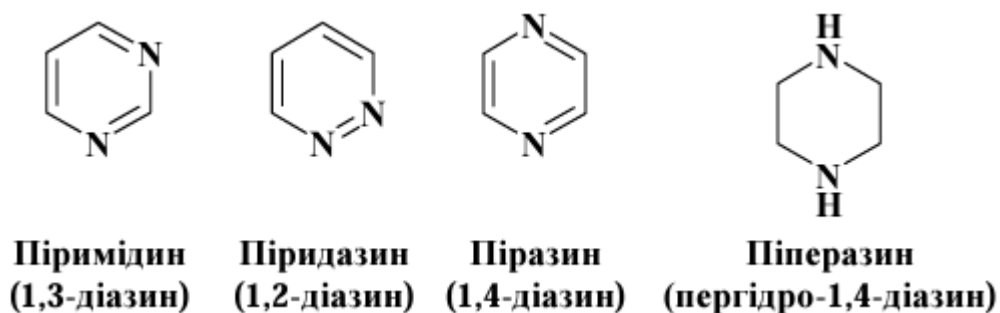
П'ятичленні гетероцикли з двома та більше гетероатомами

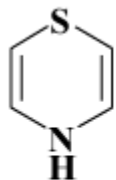


Шестичленні гетероциклічні сполуки з одним гетероатомом

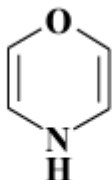


Шестичленні гетероциклічні сполуки з двома та трьома гетероатомами

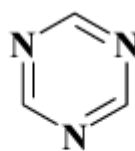




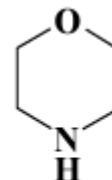
Тіазин
(4H-1,4-тіазин)



Оксазин
(4H-1,4-оксазин)

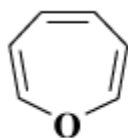


1,3,5-Триазин

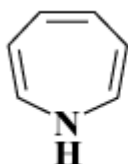


Морфолін,
(тетрагідро-1,4-оксазин)

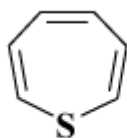
Семичленні гетероциклічні сполуки



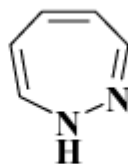
Окспенін



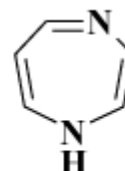
1H-Азепін



Тіспін

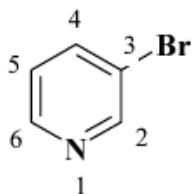


1H-1,2-Діазепін

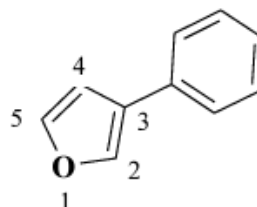


1H-1,4-Діазепін

Нумерацію атомів у гетероциклі починають з гетероатома у напрямку, щоб замісники дістали якомога менші номери.

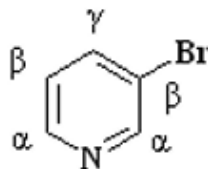


3-Бромпіридин



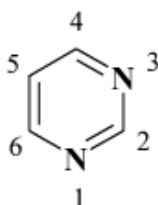
3-Фенілфуран

У п'ятичленних і шестичленних гетероциклах з одним гетероатомом атоми Карбону іноді позначають грецькими літерами α , β та γ .



β -Бромпіридин

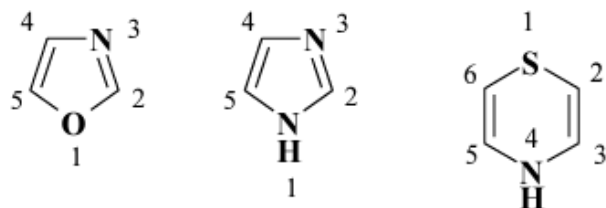
У гетероциклах з декількома рівноцінними гетероатомами нумерацію проводять таким чином, щоб гетероатоми отримали найменші з можливих номерів.



1,3-Діазин

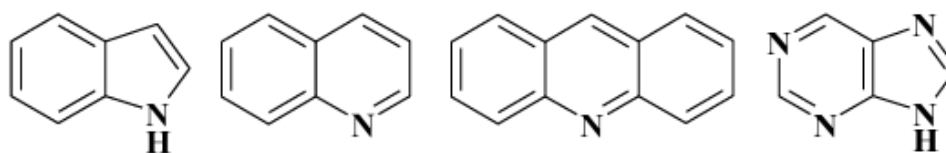
Якщо в гетероциклі є декілька різних гетероатомів, то нумерацію починають з того, котрий у ряді O, S, NH, N розташований лівіше, та проводять

у тому напрямку, щоб інші гетероатоми отримали якомога менші номери, наприклад:



1,3-Оксазол 1,3-Діазол 4Н-1,4-Тіазин

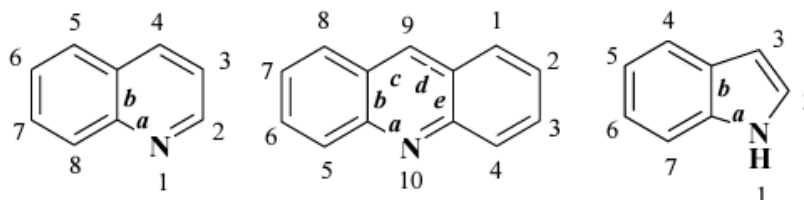
Велику групу складають гетероциклічні сполуки з двома та більше конденсованими циклами. Конденсовані гетероциклічні системи можуть складатися з одного гетероциклічного та одного або декількох бензенових кілець, а також з декількох гетероциклічних ядер. Зазвичай для таких гетероциклів застосовують тривіальні назви, наприклад:



Індол Хінолін Акридин Пурин

Систематичні назви конденсованих гетероциклічних систем утворюють, використовуючи як родоначалні структури тривіальні назви гетероциклів.

При побудові назв конденсованих систем, які складаються з одного гетероциклічного та одного або двох бензенових ядер, до назви гетероциклу приєднують префікс **бенз-** (**бензо-**) або **добенз-** (**добензо-**) з позначенням буквами *a*, *b*, *c*, *d* і т. д. зв'язку гетероциклу, вздовж якого відбувається конденсація. Позначання зв'язків починають від гетероатома, наприклад:



Бензо[*b*]піридин Добензо[*b,e*]піридин Бензо[*b*]пірол

Якщо конденсована система складається з двох гетероциклів, за основу назви беруть назву циклу, більшого за розміром; при однакових розмірах – циклу з більшою кількістю гетероатомів і, нарешті, якщо за першими двома критеріями цикли рівнозначні, то нітрогеновмісний цикл має перевагу над оксигеновмісним, а останній – перед сульфуровмісним. За допомогою літер вказують зв'язок основного циклу, який є спільним для обох циклів, а за допомогою цифр – спільний зв'язок другого циклу з основним, наприклад:

