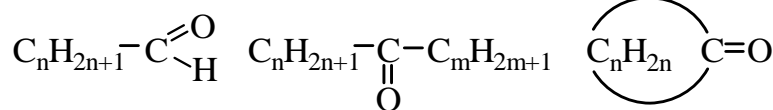
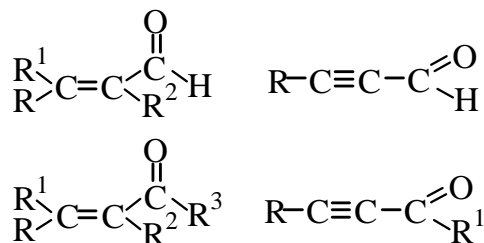


Монокарбонільні сполуки (класифікація і хімічна будова)

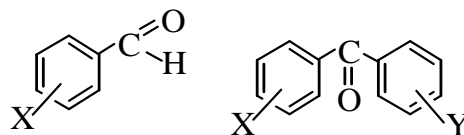
Насичені карбонільні сполуки



Ненасичені карбонільні сполуки



Ароматичні карбонільні сполуки

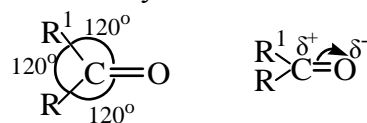


Електронна будова карбонільних сполук

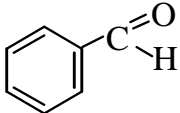
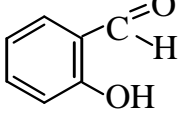
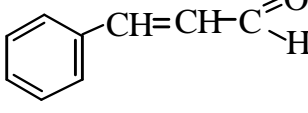
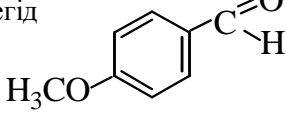
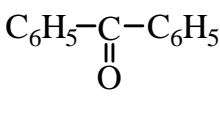
Атом карбону в карбонільній групі знаходиться у стані sp^2 -гібридизації. Гібридизовані орбіталі знаходяться в одній площині під кутом 120° одна до одної і утворюють σ -зв'язки. Негібридизована p -орбіталь атома карбону перекривається з p -орбіталлю атома оксигену, утворюючи π -зв'язок. Таким чином, атом карбону і атом оксигену з'єднані подвійним зв'язком.

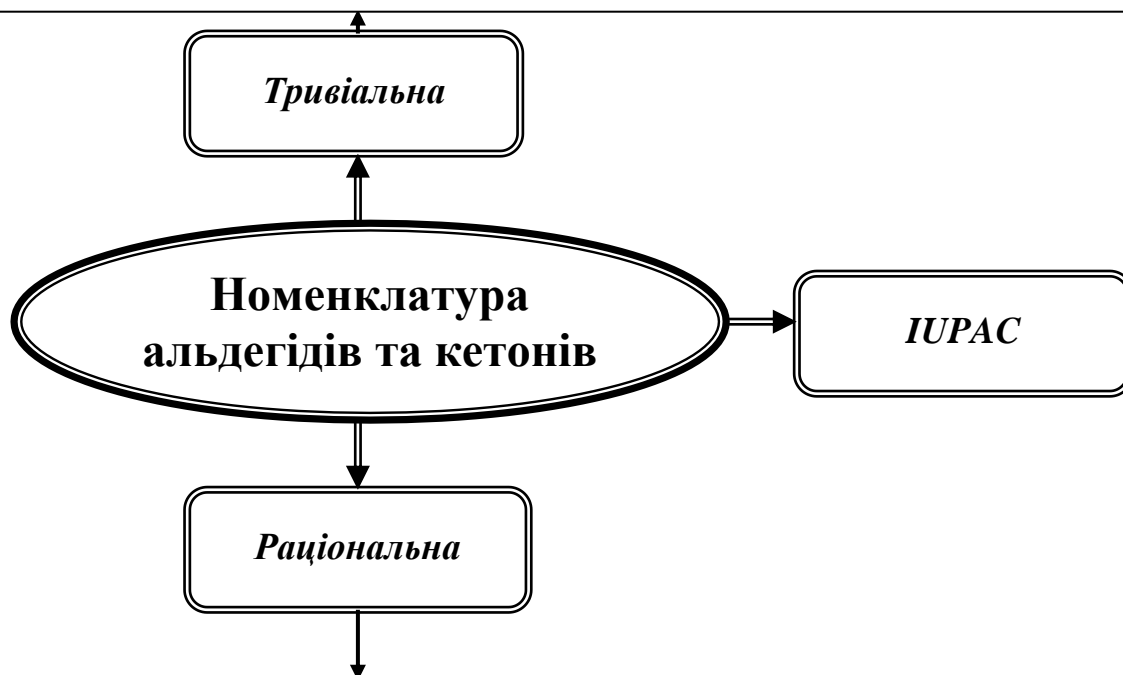
Частина молекули, яка безпосередньо оточує атом карбону карбонільної групи, плоска; атом оксигену, атом карбону і два атоми, які безпосередньо зв'язані з атомом карбону карбонільної групи, знаходяться в одній площині.

Електрони подвійного зв'язку $C=O$ зв'язують атоми, які сильно відрізняються за електронегативністю, і тому вони розподілені нерівномірно, π -електронна хмара зміщена в бік більш електронегативного атома оксигену:

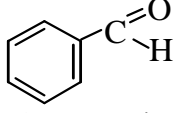


$$l_{(C=O)} = 0,120 \text{ нм}$$

$\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$	мурашиний альдегід (формальдегід)		бензальдегід
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$	оцтовий альдегід		саліциловий альдегід
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$	пропіоновий альдегід		коричний альдегід
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$	масляний альдегід		анісовий альдегід
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$	акролеїн		бензофенон
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$	кротоновий альдегід		
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}-\text{CH}_3$	ацетон		
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}-\text{CH}_3$	ацетофенон		

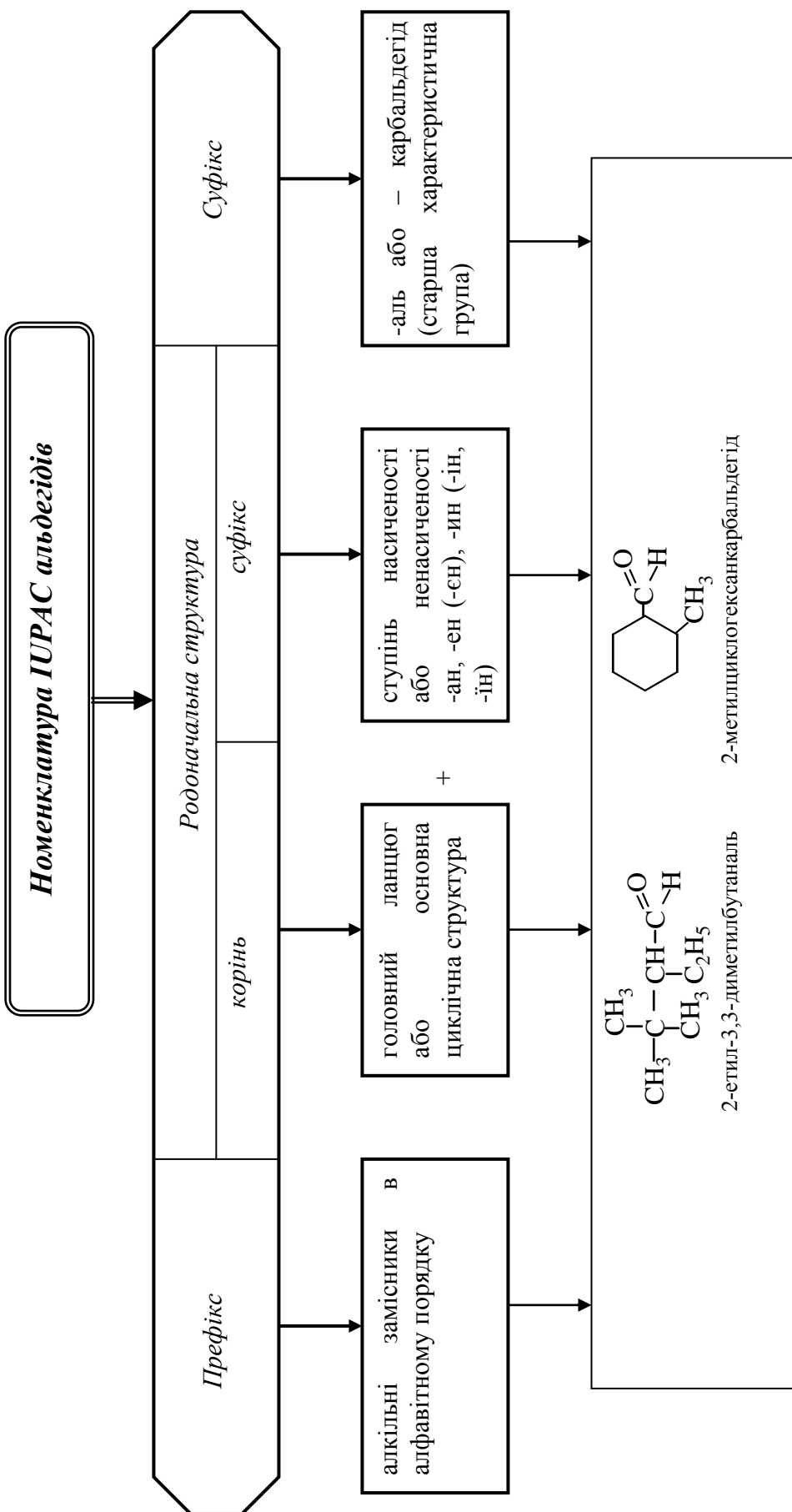


Альдегіди називають як похідні оцтового альдегіду або як похідні карбонових кислот, які названі за тривіальною номенклатурою:

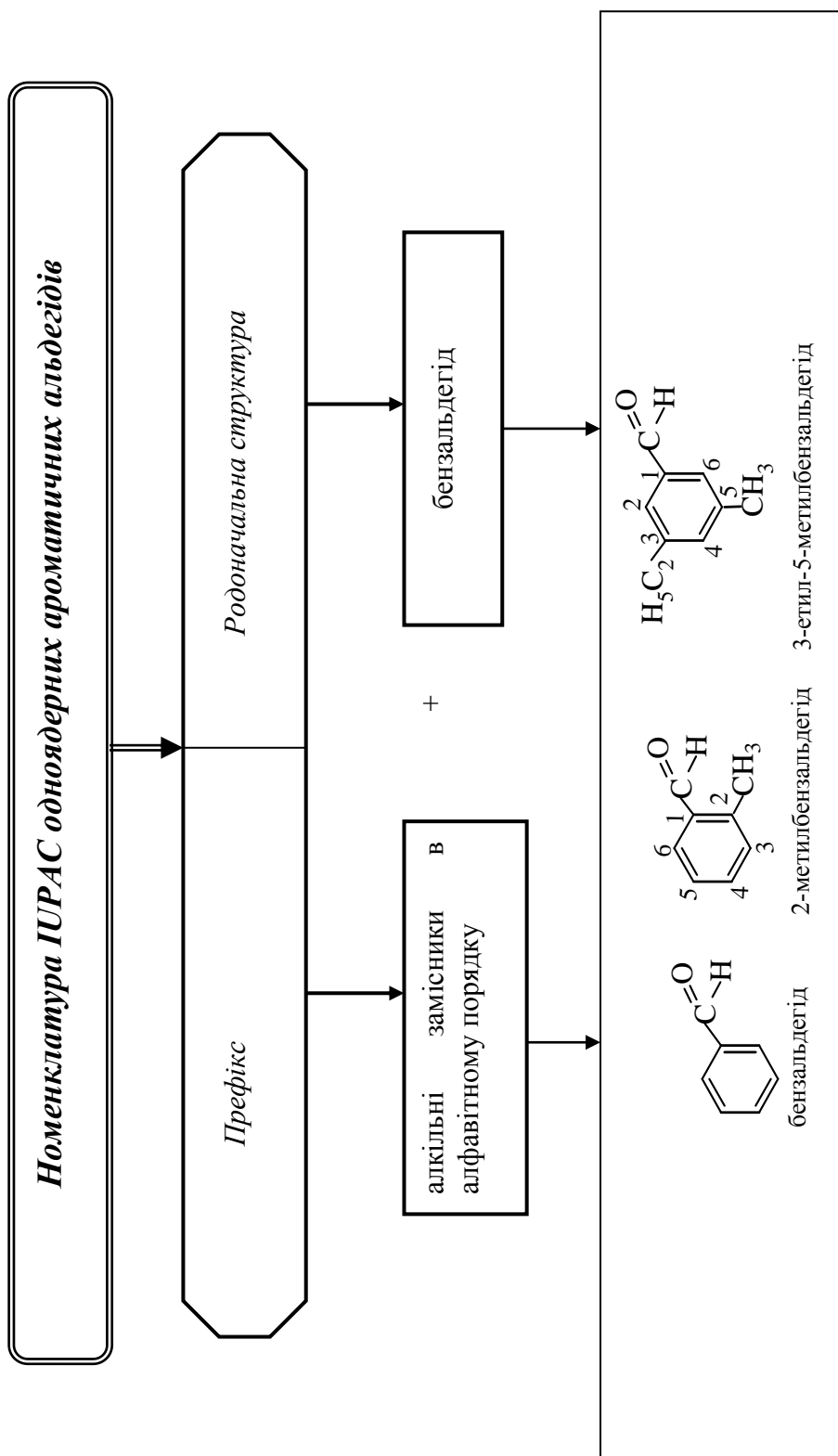
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ оцтовий альдегід	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ диметилоцтовий альдегід (ізомасляний альдегід)	 бензальдегід
---	--	---

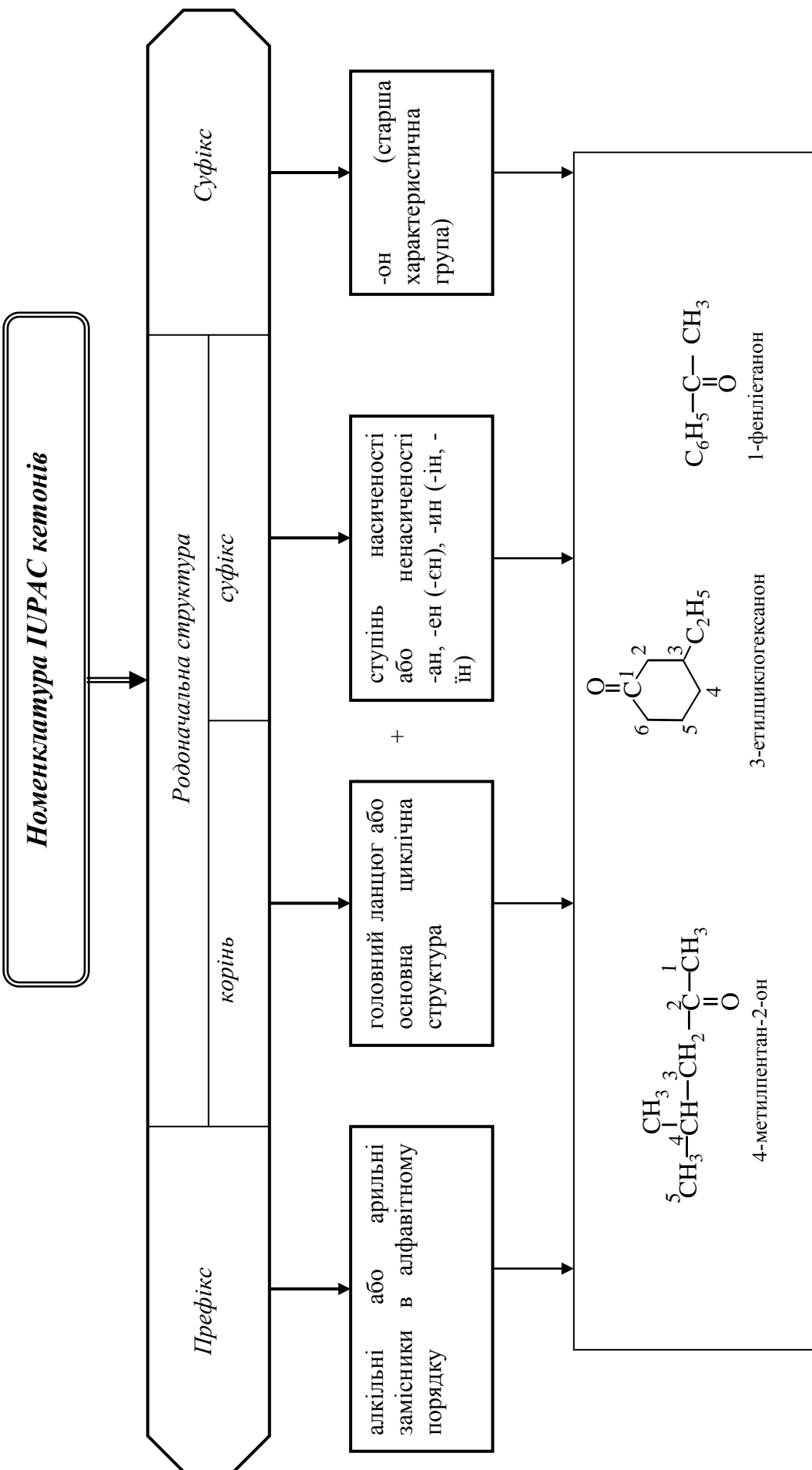
Кетони – називають вуглеводневі залишки та додають слово кетон. Положення замісників позначають грецькими літерами:

$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ метилетилкетон	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}-\overset{\alpha}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ метил- α -хлоретилкетон
---	---



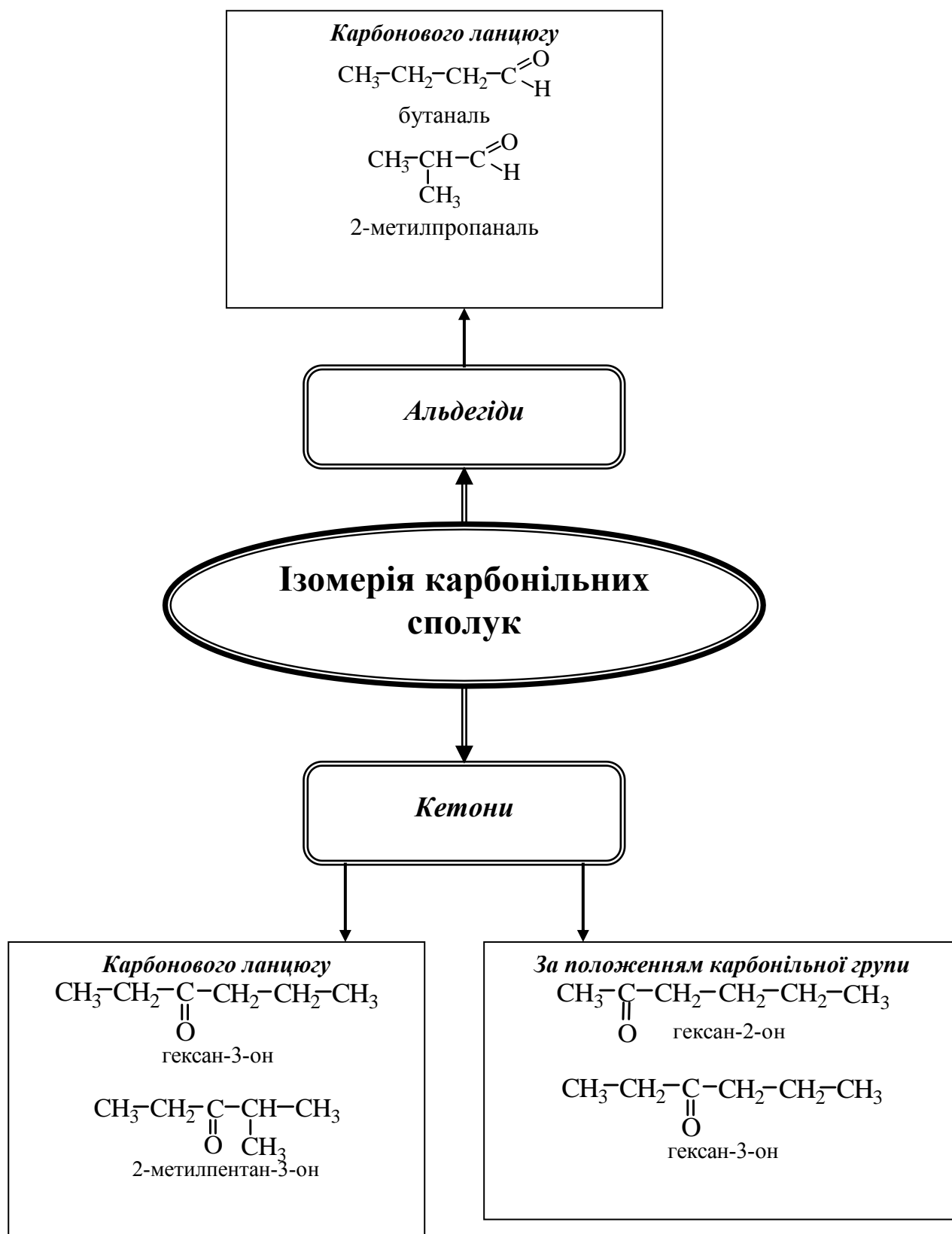
Номенклатура ІUPAC одноядерних ароматичних альдегідів



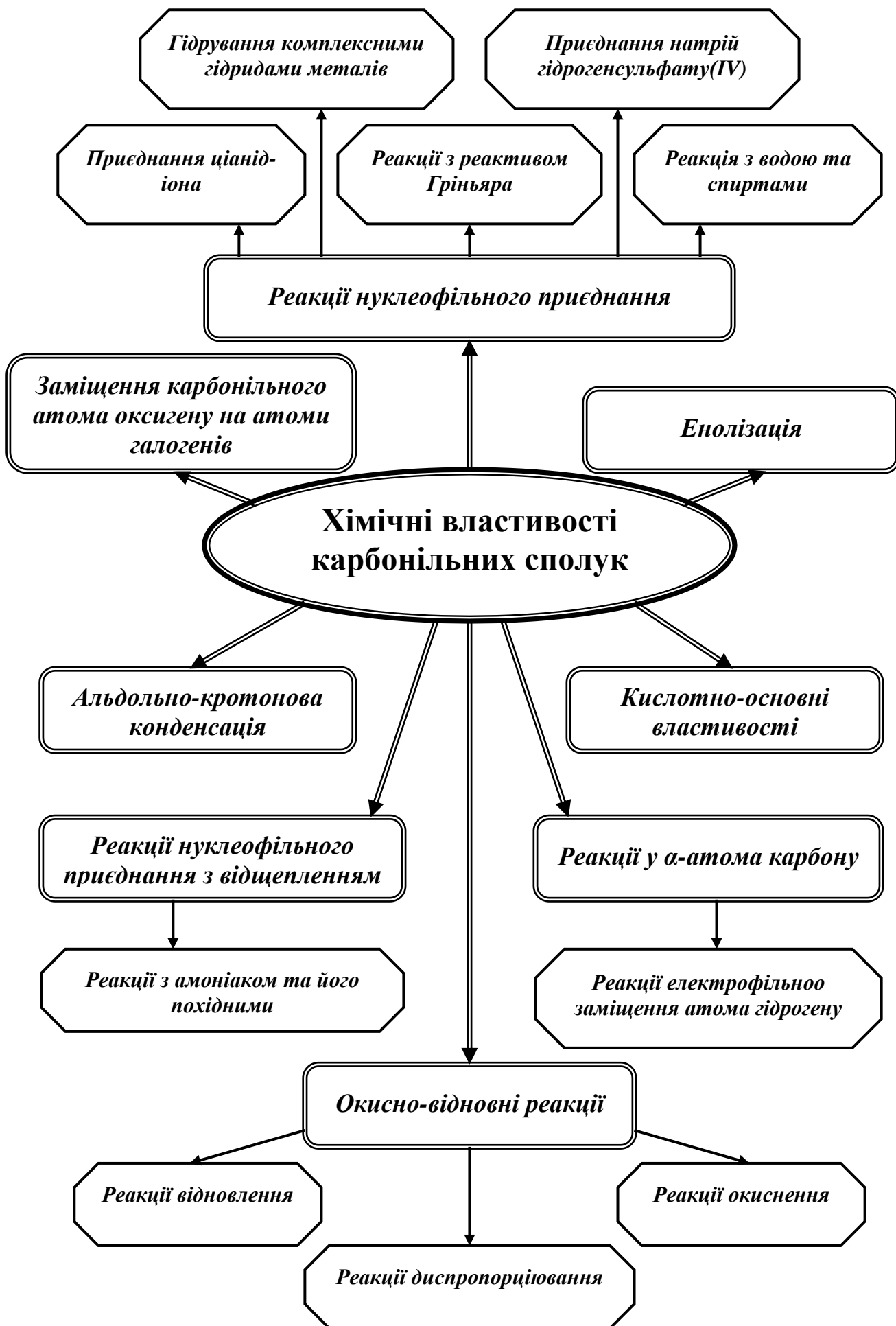


Формули та назви карбонільних сполук [13]

Структурна формула	Систематична назва	Структурна формула	Систематична назва
$\text{H}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	метаналь	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	пропанон
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	етаналь	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	бутан-2-он
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	пропаналь	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	пентан-2-он
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	бутаналь	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	пентан-3-он
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	2-метил-пропаналь	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CH}_3$	3-метилбутан-2-он
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	пентаналь	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	1-фенілетанон
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	2-метил-бутаналь	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	1-феніл-пропан-2-он
$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	3-метил-бутаналь	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	дифенілметанон
$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	2,2-диметил-пропаналь		
	бензальдегід		





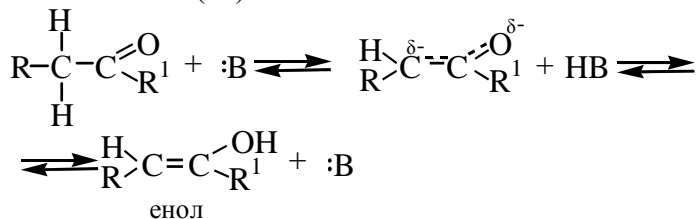


Хімічні властивості карбонільних сполук

Кислотність та енолізація

Альдегіди та кетони з атомом гідрогену в α -положенні до карбонільної групи є слабкими СН-кислотами.

Реагент: основа (:B).



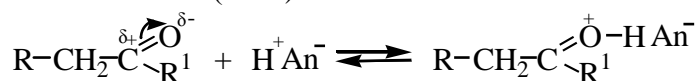
Альдегіди та кетони, що енолізуються, є таутомерними сполуками, в яких одна з таутомерних форм існує у малій кількості.

Альдегіди та кетони – дуже слабкі СН-кислоти, слабші за алкани

Основні властивості

Завдяки наявності неподіленої електронної пари на атомі оксигену карбонільної групи, володіють слабкими основними властивостями та реагують з кислотами.

Реагент: кислота (HAn).

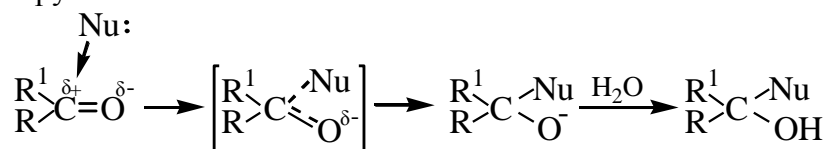


З кислотами Льюїса утворюється продукт приєднання за рахунок донорно-акцепторного зв'язку

Хімічні властивості карбонільних сполук

Механізм реакцій нуклеофільного приєднання

Альдегіди і кетони проявляють значні електрофільні властивості за атомом карбону оксогрупи:

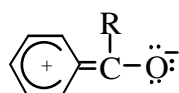


R = Alk, Ar; R¹ = H, Alk, Ar.

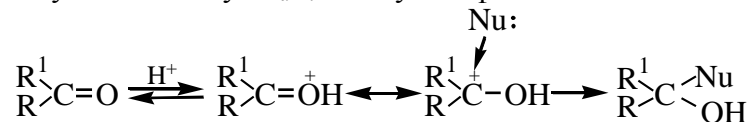
Альдегіди, як правило, легше вступають в реакції нуклеофільного приєднання, ніж кетони. Це пояснюється електронними та просторовими факторами.

У кетонів за наявності другого вуглеводневого замісника (алкільного чи арильного) виникають стеричні перешкоди у перехідному стані.

Алкільна група подає електрони і тим самим дестабілізує перехідний стан за рахунок посилення негативного заряду на атомі оксигену. Арильна група за рахунок *-I*-ефекту може стабілізувати перехідний стан, однак, цей ефект ще в більшому ступені стабілізує вихідний кетон внаслідок резонансу і в результаті дезактивує кетон:



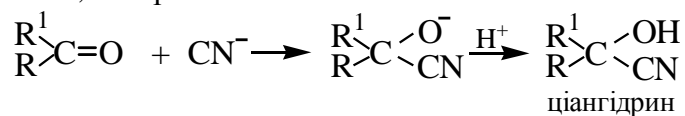
У присутності кислоти протон зв'язується з карбонільним оксигеном. Це попереднє протонування знижує E_{акт.} для нуклеофільної атаки:



Хімічні властивості карбонільних сполук

Приєднання ціанід-іона

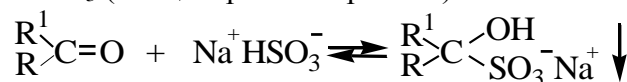
Реагент: NaCN, мінеральна кислота.



Головне застосування – при гідролізі ціангідринів утворюються гідроксикислоти

Приєднання натрій гідрогенсульфату(IV)

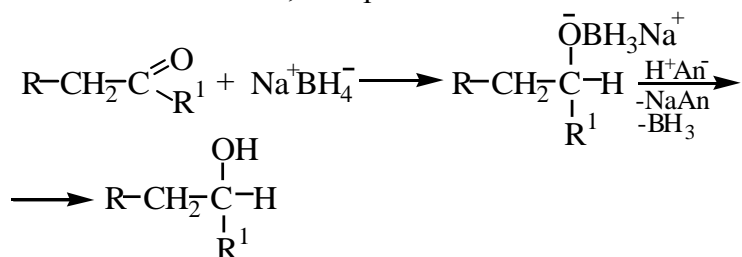
Реагент: NaHSO₃ (концентрований розчин).



Кетони, що містять об'ємні групи, звичайно не вступають до реакції з NaHSO₃ з-за просторових перешкоджень

Гідування комплексними гідридами металів

Реагент: LiAlH₄ або NaBH₄, мінеральна кислота.



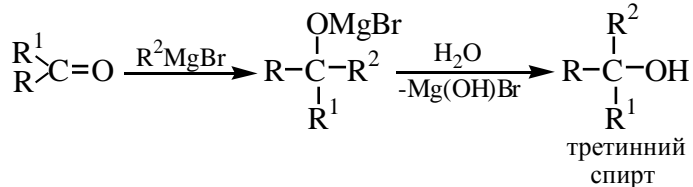
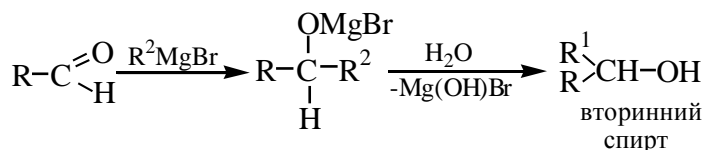
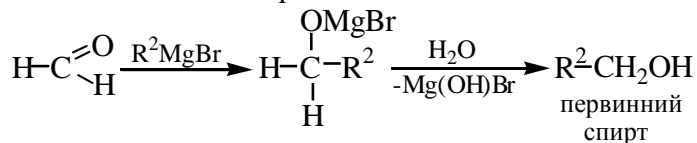
Альдегіди утворюють первинні, а кетони – вторинні спирти

Хімічні властивості карбонільних сполук

Реакція з реактивом Грін'єра

Реагент: реактив Грін'єра (RMgBr).

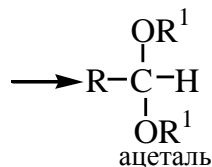
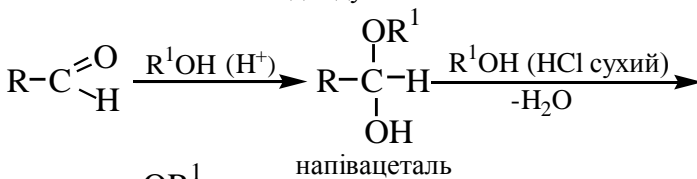
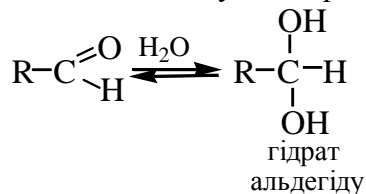
Умови: абсолютний етер.



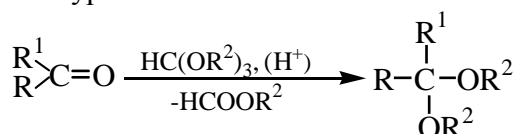
Реакції з водою та спиртами

Реагент: H₂O або ROH.

Умови: кисле або лужне середовище.



Одержати кеталі з кетонів та спиртів неможливо, оскільки рівновага сильно зміщена вліво. Але прості кеталі можна одержати при взаємодії кетонів з ортоестерами мурашиної кислоти:

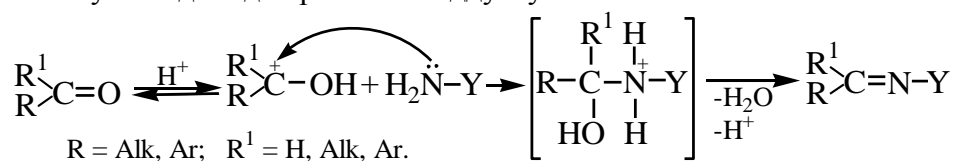


У кислому середовищі кеталі і ацеталі гідролізуються до альдегідів і кетонів

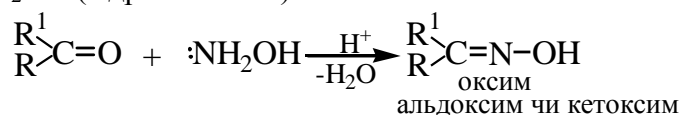
Хімічні властивості карбонільних сполук

Реакції нуклеофільного приєднання з відщепленням

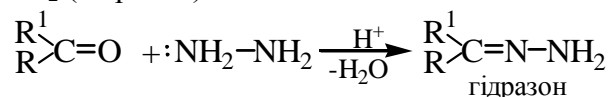
Деякі сполуки, подібні амоніаку, приєднуються до карбонільної групи з утворенням похідних, які можна використовувати для характеристики та ідентифікації альдегідів і кетонів. Ці похідні містять подвійний зв'язок C=N, який утворюється в результаті елімінування молекули води від первинного аддукту:



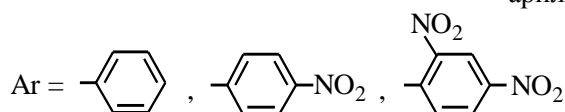
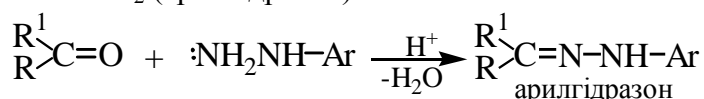
Реагент: NH₂OH (гідроксиламін).



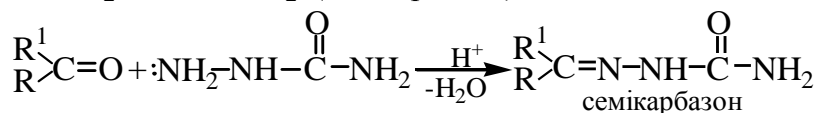
Реагент: NH₂-NH₂ (гідразин).



Реагент: Ar-NH-NH₂ (арилгідразин).

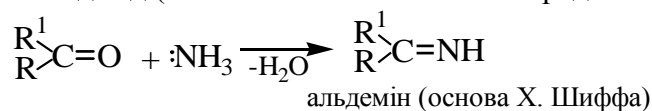


Реагент: NH₂-NH-C(=O)-NH₂ (семікарбазид).



Реагент: NH₃ (амоніак).

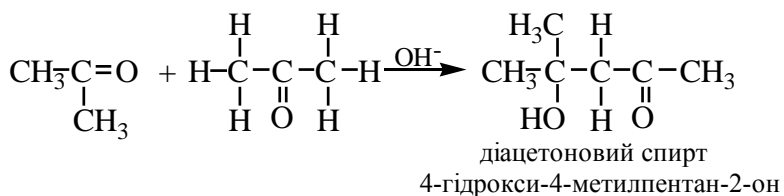
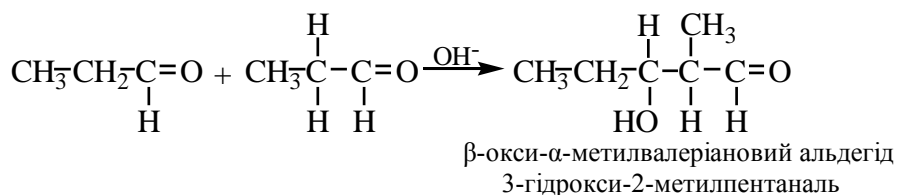
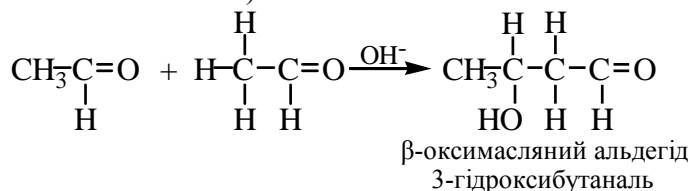
Вихідна речовина: альдегід (кетони з амоніаком безпосередньо не реагують).



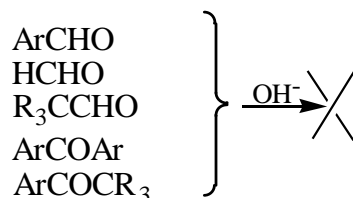
Хімічні властивості карбонільних сполук

Альдольна конденсація

В слабколужному або слабкокислому середовищі дві молекули альдегіду або кетону можуть з'єднуватися з утворенням β-гідроксиальдегіду або β-гідроксикетону. Ця реакція називається *альдольною конденсацією*. Продукт утворюється в результаті приєднання однієї молекули карбонільної сполуки до іншої молекули таким чином, що α-атом карбону однієї молекули (метиленова компонента) зв'язується з атомом карбону карбонільної групи іншої молекули (карбонільна компонента):



Якщо альдегід або кетон не містять α-атом гідрогену, то проста альдольна конденсація не відбувається:

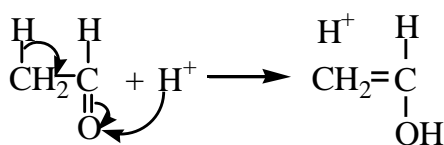


Хімічні властивості карбонільних сполук

Механізм альдольної конденсації

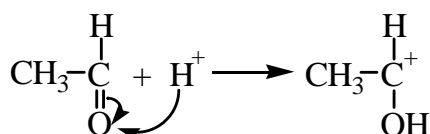
Кислотний каталіз

1. Протон викликає енолізацію однієї молекули оксосолеку:



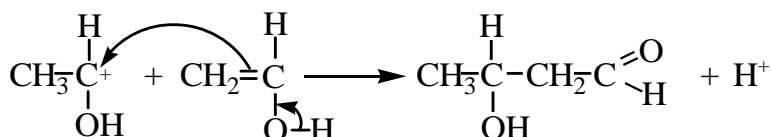
метиленова компонента

2. З другою молекулою протон утворює карбокатион:



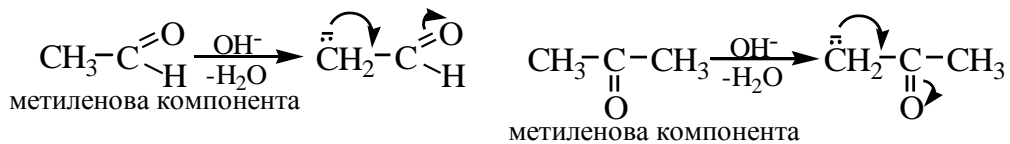
карбонільна компонента

3. Взаємодія карбокатиона з енолом:



Лужний каталіз

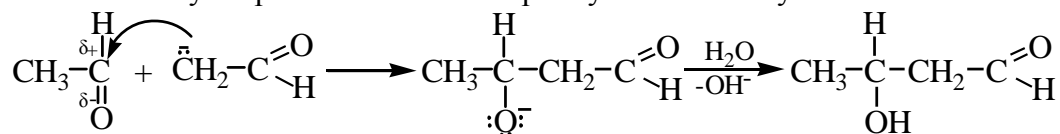
1. Гідроксид-іон відриває H^+ з α -ланки оксосолеку:



метиленова компонента

метиленова компонента

2. Аніон атакує карбонільний атом карбону іншої молекули:



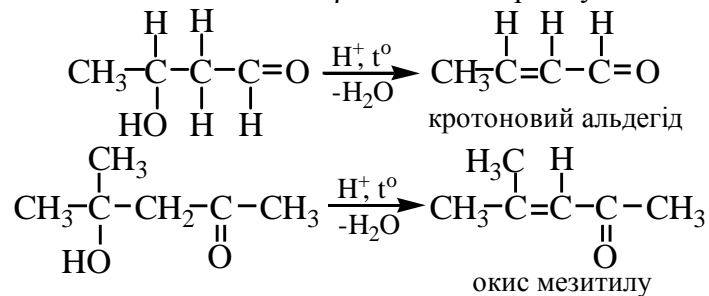
карбонільна компонента

З кетонами реакція відбувається аналогічно

Хімічні властивості карбонільних сполук

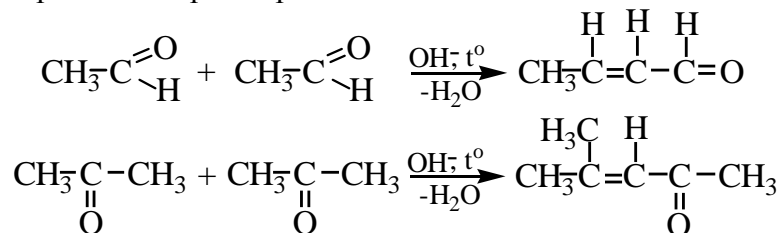
Кротонова конденсація

β-Гідроксиальдегіди і β-гідроксикетони, які одержуються при альдольній конденсації, дуже легко дегідратуються, перетворюючись у сполуки, що містять подвійний зв'язок між α- та β-атомами карбону:



Альдольно-кротонова конденсація

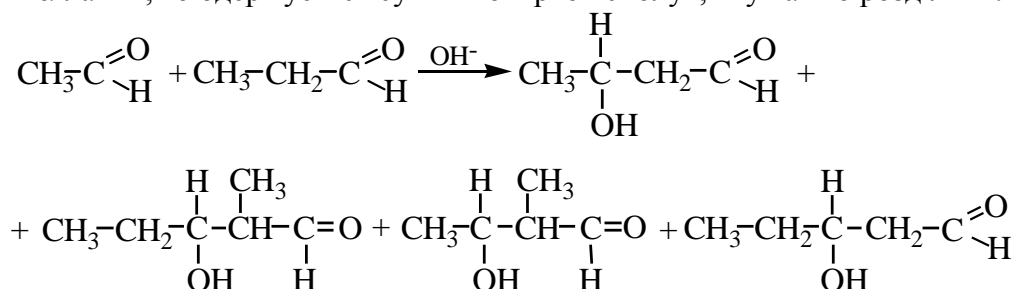
Продукт кротонової конденсації можна одержати безпосередньо з карбонільної сполуки в кислому середовищі за кімнатної температури або в лужному середовищі при нагріванні:



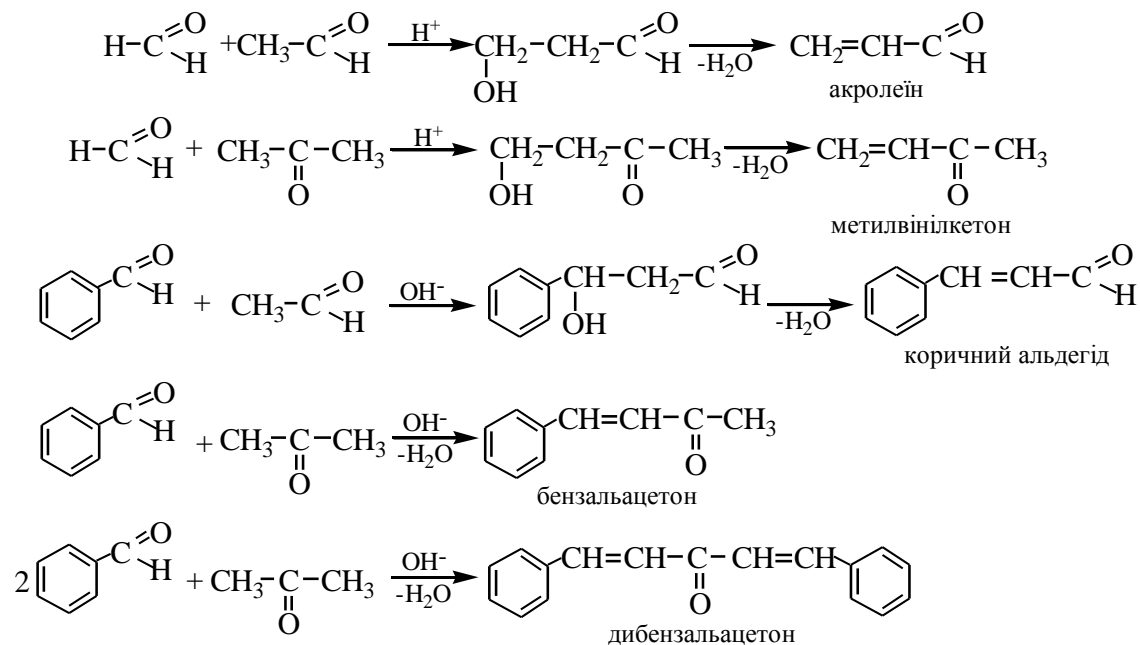
Хімічні властивості карбонільних сполук

Перехресна альдольно-критонова конденсація

Альдольна конденсація двох різних карбонільних сполук називається *перехресною альдольною конденсацією*. Якщо обидві вихідні карбонільні сполуки мають α -ланки, то одержується суміш чотирьох сполук, яку важко розділити:



Але якщо один з реагентів не містить α -ланки (він не може утворити продукти самоконденсації), то одержується один продукт:



Необхідно відмітити, що оксогрупа альдегіду більш активна, ніж кетону, тому при перехресній конденсації альдегідів з кетонами альдегід виступає як карбонільна компонента, кетон – як метиленова компонента

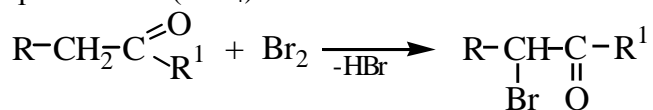
Хімічні властивості карбонільних сполук

Галогенування

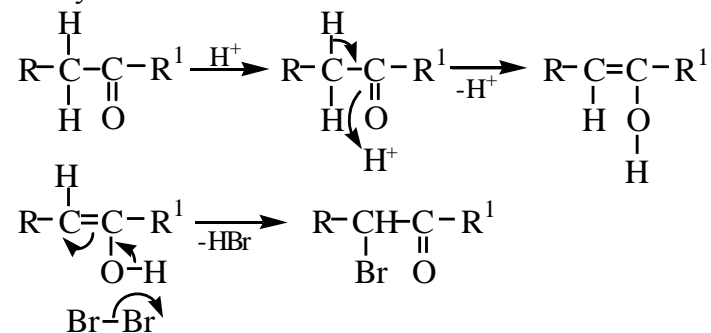
α -Атоми гідрогену карбонільних сполук слабкокислі, тому можуть заміщуватися на галоген.

Реагент: Cl_2 або Br_2 .

Умови: розчинник (CCl_4).

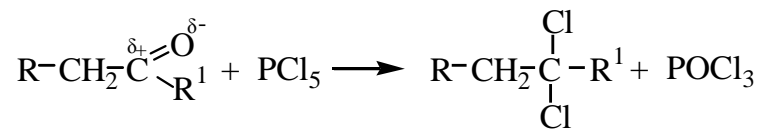


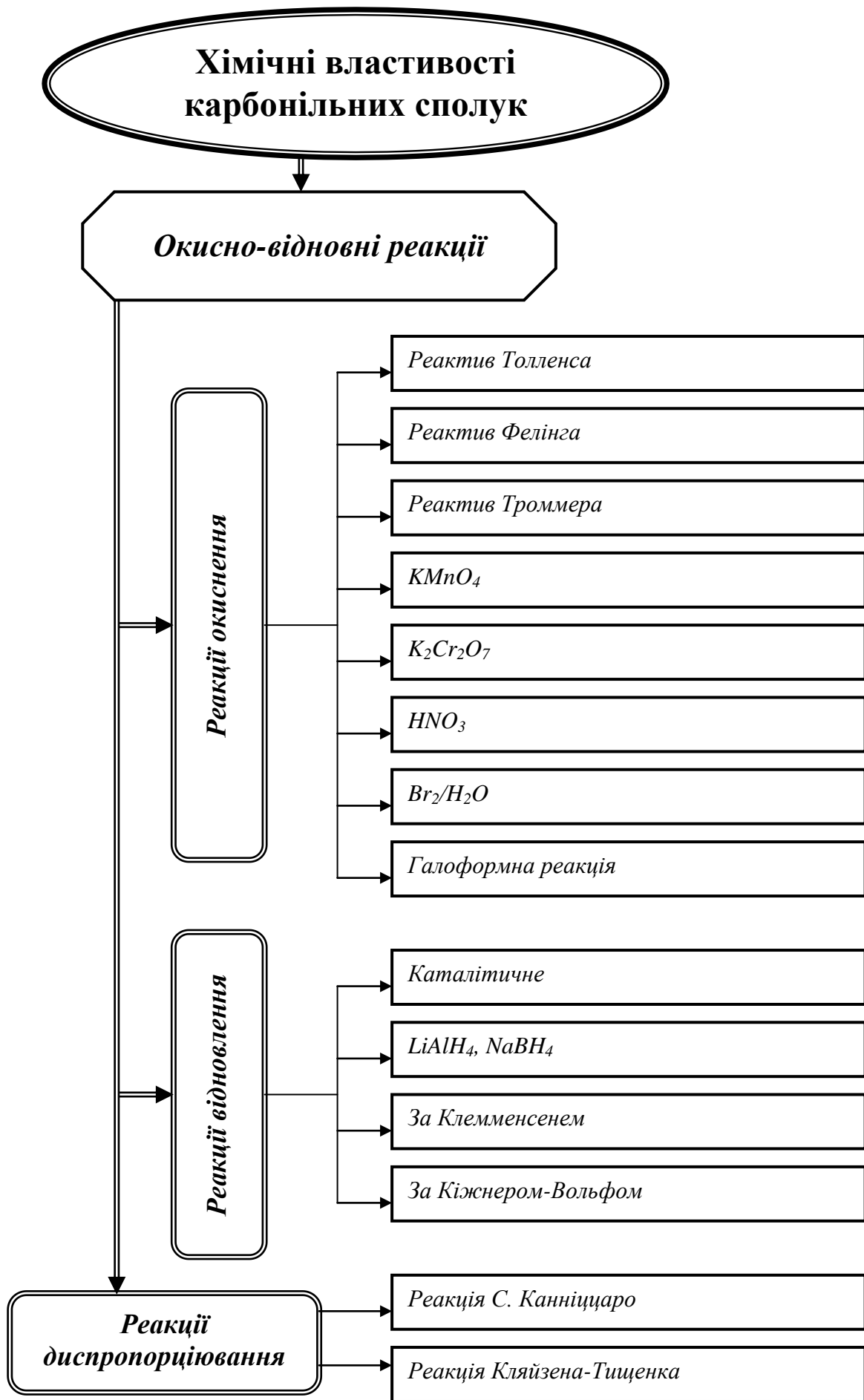
Ймовірно реакція відбувається через стадію утворення енолу:



Заміщення карбонільного кисню на галоген

Реагент: PCl_5 .





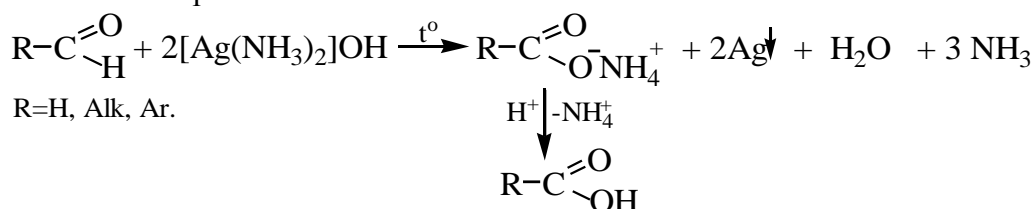
Хімічні властивості карбонільних сполук

Окисно-відновні реакції

Окиснення альдегідів м'якими окисниками

а) Реагент: реактив Толленса – комплексно зв'язаний йон аргентуму ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$).

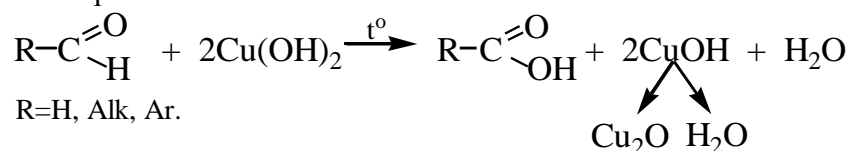
Умови: нагрівання.



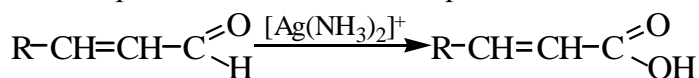
Це реакція “срібного дзеркала”.

б) Реагент: реактив Фелінга – лужний розчин йонів купруму в комплексі з тарtrat-іоном або реактив Троммера ($\text{Cu}(\text{OH})_2$).

Умови: нагрівання.

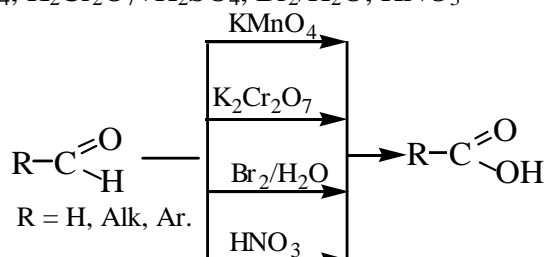


М'які окисники не окиснюють $>\text{C}=\text{C}<$, тому ці реакції використовують для одержання ненасичених карбонових кислот:



Окиснення альдегідів жорсткими окисниками

Реагент: $\text{KMnO}_4, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{HNO}_3$



Хімічні властивості карбонільних сполук

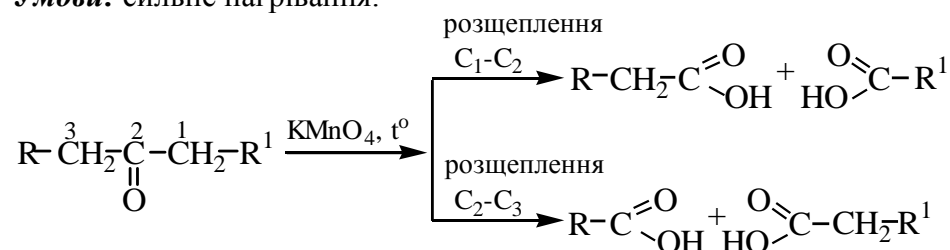
Окисно-відновні реакції

Окиснення кетонів

Правило Вагнера-Попова: розщеплення відбувається з будь-якого боку карбонільної групи.

Реагент: KMnO_4 .

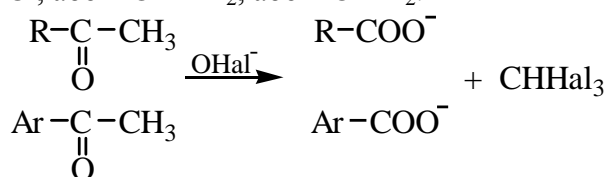
Умови: сильне нагрівання.



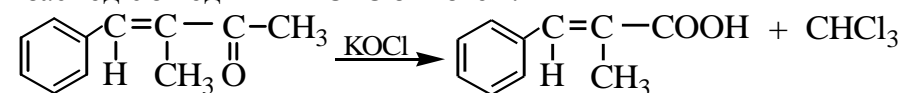
Галоформна реакція

Окиснення метилкетонів.

Реагент: KOCl , або $\text{KOH}+\text{Br}_2$, або $\text{KOH}+\text{I}_2$.



Ця реакція використовується не тільки для ідентифікації метилкетонів, але також в синтезі, так як хлорна(I) кислота не взаємодіє з подвійним $\text{C}=\text{C}$ зв'язком:



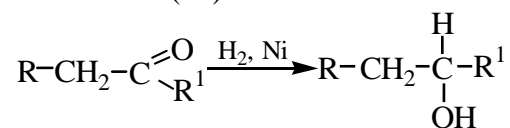
Хімічні властивості карбонільних сполук

Окисно-відновні реакції

Каталітичне відновлення

Реагент: H₂.

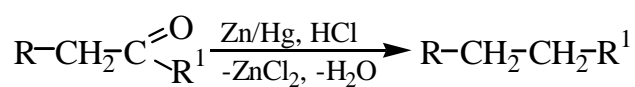
Умови: kat (Ni).



Альдегіди відновлюються до первинних спиртів, кетони – до вторинних

Відновлення за Клемменсеном

Реагент: Zn/Hg (амальгама Zn) + HCl (конц.).

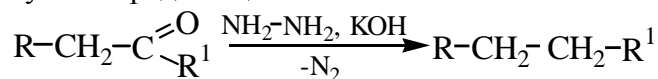


R¹ = H, Alk; R = Alk, Ar.

Відновлення за Кіжнером-Вольфом

Реагент: NH₂-NH₂.

Умови: лужне середовище.



R¹ = H, Alk; R = Alk, Ar.

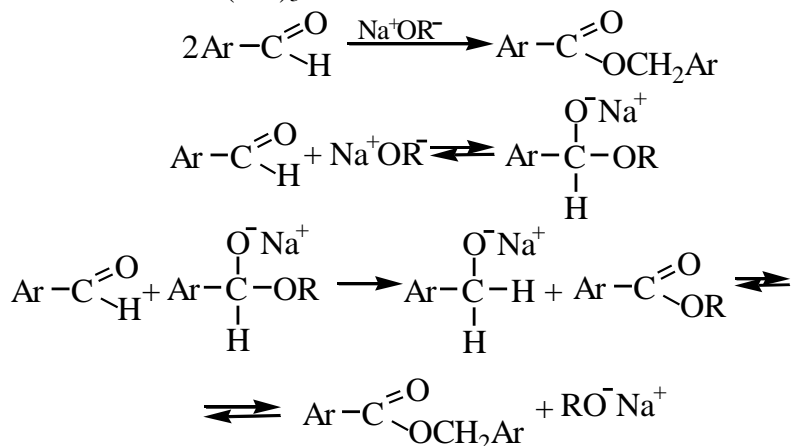
Хімічні властивості карбонільних сполук

Окисно-відновні реакції
(реакції диспропорціювання)

Реакція Кляйзена-Тищенко

Вихідна речовина: ароматичні альдегіди.

Реагент: RONA або (RO)₃Al.

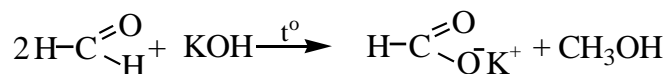
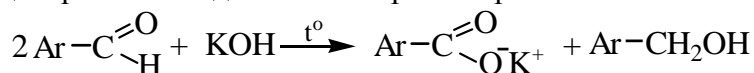


Можна використовувати і аліфатичні альдегіди, які не містять α-атомів гідрогену

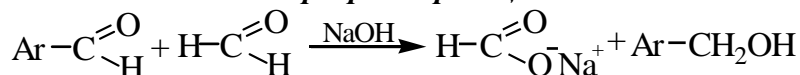
Реакція Канніцаро

Вихідна речовина: альдегід, який не містить α-атомів гідрогену.

Реагент: концентрований водний або спиртовий розчин NaOH або KOH.

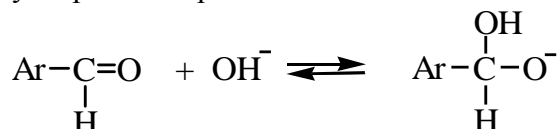


Перехресна реакція

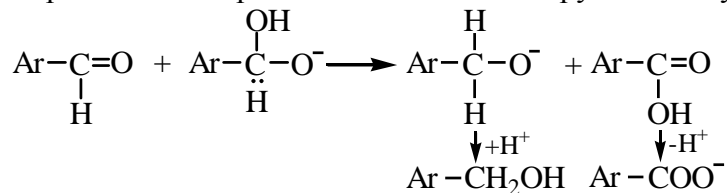


Механізм

1. Приєднання OH⁻ з утворенням проміжної частинки:



2. Приєднання гідрид-іона від проміжної частинки до другої молекули альдегіду:



Методи синтезу альдегідів та кетонів



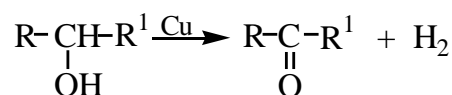
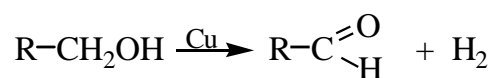
Одержання альдегідів та кетонів з спиртів

Каталітичне дегідрування спиртів

Умови: нагрівання, kat (Cu).

Пари спирту пропускають над дрібними шматочками міді.

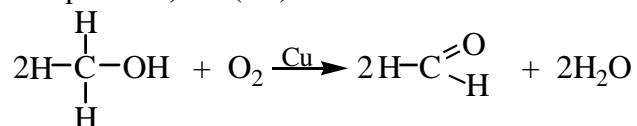
Первинні спирти утворюють альдегіди, вторинні – кетони:



Каталітичне окиснення спиртів

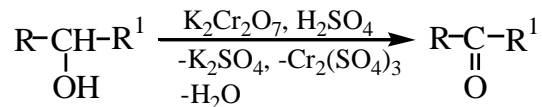
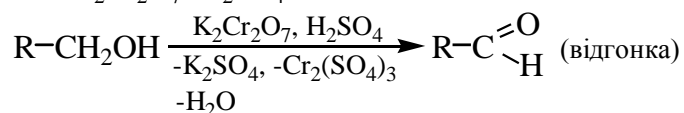
Реагент: O₂ повітря.

Умови: нагрівання, kat (Cu).



Окиснення спиртів хромовою сумішшю

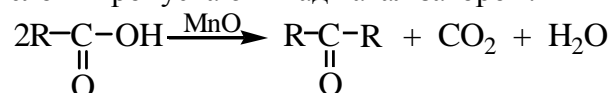
Реагент: K₂Cr₂O₇+H₂SO₄.



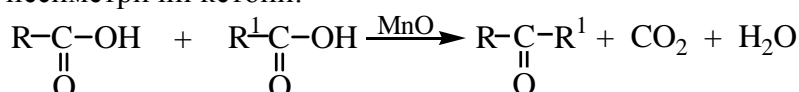
Одержання альдегідів та кетонів

Одержання з кислот

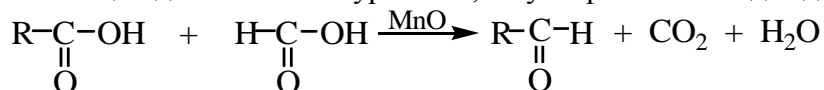
Умови: нагрівання (> 300 °C), кат (MnO або ThO₂).
 Пару кислоти пропускають над каталізатором.



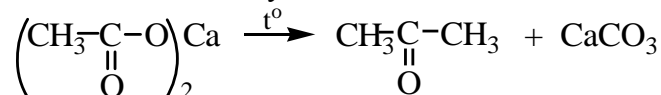
Суміш кислот утворює суміш кетонів, в тому числі і несиметричні кетони:



Якщо одна з кислот мурашина, то утворюється альдегід:



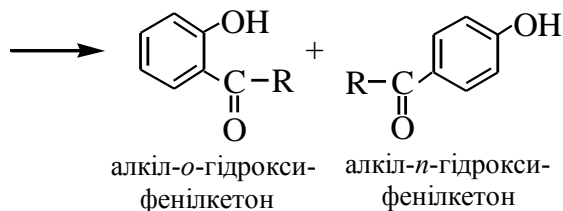
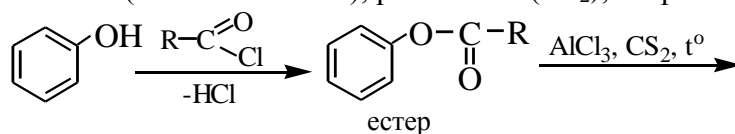
В основі цих методів лежить метод Піріа – суха перегонка кальцій ацетату:



Перегрупування Фріса

Реагент: $\text{R}-\underset{\text{Cl}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}=\text{O}$

Умови: кат (кислоти Льюїса), розчинник (CS₂), нагрівання.

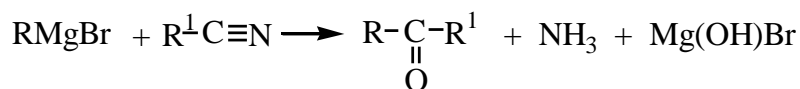
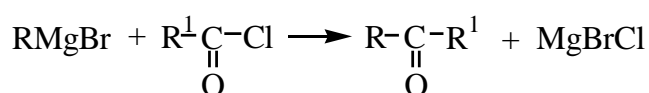
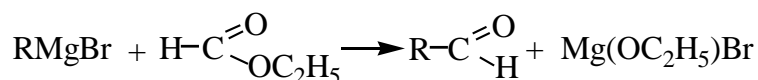
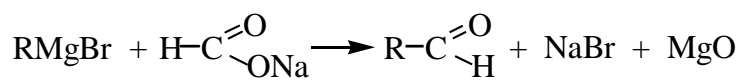


Одержання альдегідів та кетонів

Синтези за допомогою реактиву Грін'єра

Реагент: RMgBr.

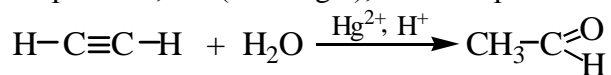
При дії магнійорганічними сполуками на похідні мурашиної кислоти утворюються альдегіди, на похідні інших кислот – кетони:



Гідратація алкінів

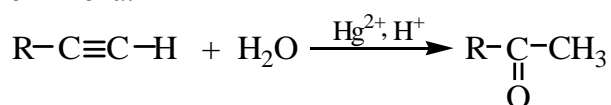
Реагент: H₂O.

Умови: нагрівання, кат (солі Hg²⁺), кисле середовище.



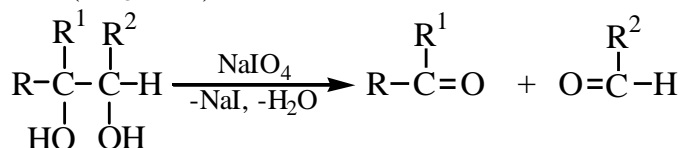
Тільки ацетилен утворює альдегід.

Усі гомологи ацетилену утворюють кетони за правилом В. Марковнікова:



Розщеплення гліколей

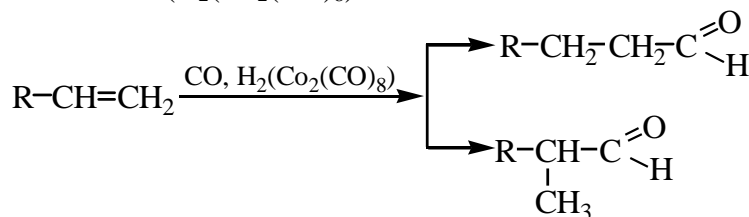
Реагент: (CH₃COO)₄Pb або NaIO₄.



Одержання альдегідів та кетонів

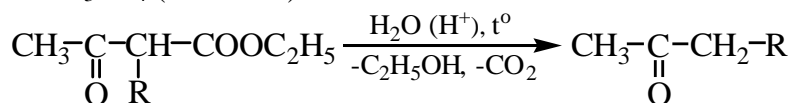
Оксосинтез

Реагент: CO.
Умови: kat ($\text{H}_2(\text{Co}_2(\text{CO})_8)$).



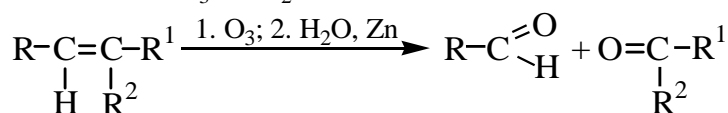
Кетонне розщеплення β -кетокислот

Реагент: розчин NaOH (розв.), або розчин H_2SO_4 (розв.), або H_3PO_4 ($w = 85\%$).



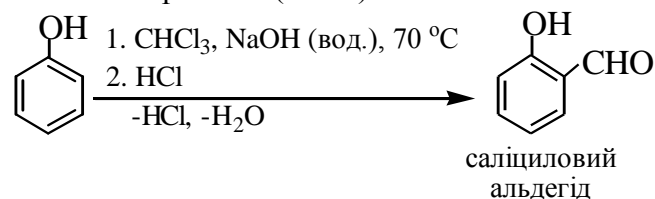
Озоноліз алкенів

Реагент: 1. O_3 . 2. $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$.



Реакція Реймера-Тімана

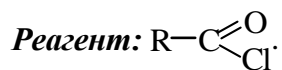
Реагент: CHCl_3 , розчин NaOH (конц.).
Умови: нагрівання (70°C).



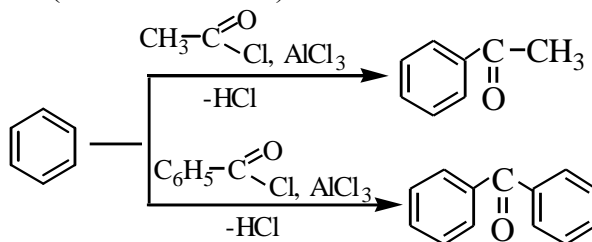
Альдегідна група вступає в *o*-положення відносно OH-групи

Одержання альдегідів та кетонів

Ацилювання за Фріделем-Крафтсом



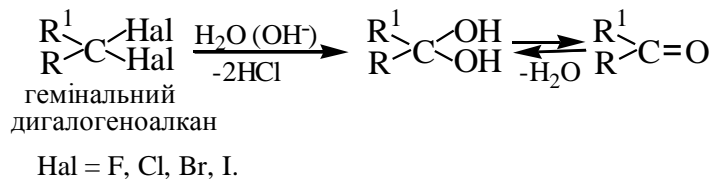
Умови: кат (кислоти Льюїса).



Гідроліз дигалогеноалканів

Реагент: H_2O , розчин NaOH (конц.).

Умови: нагрівання ($70\text{ }^\circ\text{C}$).

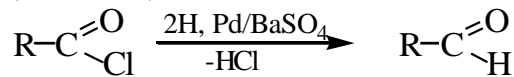


Відновлення хлороангідридів кислот

Відновлення за Розенмундом

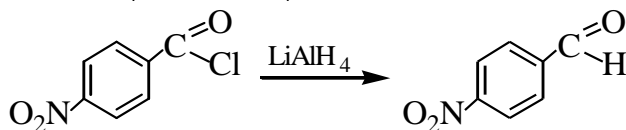
Реагент: H_2 .

Умови: кат (Pd/BaSO_4).



Відновлення гідрідами металів

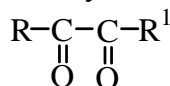
Реагент: LiAlH_4 або NaBH_4 .



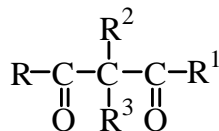
Класифікація дикарбонільних сполук

За положенням карбонільних груп

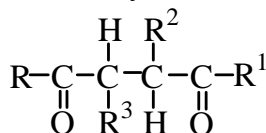
1,2- або α -дикарбонільні сполуки



1,3- або β -дикарбонільні сполуки



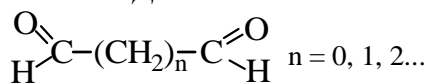
1,4- або γ -дикарбонільні сполуки



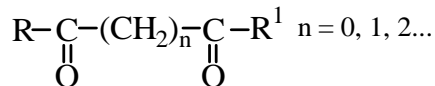
1,5-, 1,6- та інші дикарбонільні сполуки

За типом карбонільної групи

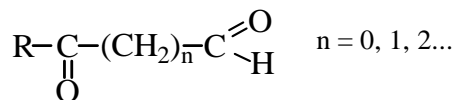
Діальдегіди

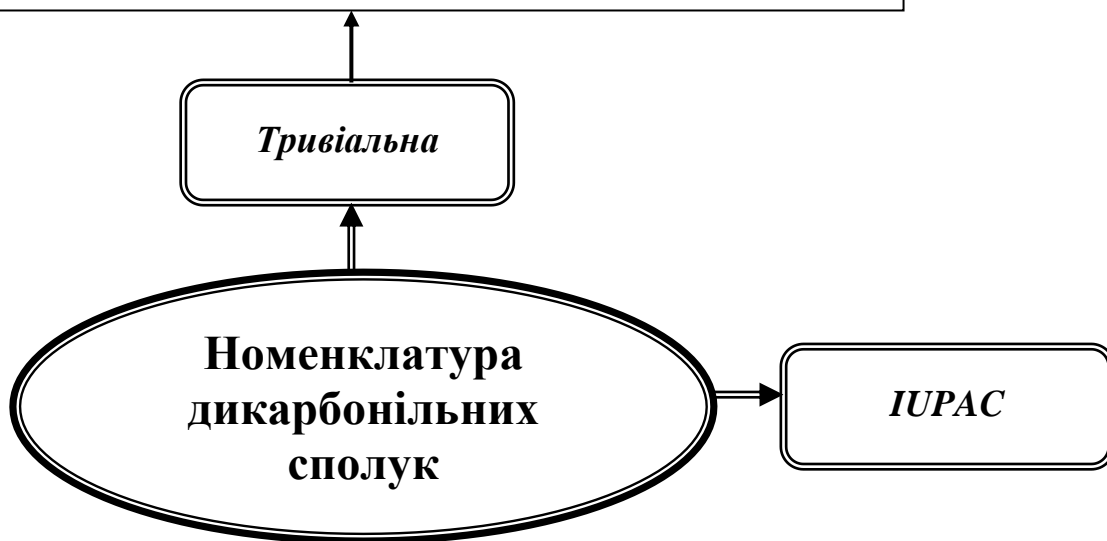
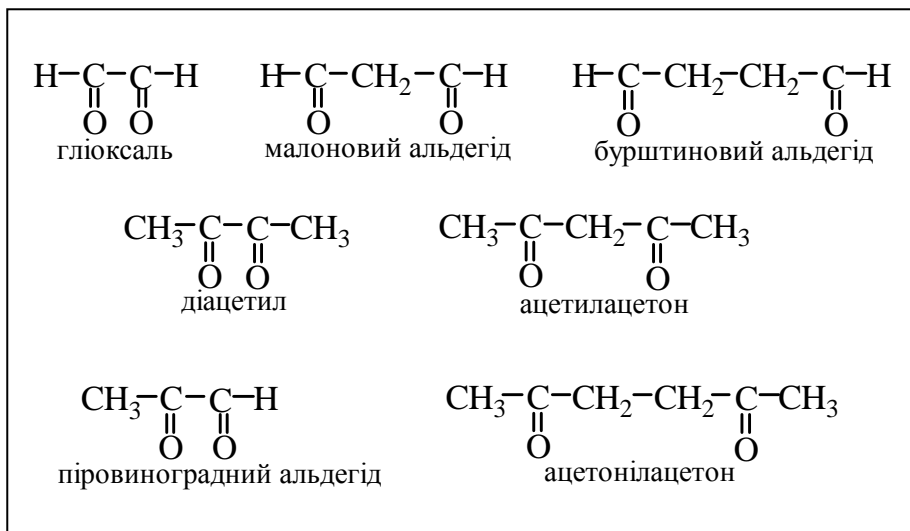


Дикетони

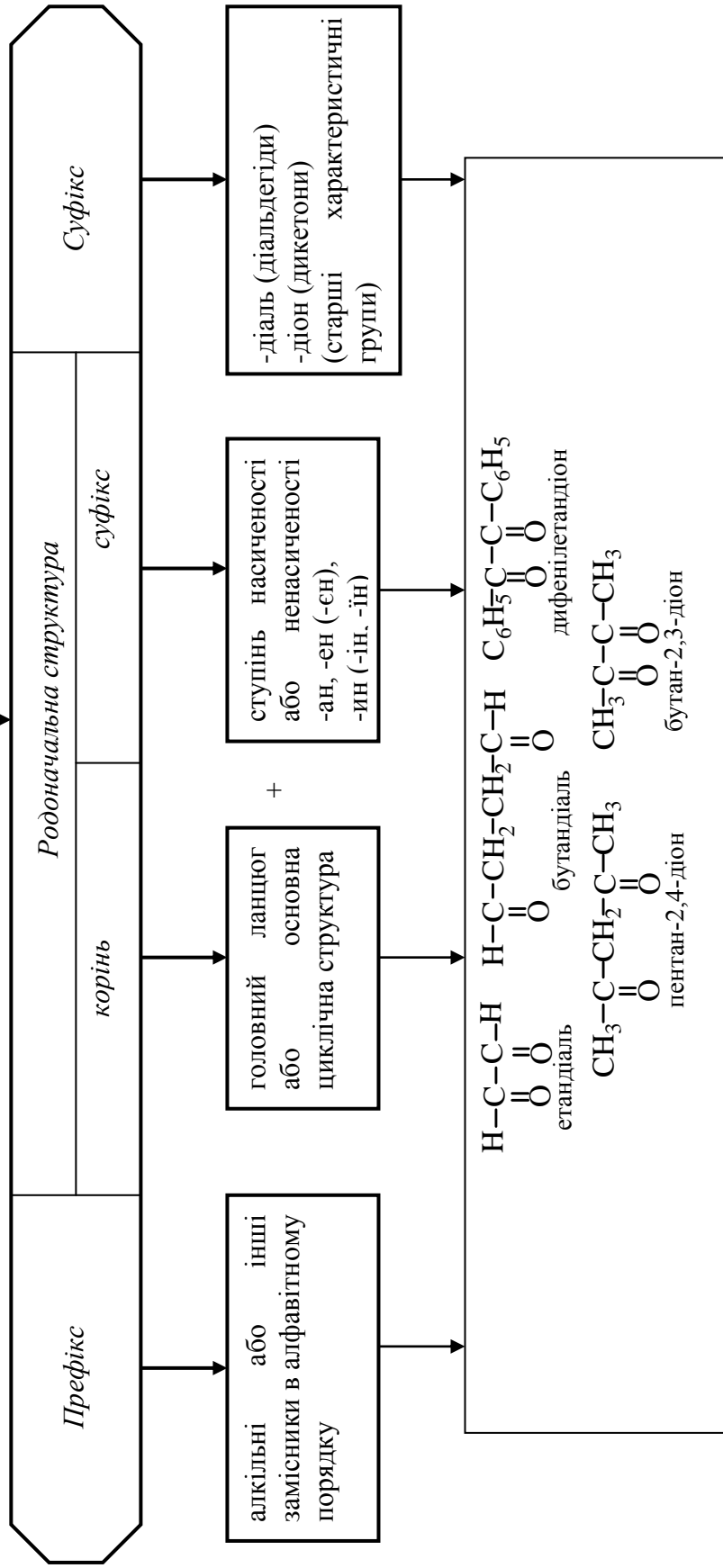


Кетоальдегіди

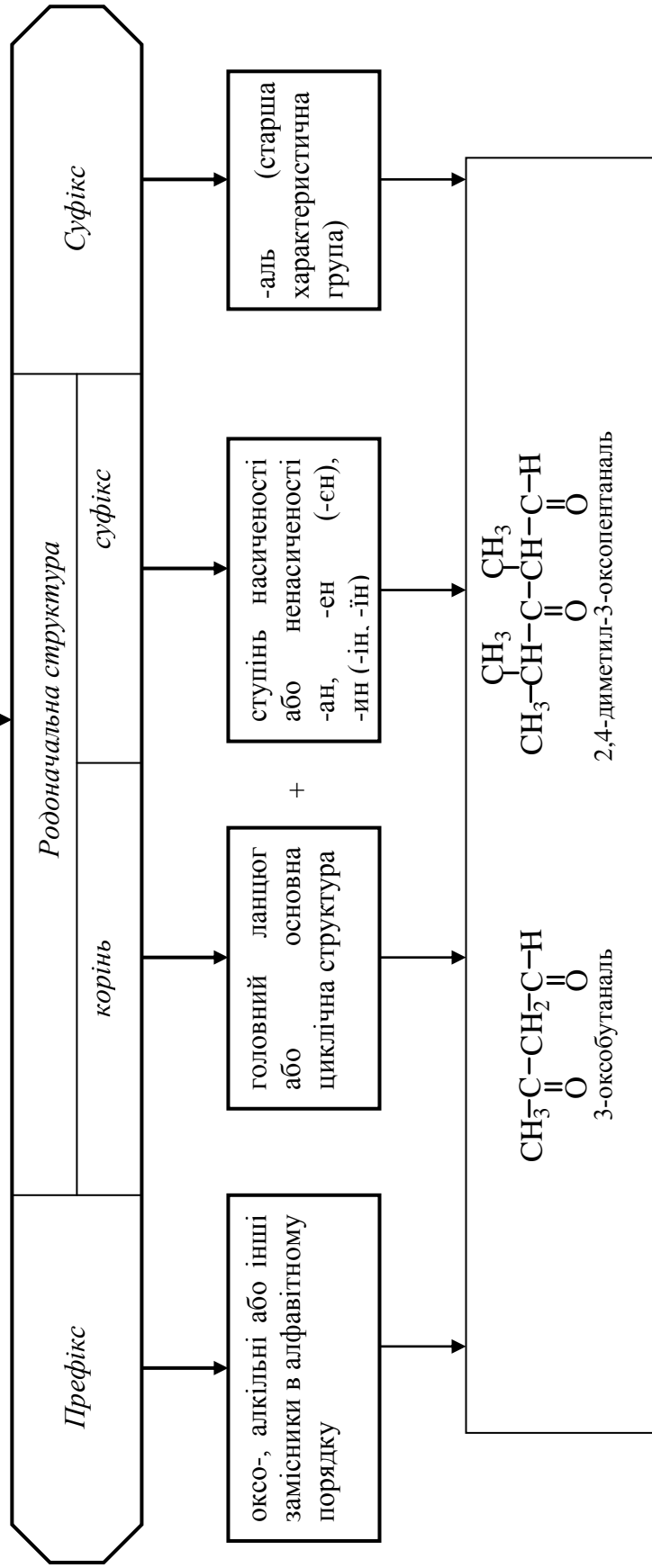




Номенклатура IUPAC діальдегідів та дикетонів

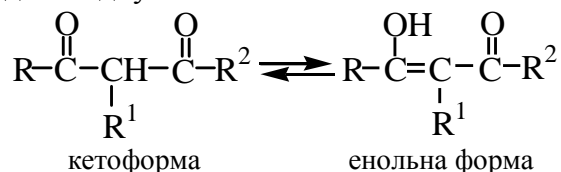


Номенклатура IUPAC альдокетонів

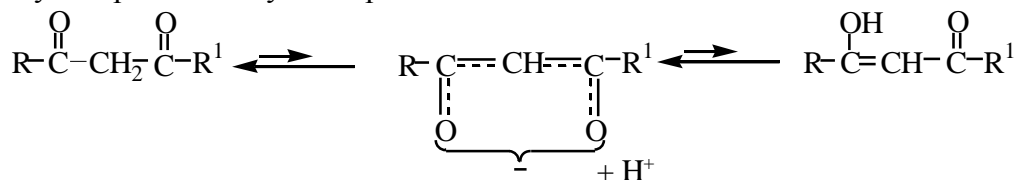


Кето-енольна таутомерія 1,3-дикарбонільних сполук

Для 1,3-дикарбонільних сполук характерна кето-енольна таутомерія. За рахунок внутрішньомолекулярного переміщення протона і одночасного зміщення зв'язуючих електронів кето- та енольна форми перетворюються одна в одну:



Кетоформа та енольна форма – це суміш двох речовин. Ці форми є таутомерами та існують в рівновазі одна з одною:

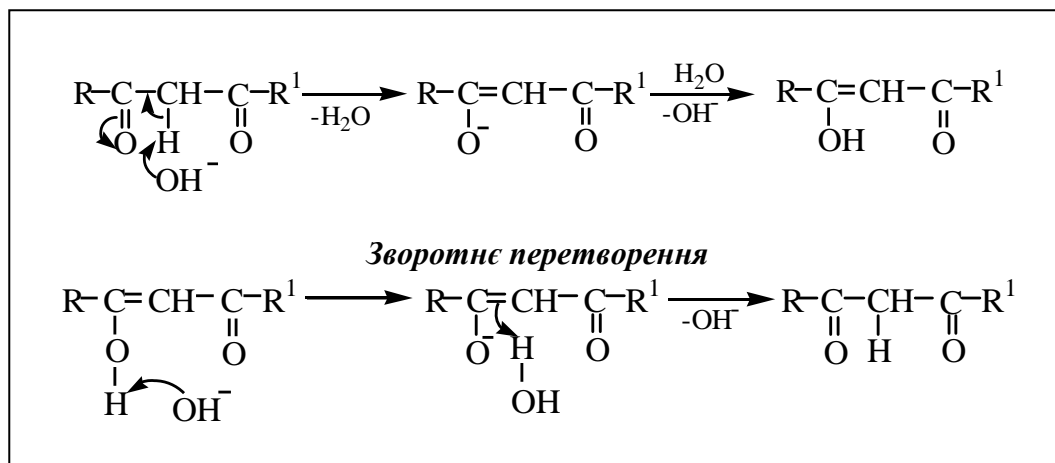


Для здійснення таутомерії в α -положенні між карбонільними групами повинна бути СН- або СН₂-група.

Положення рівноваги між таутомерами залежить від температури та від розчинника. Швидкість таутомерних перетворень сильно зростає як при кислотному, так і при лужному каталізі

*Лужний
каталіз*

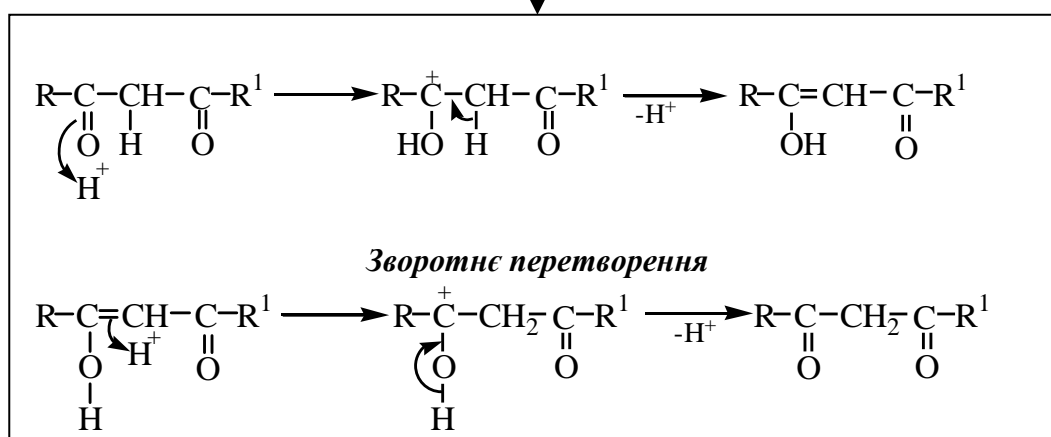
*Кислотний
каталіз*



Лужний каталіз

**Кето-енольна таутомерія
1,3-дикарбонільних сполук**

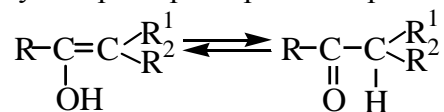
Кислотний каталіз



Кето-енольна таутомерія 1,3-дикарбонільних сполук

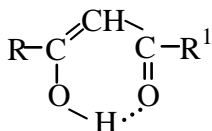
Склад кето-енольної суміші

Для кето-енольної таутомерії характерний оборотний процес:



Правило Ельтекова-Ерленмейера констатує нестійкість енольної форми та її ізомеризацію в оксогрупу. Для монокетонів та моноальдегідів рівновага зміщена практично повністю у правий бік і концентрація енольної форми в ацетоні складає лише $2,5 \cdot 10^{-4} \%$.

У дикарбонільних сполуках карбоніл відтягує електрони від метиленової групи та підвищує рухливість (кислотність) атомів гідрогену CH_2 -групи. Олефіновий зв'язок в енолах спряжений з подвійним зв'язком карбонільної групи. Крім того, енольна форма додатково стабілізується внутрішньомолекулярним водневим зв'язком:

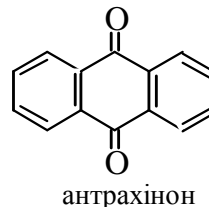
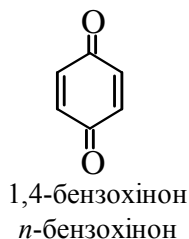
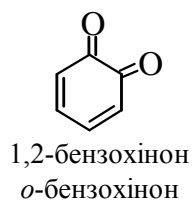


Масова частка енольної форми $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$

ацетооцтового естеру $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ складає 7 %

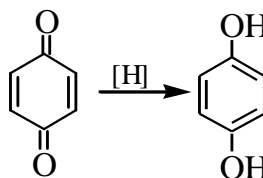
Хінони

Хінони – продукти окиснення двоатомних фенолів – ненасичені циклічні кетони, в яких карбонільна група C=O спряжена з подвійним зв'язком C=C. Вони можуть містити 1,2- або *o*-хіноїдне чи 1,4- або *p*-хіноїдне угруповання, 1,3-хінони не існують:

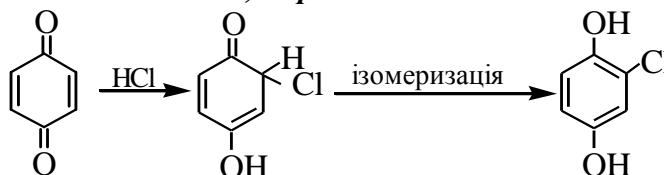


Хімічні властивості

Відновлення



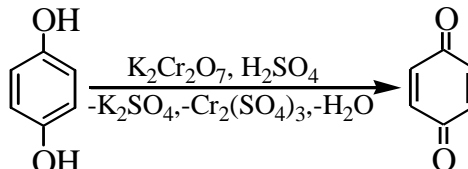
1,4-приєднання



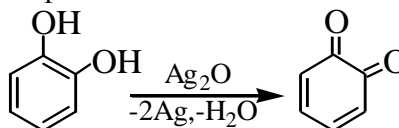
Одержання

Окиснення двоатомних фенолів

а) *p*-двоатомні феноли

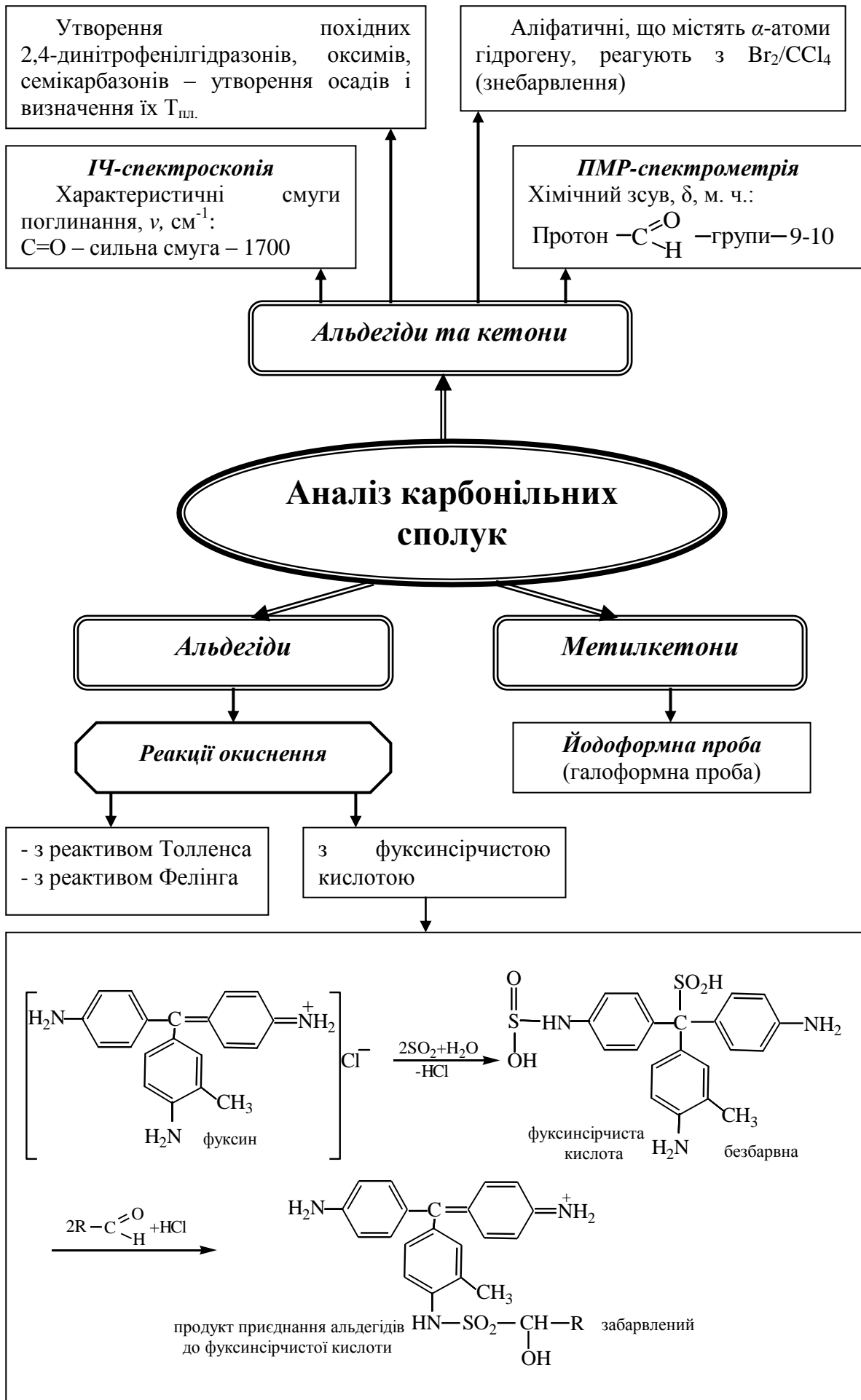


б) *o*-двоатомні феноли

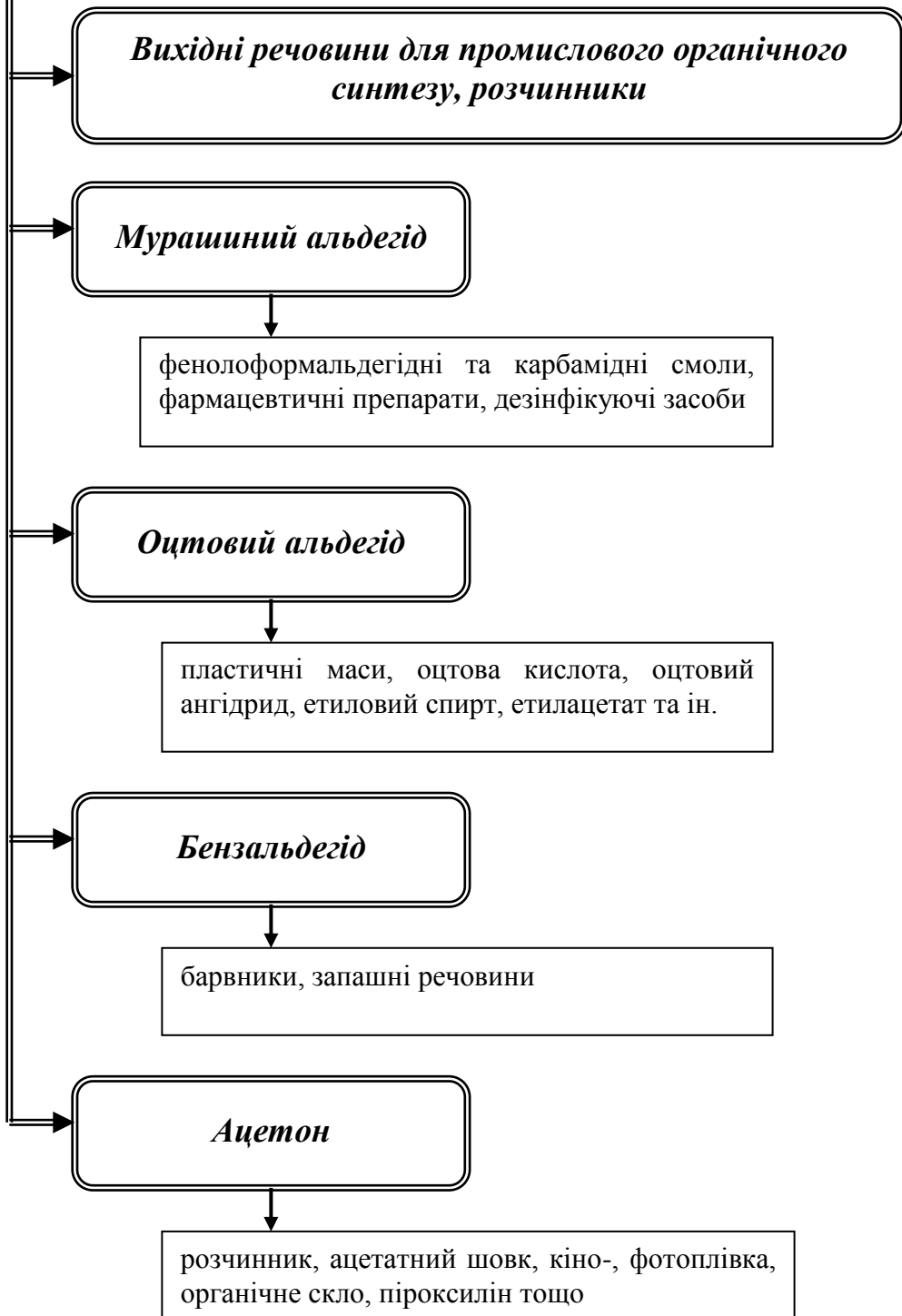


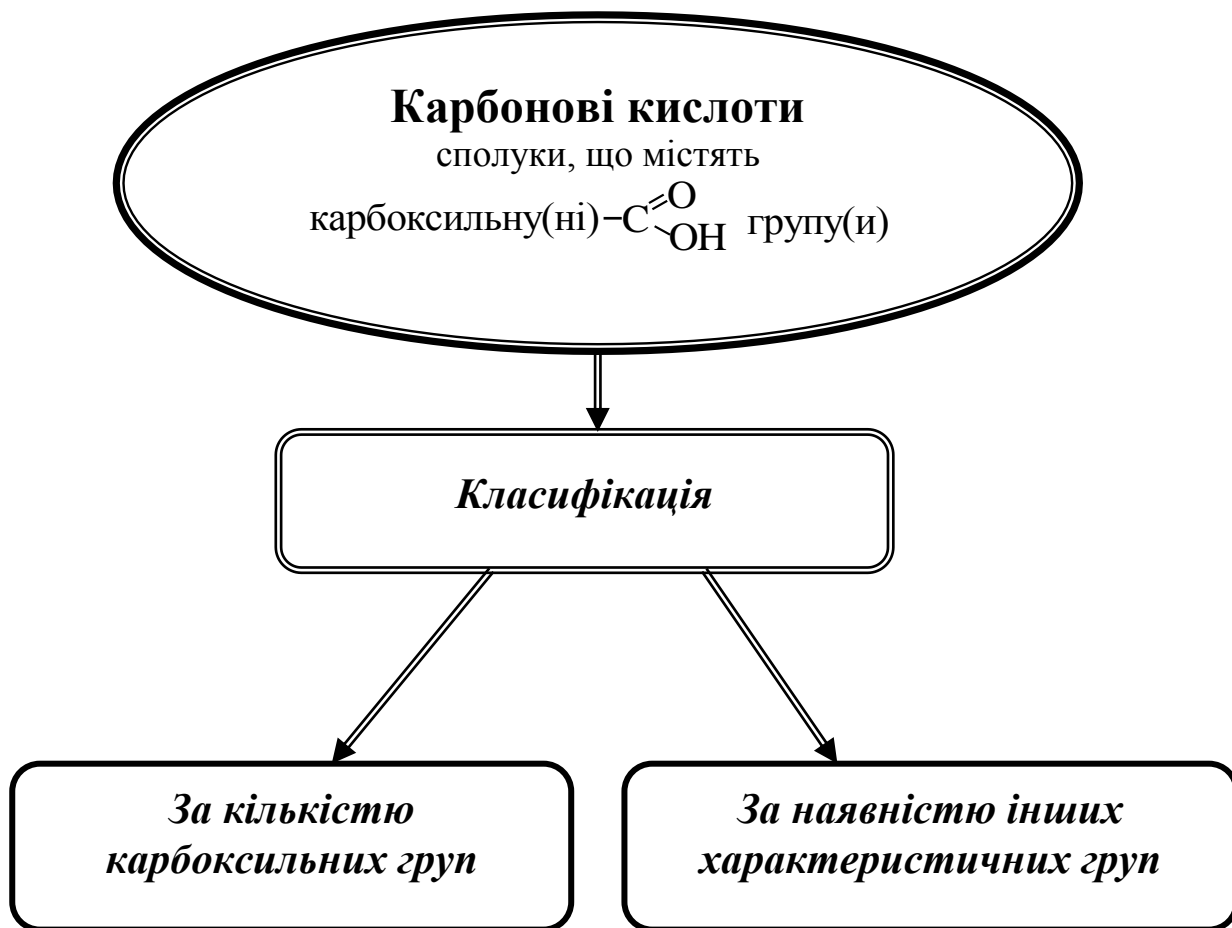
Окиснення аренів

Багатоядерні ариени (нафтаден, антрацен) при окисненні хромовою сумішшю або нітратною кислотою утворюють хінони

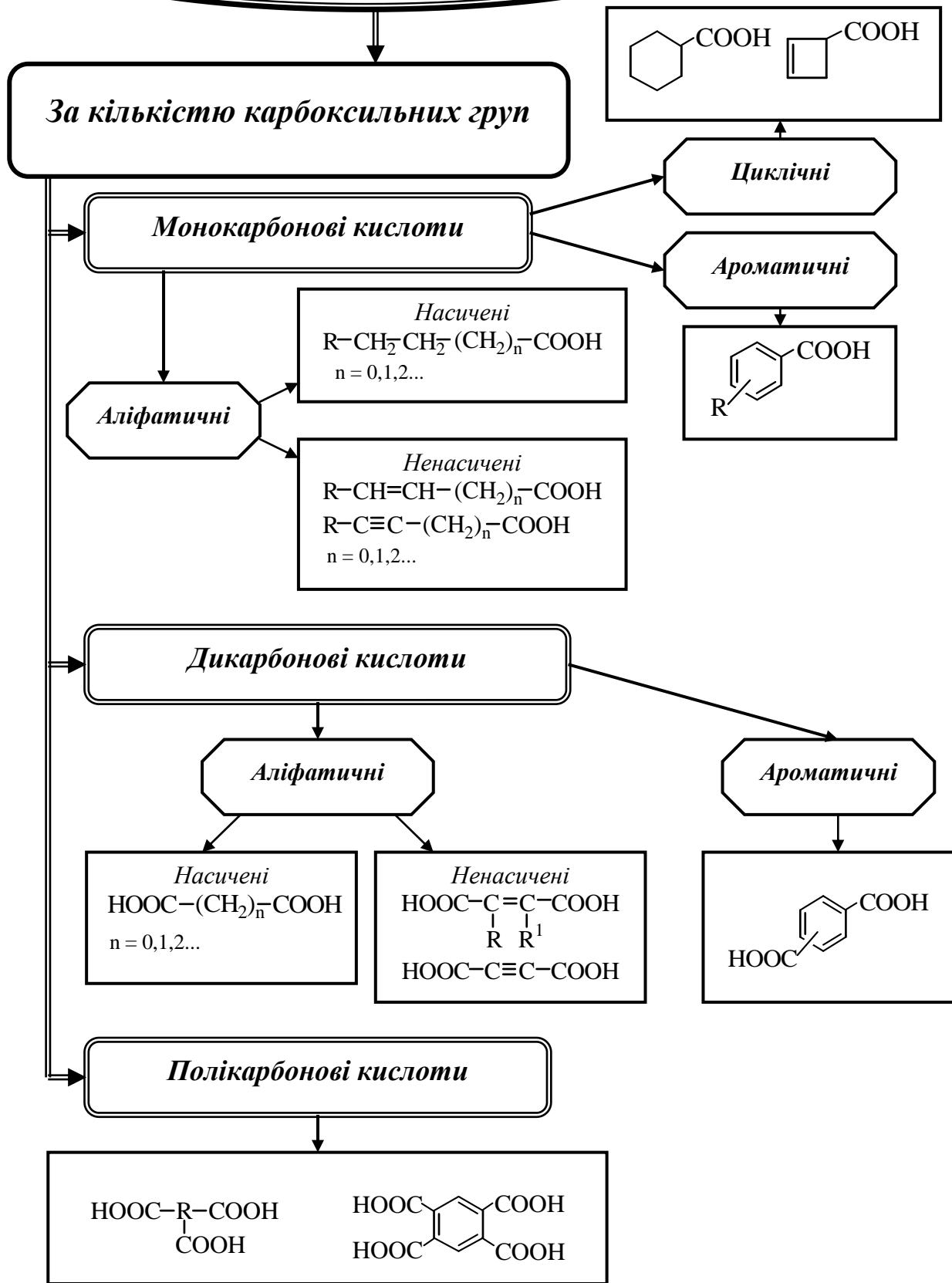


Застосування карбонільних сполук



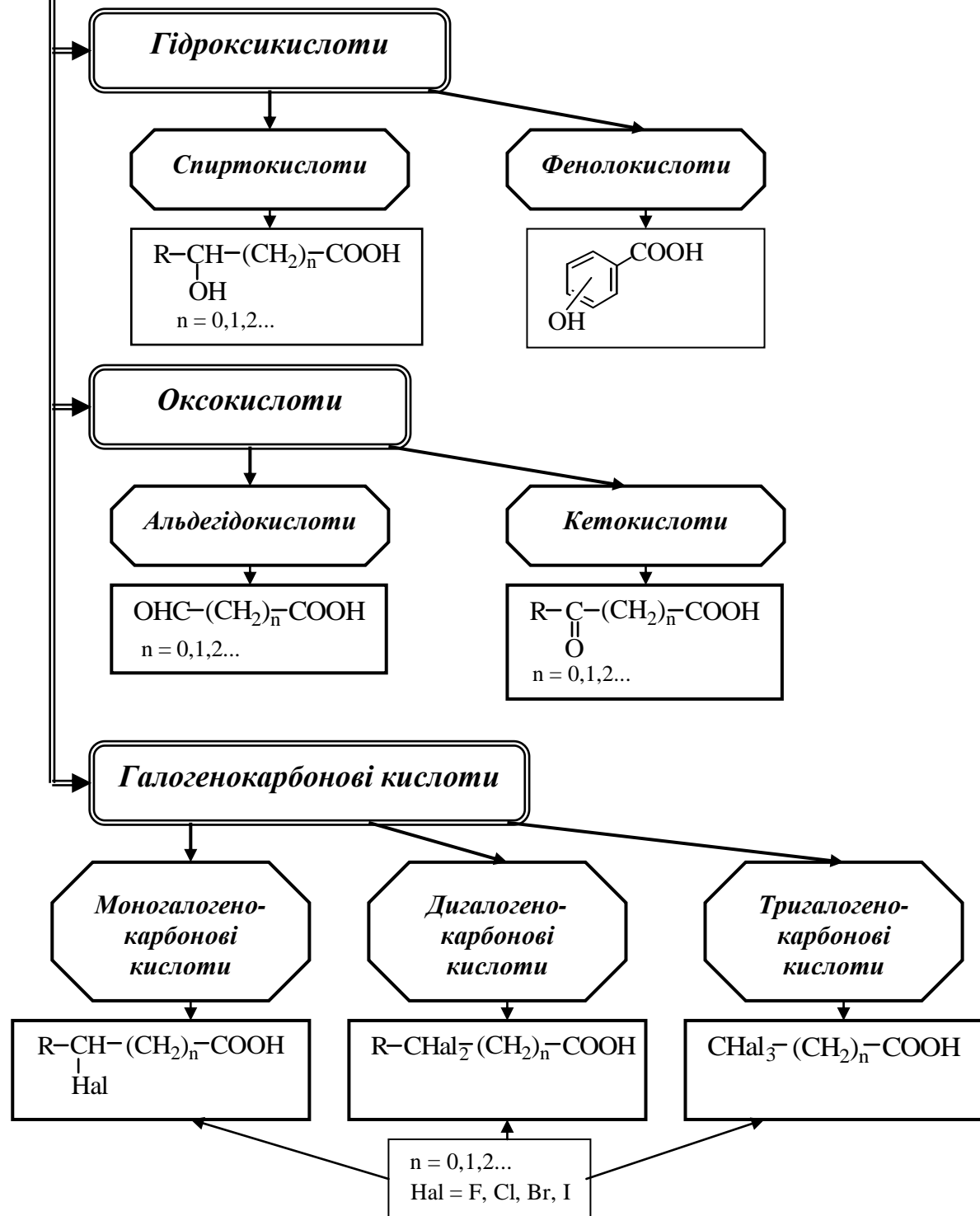


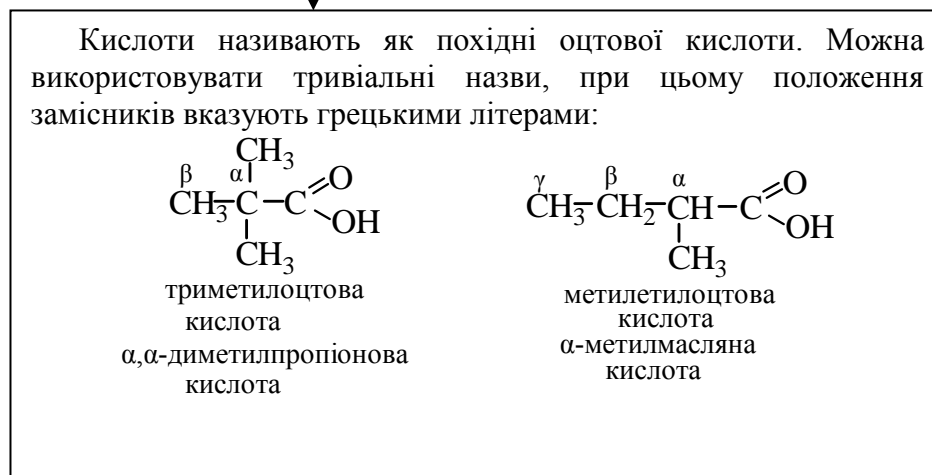
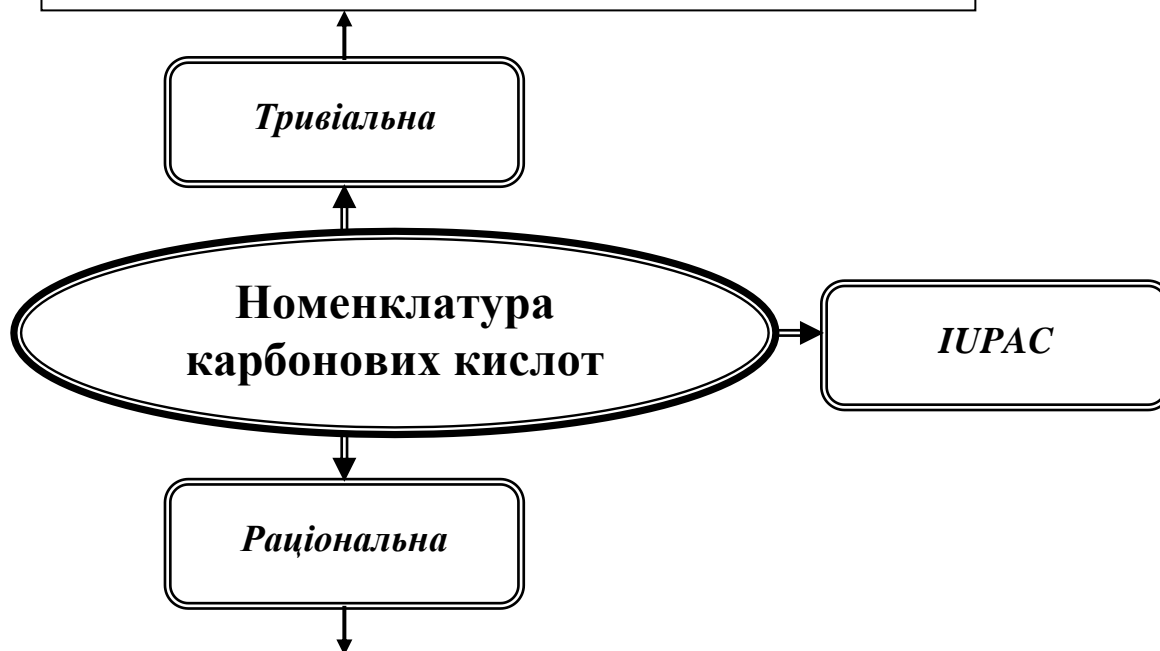
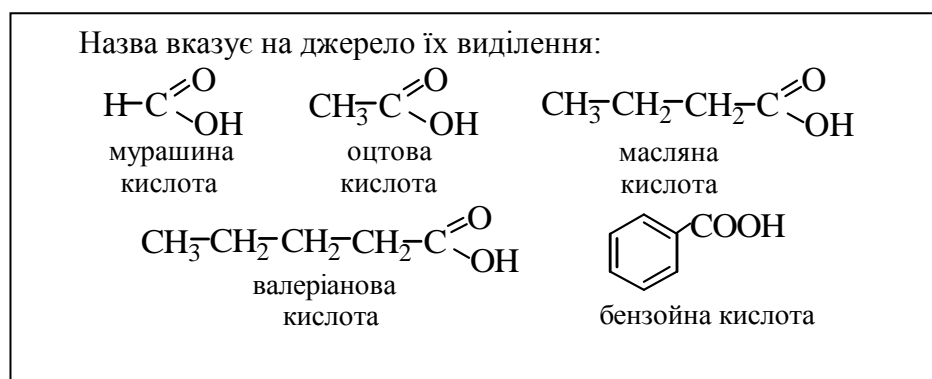
Класифікація карбонових кислот



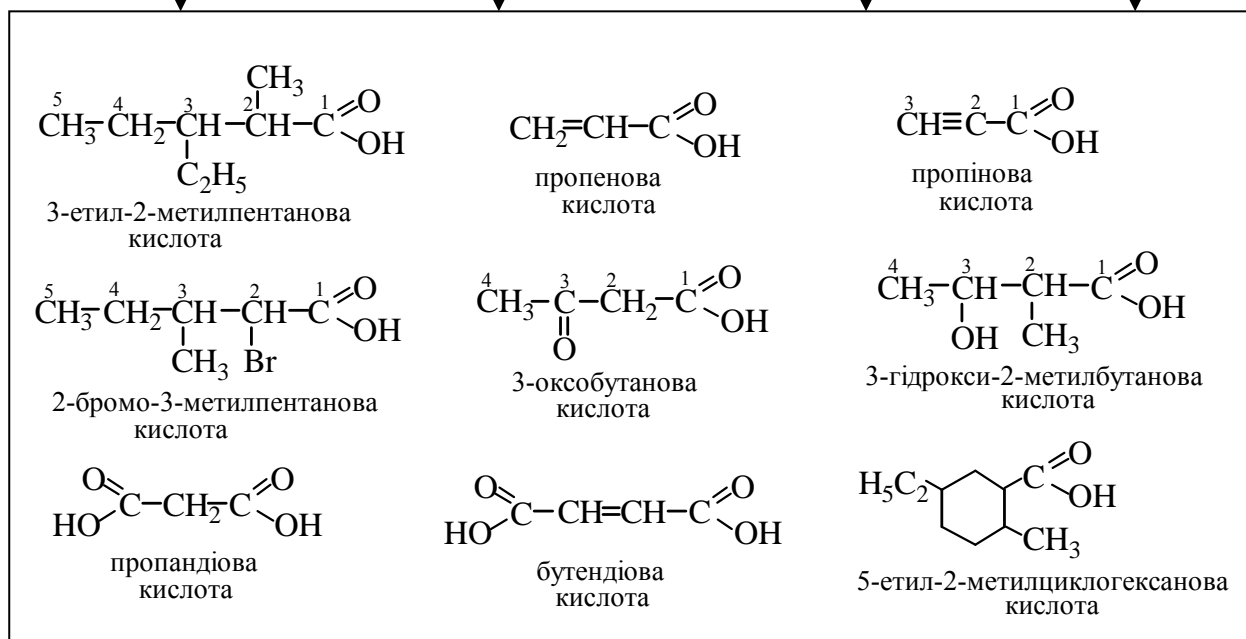
Класифікація карбонових кислот

*За наявністю інших
характеристичних груп*

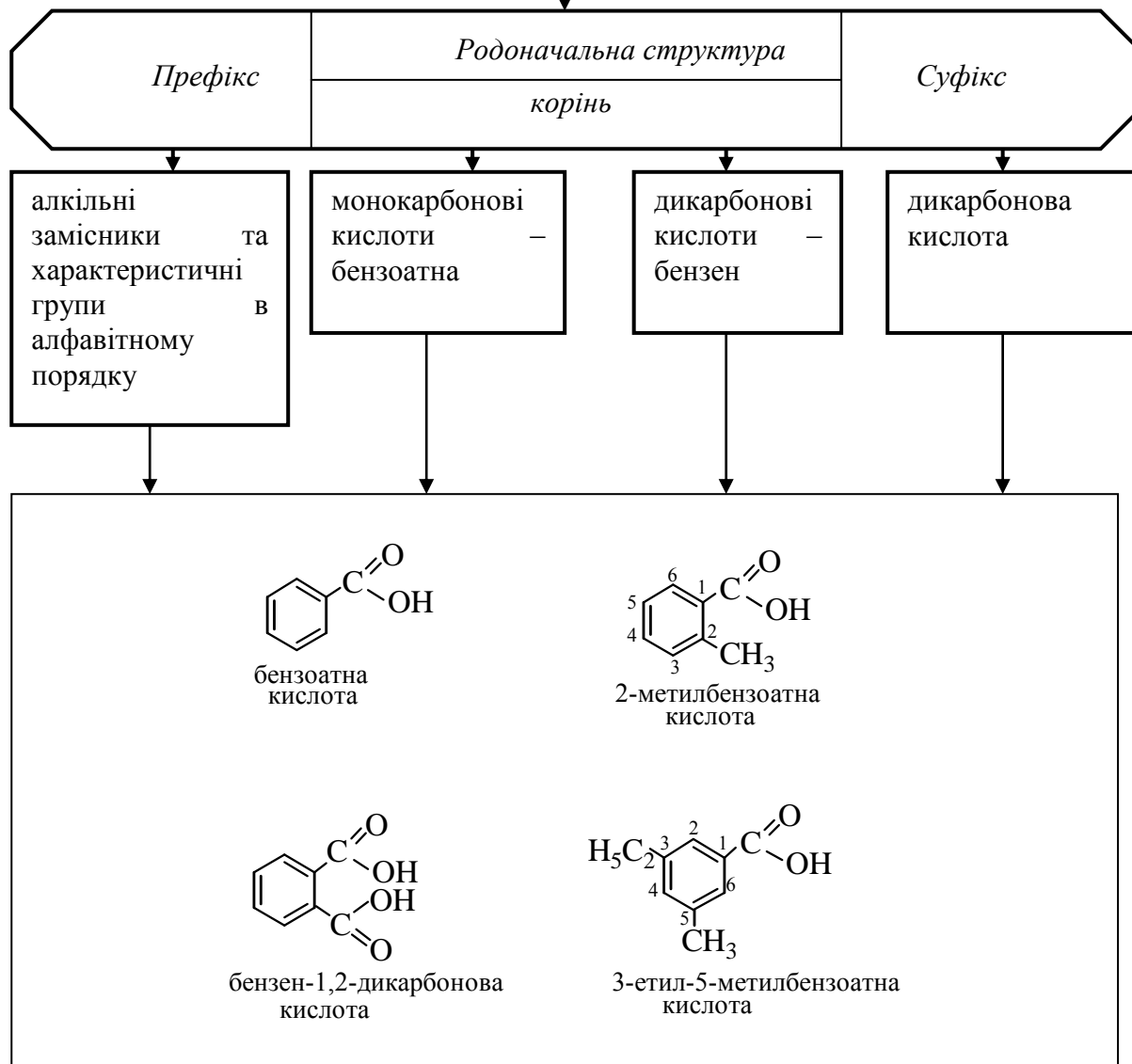




Номенклатура IUPAC аліфатичних карбонових кислот



Номенклатура IUPAC ароматичних карбонових кислот



**Формули та назви одноосновних
аліфатичних насичених
карбонових кислот [36]**

Структурна формула	Систематична назва	Тривіальна назва
H-COOH	метанова кислота	форміатна (мурашина) кислота
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	етанова кислота	ацетатна (оцтова) кислота
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$	пропанова кислота	пропіонатна (пропіонова) кислота
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	бутанова кислота	бутиратна (масляна) кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метилпропанова кислота	ізобутиратна (ізомасляна) кислота
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$	пентанова кислота	валератна (валеріанова) кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-метилбутанова кислота	ізовалератна (ізовалеріанова) кислота
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$	гексанова кислота	енантова кислота
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$	додеканова кислота	лауринова кислота
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$	гексадеканова кислота	пальмітатна (пальмітинова) кислота
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$	октадеканова кислота	стеаратна (стеаринова) кислота

Формули та назви залишків монокарбонових кислот [13]



Ацили кислот (оксоаліли)		
Структурна формула	Систематична назва	Тривіальна назва
$\text{H}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \end{array}$	метаноїл	форміл
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \end{array}$	етаноїл	ацетил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \end{array}$	пропаноїл	пропіоніл
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \end{array}$	бутаноїл	бутирил
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \end{array}$	2-метилпропаноїл	ізобутирил
Ацилоксигрупи (алканоатні, ацилатні групи) кислот		
$\text{H}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O}- \end{array}$	метаноат	форміат
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O}- \end{array}$	етаноат	ацетат
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O}- \end{array}$	пропаноат	пропіонат
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O}- \end{array}$	бутаноат	бутират
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O}- \end{array}$	2-метилпропаноат	ізобутират
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O}- \end{array}$	пентаноат	валерат
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O}- \end{array}$	3-метилбутаноат	ізовалерат

Формули та назви монокарбонівих ненасичених кислот [13]

Структурна формула	Систематична назва	Тривіальна назва
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	пропенова кислота	акрилова кислота
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOH}$	2-метилпропенова кислота	метакрилова кислота
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{COOH} \end{array}$	<i>цис</i> -бут-2-єнова кислота	ізокротонова кислота
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$	<i>транс</i> -бут-2-єнова кислота	кротонова кислота
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	бут-3-єнова кислота	вінілоцтова кислота
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	гекса-2,4-дієнова кислота	сорбінова кислота
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	<i>цис</i> -октадец-9-єнова кислота	олеїнова кислота
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	<i>транс</i> -октадец-9-єнова кислота	єлаїдинова кислота
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}}{\text{CH}_2}$	<i>цис-цис-цис</i> -октадека-9,12,15-триєнова кислота	α -ліноленова кислота
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	<i>цис-цис-цис-цис</i> -ейкоза-5,8,11,14-тетраєнова кислота	арахідонова кислота
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	пропінова кислота	пропіолова (пропаргілова) кислота
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	бут-2-їнова кислота	тетролова кислота
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	октадец-9-їнова кислота	стеаролова кислота

**Формули та назви дикарбонових
насичених та ненасичених кислот
[13, 36]**

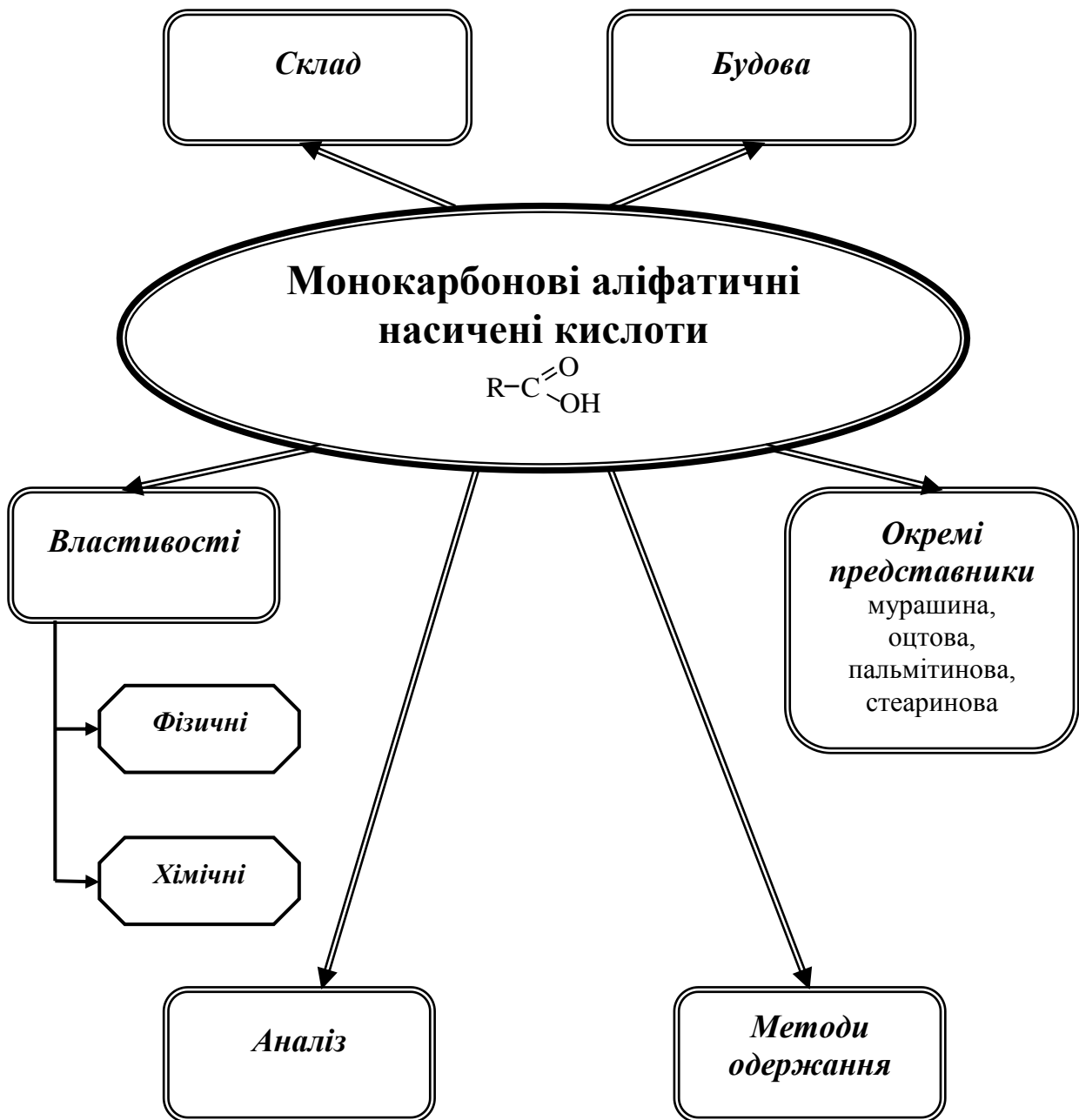


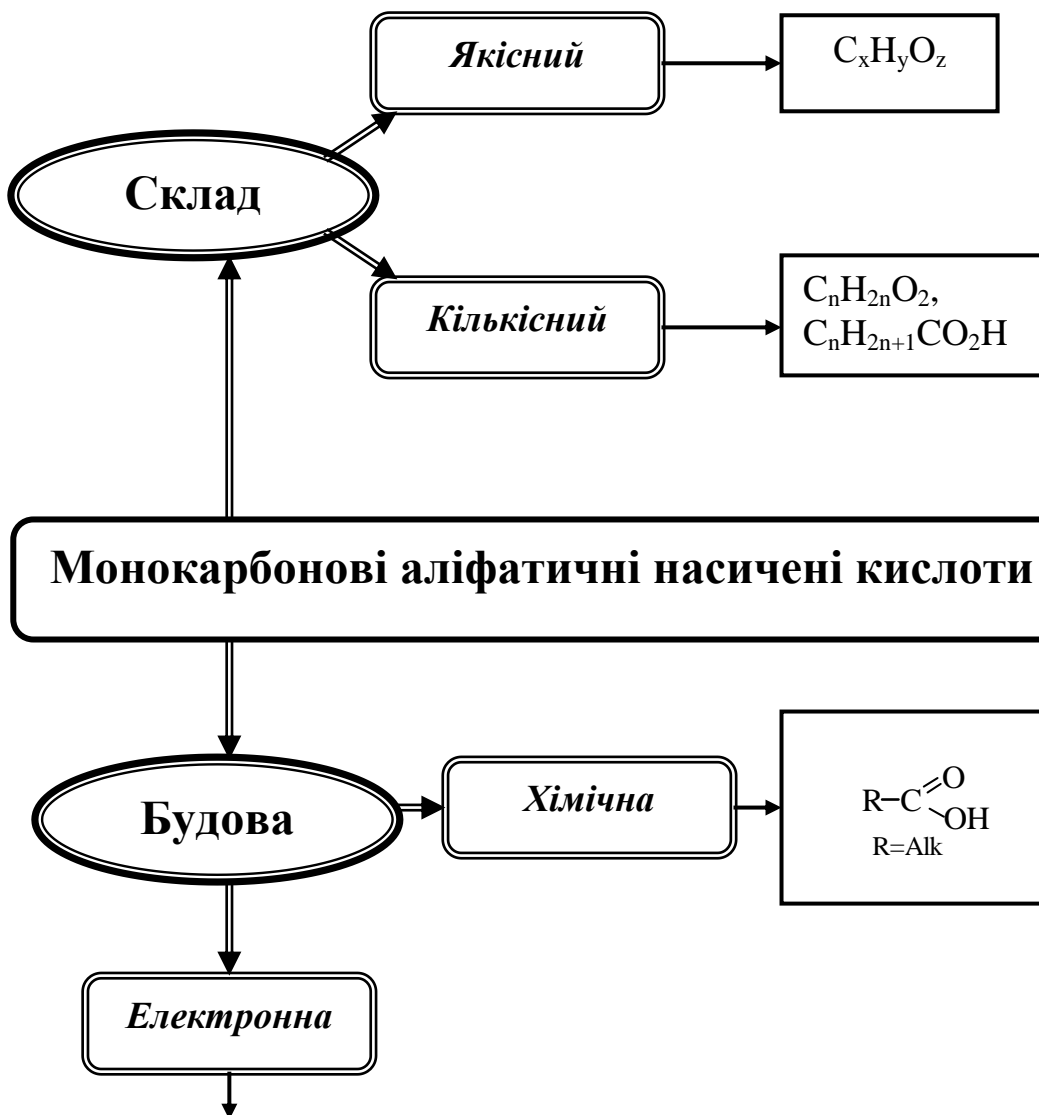
Структурна формула	Систематична назва	Тривіальна назва
HOOC–COOH	етандіова кислота	щавлева (оксалатна) кислота
HOOC–CH ₂ –COOH	пропандіова кислота	малонова кислота
HOOC–(CH ₂) ₂ –COOH	бутандіова кислота	бурштинова кислота
HOOC–(CH ₂) ₃ –COOH	пентандіова кислота	глутарова кислота
HOOC–(CH ₂) ₄ –COOH	гександіова кислота	адипінова кислота
HOOC–(CH ₂) ₆ –COOH	октандіова кислота	коркова кислота
HOOC–(CH ₂) ₈ –COOH	декандіова кислота	себацинова кислота
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{HOOC} \quad \text{COOH} \end{array}$	<i>цис</i> -бутендіова кислота	малеїнова кислота
$\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$	<i>транс</i> -бутендіова кислота	фумарова кислота
HOOC–C≡C–COOH	бутиндіова кислота	ацетилендикарбонова кислота

Формули та назви ароматичних карбонових кислот [13, 36]

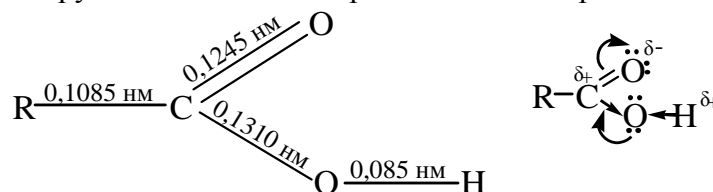


Структурна формула	Систематична назва	Тривіальна назва
COOH 	бензоатна кислота	бензойна кислота
COOH  CH_3	4-метилбензоатна кислота	<i>n</i> -толуїлова кислота
COOH  COOH	бензен-1,2-дикарбонова кислота	фталатна, фталева кислота
COOH  COOH	бензен-1,3-дикарбонова кислота	ізофталатна, ізофталева кислота
COOH  COOH	бензен-1,4-дикарбонова кислота	терефталатна, терефталева кислота
CH_2COOH 	фенілетанова кислота	фенілоцтова кислота
$\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 	3-фенілпропенова кислота	корична кислота



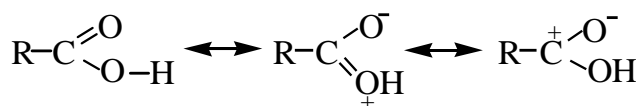


Карбоксильна група складається з карбонільної та гідроксильної груп:



Неподілена пара електронів атома кисню гідроксильної групи взаємодіє з π -електронами карбонільної групи та виявляє $+M$ -ефект. Це збільшує полярність зв'язку O–H, але, в той же час, у порівнянні з карбонільними сполуками в деякому ступені зменшує позитивний заряд на атомі карбону. Одночасно діє електроноакцепторний $-I$ -ефект атомів кисню. У карбоксильній групі є сильно поляризовані позитивно заряджені атоми гідрогену та карбону, які є електрофільними центрами, і неподілені електронні пари двох атомів кисню, які, в свою чергу, є нуклеофільними центрами.

Електронну будову карбоксильної групи можна описати набором резонансних структур:



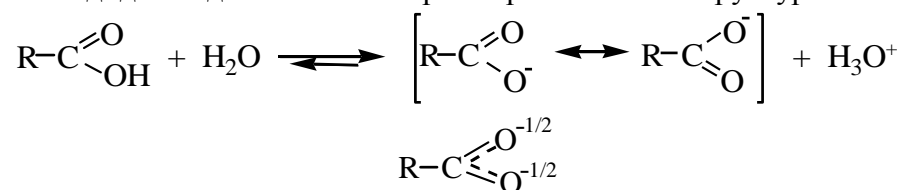




Хімічні властивості монокарбонових аліфатичних насичених кислот

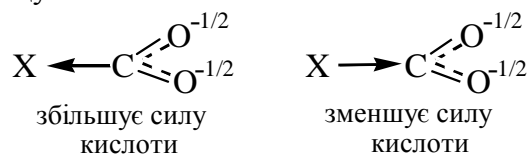
Кислотні властивості

Карбонові кислоти дисоціюють у водних розчинах. Положення рівноваги визначається тим, що карбоксилат-іон можна записати у вигляді двох однакових за енергією резонансних структур:



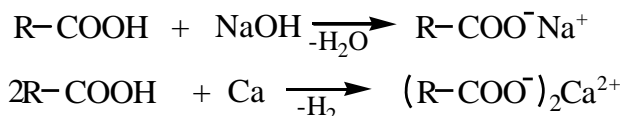
Карбонові кислоти більш сильні кислоти, ніж спирти.

Замісники з *+I*-ефектом знижують кислотність. Замісники з *-I*-ефектом підвищують кислотність:

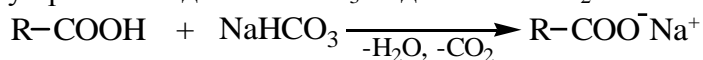


Утворення солей

Монокарбонові кислоти реагують з основами, а також з активними металами та деякими основними оксидами, утворюючи солі:



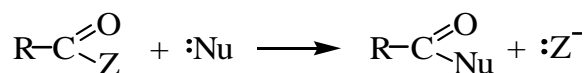
Монокарбонові кислоти – слабкі кислоти, вони слабші за мінеральні кислоти, але більш сильні, ніж карбонатна кислота, тому при взаємодії з NaHCO_3 виділяється CO_2 :



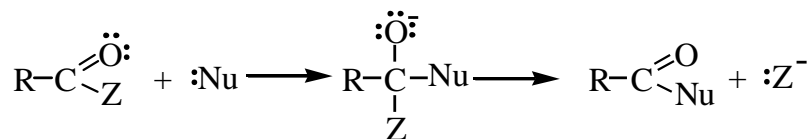
Хімічні властивості монокарбонових аліфатичних насичених кислот

Реакції нуклеофільного заміщення (приєднання-відщеплення)

Карбонові кислоти та їх похідні вступають в реакції нуклеофільного заміщення, в яких група Z = -OH, -Cl, -OOCR, -NH₂, -OR¹ заміщується на інші нуклеофільні групи:



Загальний механізм:



Нуклеофільне заміщення в ацильній групі відбувається у дві стадії з проміжним утворенням аніона. Швидкість першої стадії визначається факторами, які сприяють відтягуванню електронів і які стабілізують негативний заряд. Цьому заважає наявність об'ємних груп, які створюють просторові перешкоди

Реакції карбонових кислот та їх похідних мають ту особливість, що в цих випадках ніколи не вдається виділити первинний продукт приєднання до карбоксильної групи. Завжди відбувається стадія конденсації, в результаті якої утворюються похідні карбонової кислоти

Легкість другої стадії залежить від активності групи :Z^- , що відщеплюється, зокрема її основності: чим слабша кислота, тим легше відщеплюється ця група

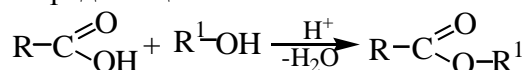
Хімічні властивості монокарбонових аліфатичних насичених кислот

*Реакції нуклеофільного заміщення
(приєднання-відщеплення)*

Реакція естерифікації

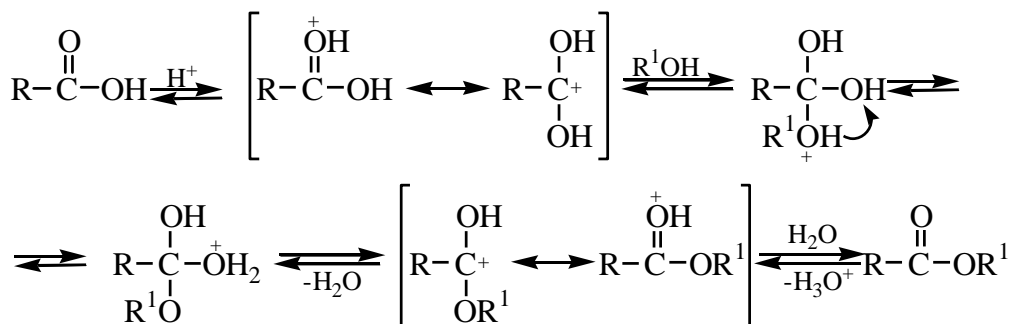
Реагент: R-OH.

Умови: нагрівання, кисле середовище.



Через незначну активність карбоксильної групи карбонові кислоти, як правило, реагують зі спиртами повільно. Естерифікацію можна прискорити, використовуючи кислоти.

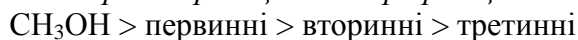
Механізм



Швидкість естерифікації карбонових кислот підвищується зі збільшенням позитивного заряду на карбонільному атомі карбону. Тому мурашина, щавлева, піровиноградна та інші кислоти досить швидко реагують і без каталізатора.

На естерифікацію впливають просторові фактори. Зі збільшенням об'ємів алкільних замісників, які зв'язані з карбоксильною групою, і збільшенням об'єму замісників у спирті, швидкість естерифікації знижується. Тому заміщені в α -положенні аліфатичні або заміщенні в *орто*-положенні ароматичні кислоти естерифікуються повільно та з низькими виходами. Труднощі при естерифікації виникають і при переході від первинних спиртів до третинних.

Реакційна здатність спиртів в реакціях естерифікації:



Реакційна здатність карбонових кислот в реакціях естерифікації:



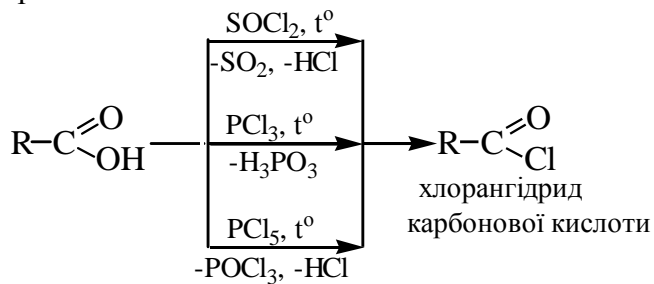
Лужний каталіз реакції неможливий, так як утворюється nereакційноздатний карбоксилат-іон

Хімічні властивості монокарбонових аліфатичних насичених кислот

Реакції нуклеофільного заміщення (приєднання-відщеплення)

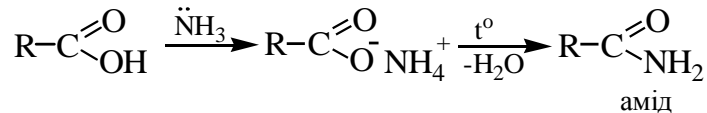
Взаємодія з хлорангідритами неорганічних кислот

Реагент: SOCl₂; PCl₃; PCl₅; PBr₃; P + I₂.
Умови: нагрівання.



Перетворення в амід

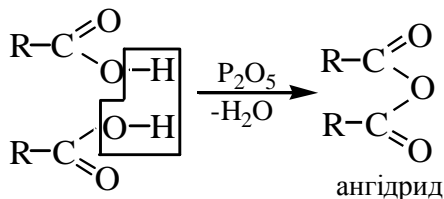
Реагент: NH₃.
Умови: нагрівання.



Хімічні властивості монокарбонових аліфатичних насичених кислот

Дегідратація кислот

Реагент: P_2O_5 .



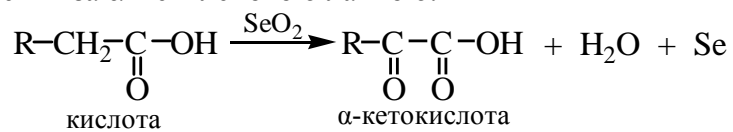
Ангідрид мурашиної кислоти не існує

Реакції відновлення-окиснення

Реакції окиснення

Реагент: SeO_2 .

Окиснення за α -метиленовою ланкою:

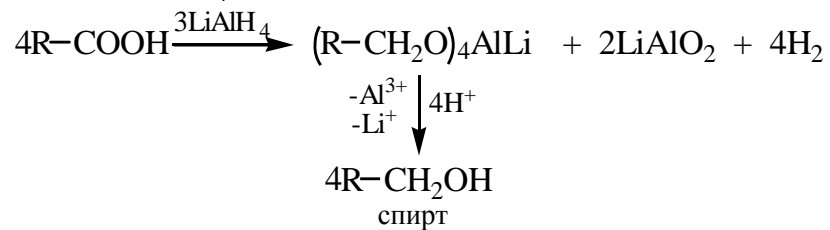


Хімічні властивості монокарбонових аліфатичних насичених кислот

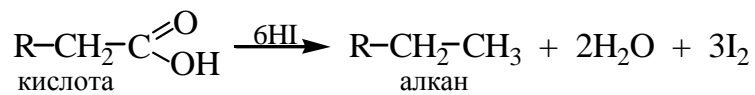
Реакції відновлення-окиснення

Реакції відновлення

Реагент: LiAlH_4 .

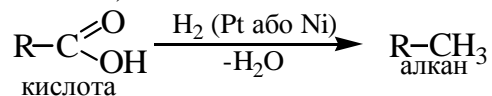


Реагент: HI .



Реагент: H_2 .

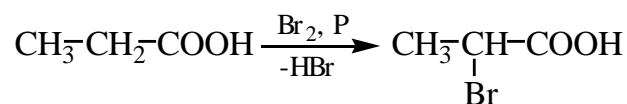
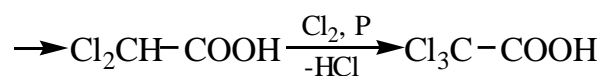
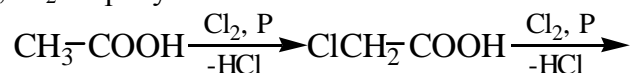
Умови: кат (Pt або Ni).



Хімічні властивості монокарбонових аліфатичних насичених кислот

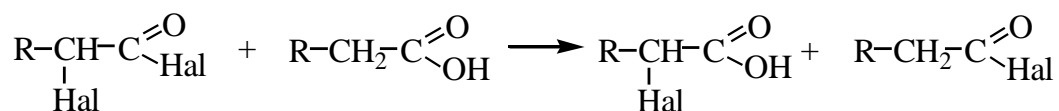
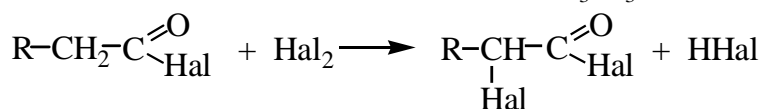
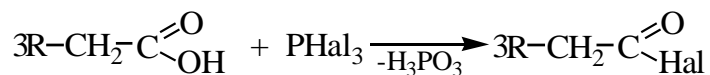
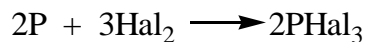
Галогенування за Гелем-Фольгардом-Зелінським

Реагент: Cl₂; Br₂ в присутності P.



α-Атом гідрогену заміщується на галоген

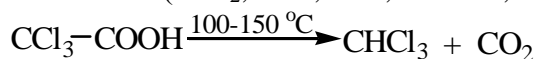
Механізм



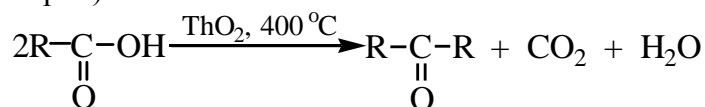
Хімічні властивості монокарбонових аліфатичних насичених кислот

Декарбоксилювання

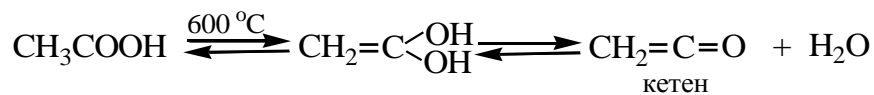
Кислоти стійкі при нагрівання до 250-290 °С. Термічна стійкість зменшується при наявності в α-положенні акцепторних замісників (-NO₂, -Hal, -CN, -COOH, >C=O):



Умови: нагрівання (380-400 °С), kat (оксиди мангану, цирконію або торію).



Умови: нагрівання (вище 600-700 °С).





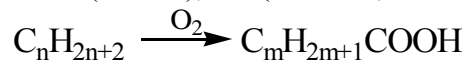
Одержання монокарбонових аліфатичних насичених кислот

Окиснення

Окиснення алканів

Реагент: O₂.

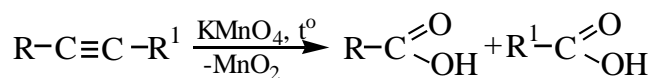
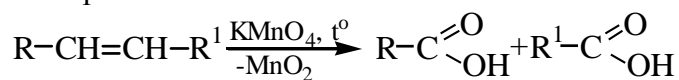
Умови: нагрівання (100 °С), kat (солі Mn).



Окиснення алкенів та алкінів

Реагент: KMnO₄.

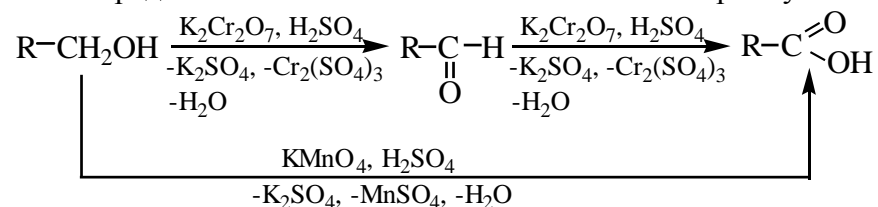
Умови: нагрівання.



Окиснення спиртів

Реагент: K₂Cr₂O₇+H₂SO₄; KMnO₄.

Первинні спирти окиснюються через стадію альдегіду або безпосередньо в кислоти з тим же числом атомів карбону:

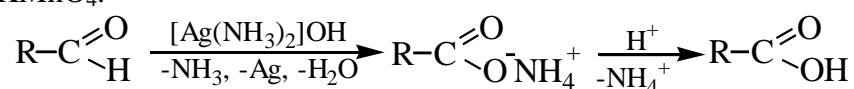


Одержання монокарбонових аліфатичних насичених кислот

Окиснення

Окиснення альдегідів

Реагент: реактив Толленса; реактив Фелінга; $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$; $KMnO_4$.

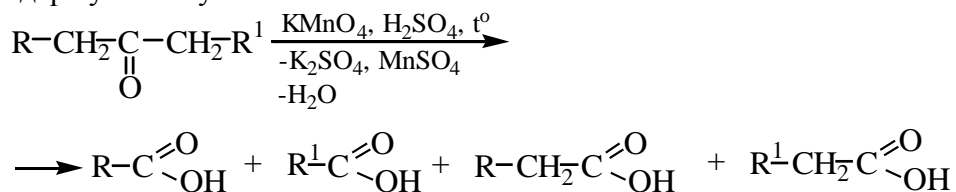


Окиснення кетонів

Реагент: $KMnO_4$.

Умови: нагрівання.

Одержується суміш кислот:

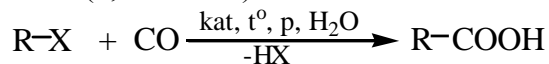


Карбонілювання

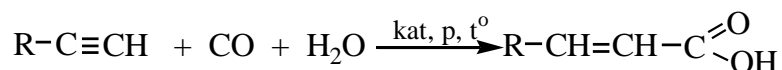
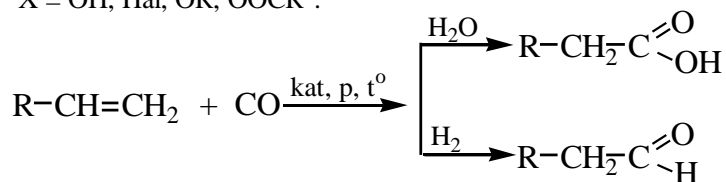
Вихідні речовини: спирти; гідроген галогеніди; етери та естери; алкени; алкіни.

Реагент: CO.

Умови: нагрівання (100-200 °C), kat (нікол, кобальт або родій карбоніли), підвищений тиск (0,1-20 мПа).



$X = OH, Hal, OR, OOCR^1$.



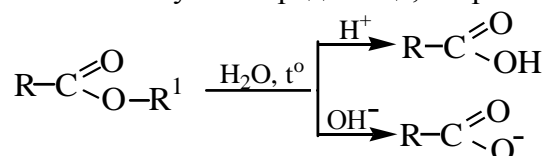
Одержання монокарбонових аліфатичних насичених кислот

Гідроліз похідних карбонових кислот

Гідроліз естерів

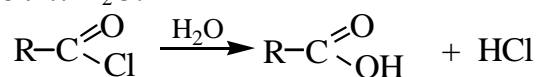
Реагент: H₂O.

Умови: кисле або лужне середовище, нагрівання.



Гідроліз хлороангідридів

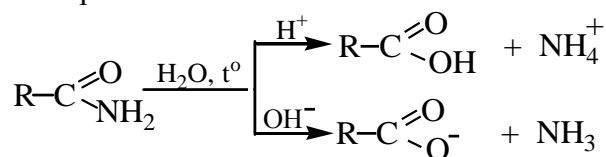
Реагент: H₂O.



Гідроліз амідів

Реагент: H₂O.

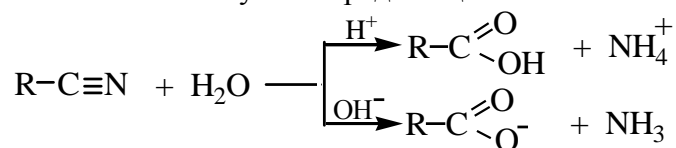
Умови: нагрівання



Гідроліз нітрилів

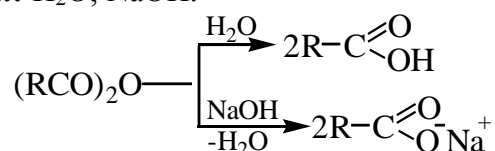
Реагент: H₂O.

Умови: кисле або лужне середовище.



Гідроліз ангідридів

Реагент: H₂O; NaOH.

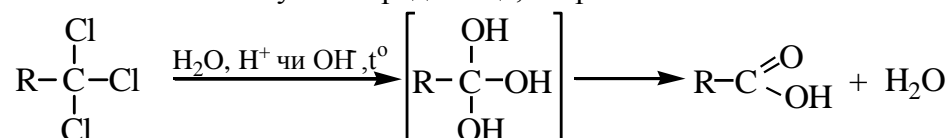


Одержання монокарбонових аліфатичних насичених кислот

Гідроліз галогенопохідних вуглеводнів

Реагент: H₂O.

Умови: кисле або лужне середовище, нагрівання.

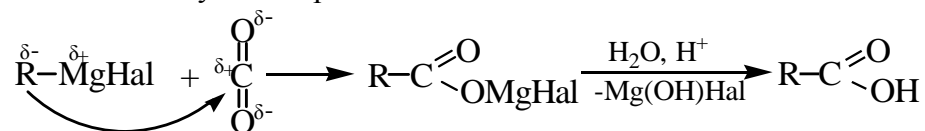


Карбоксилювання реактива Грін'єра

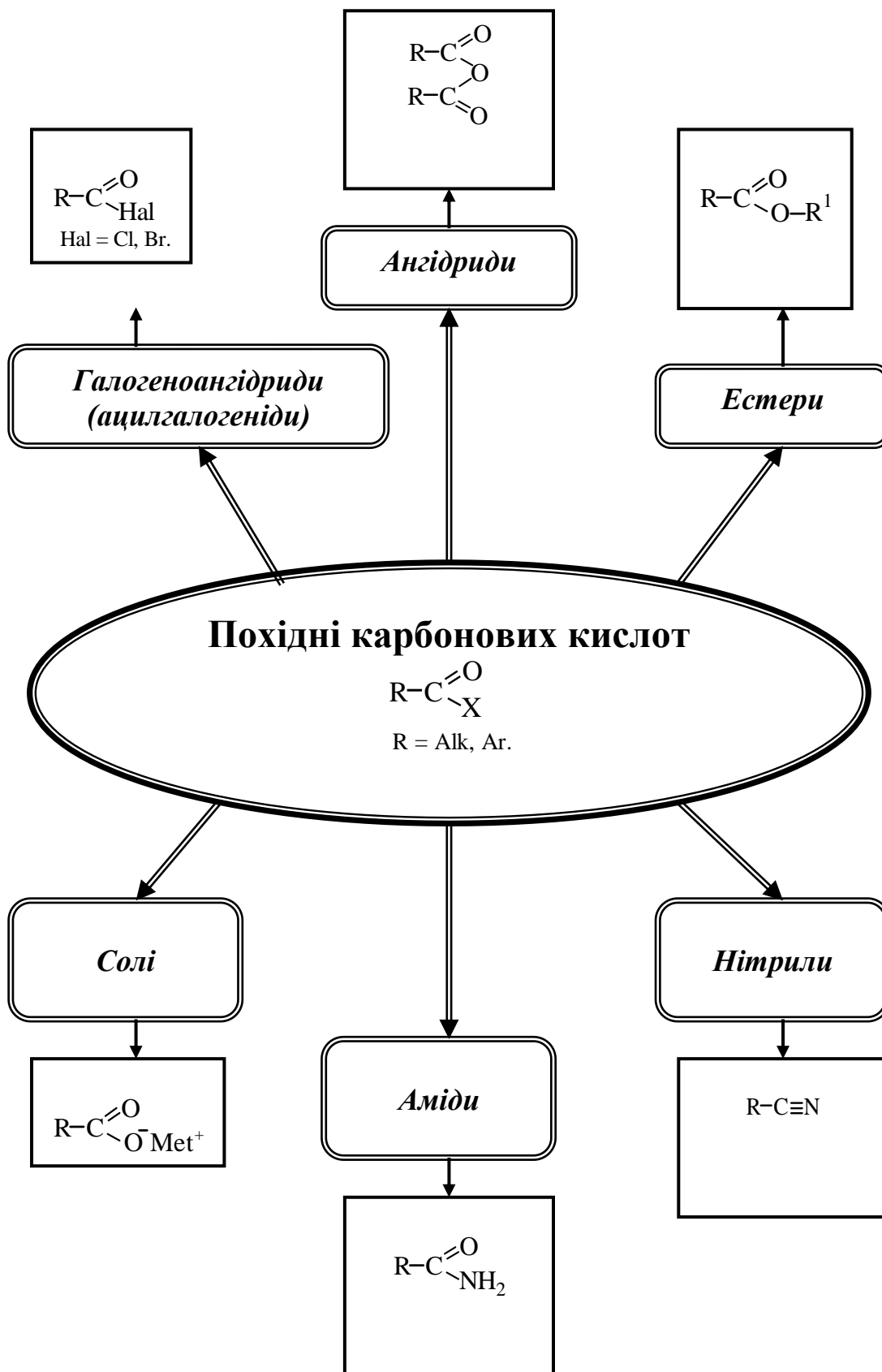
Реагент: 1. CO₂, RMgHal.

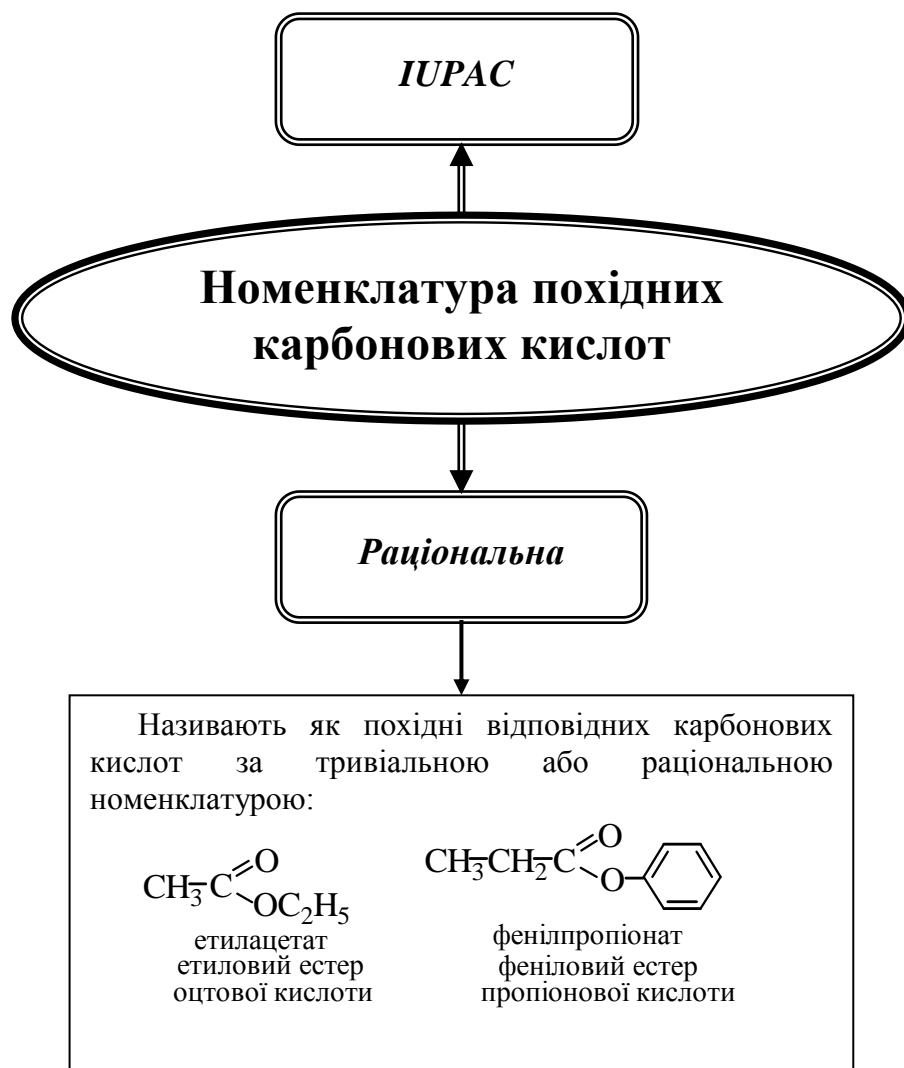
2. H₂O (H⁺).

Умови: 1. Сухий етер.

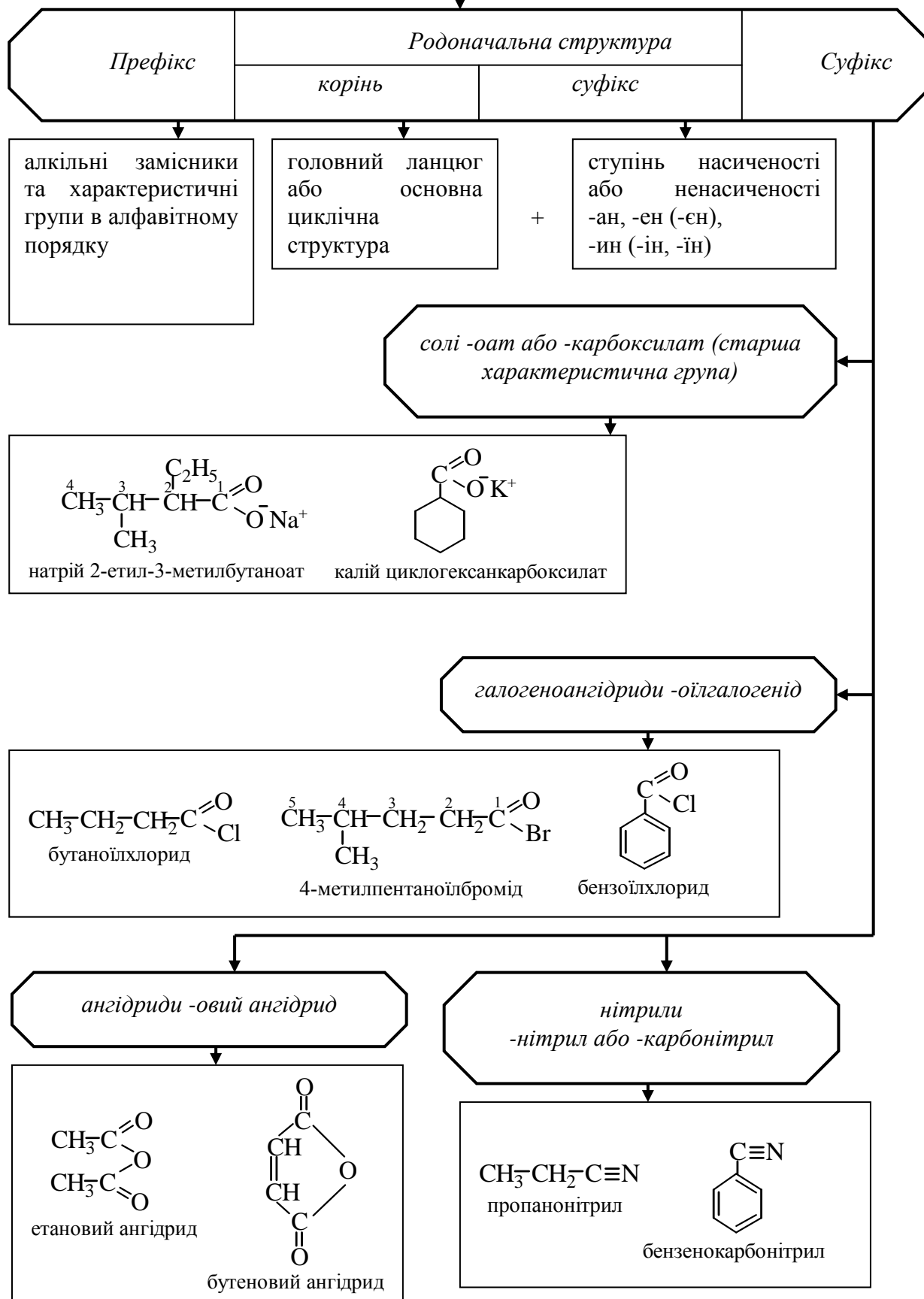




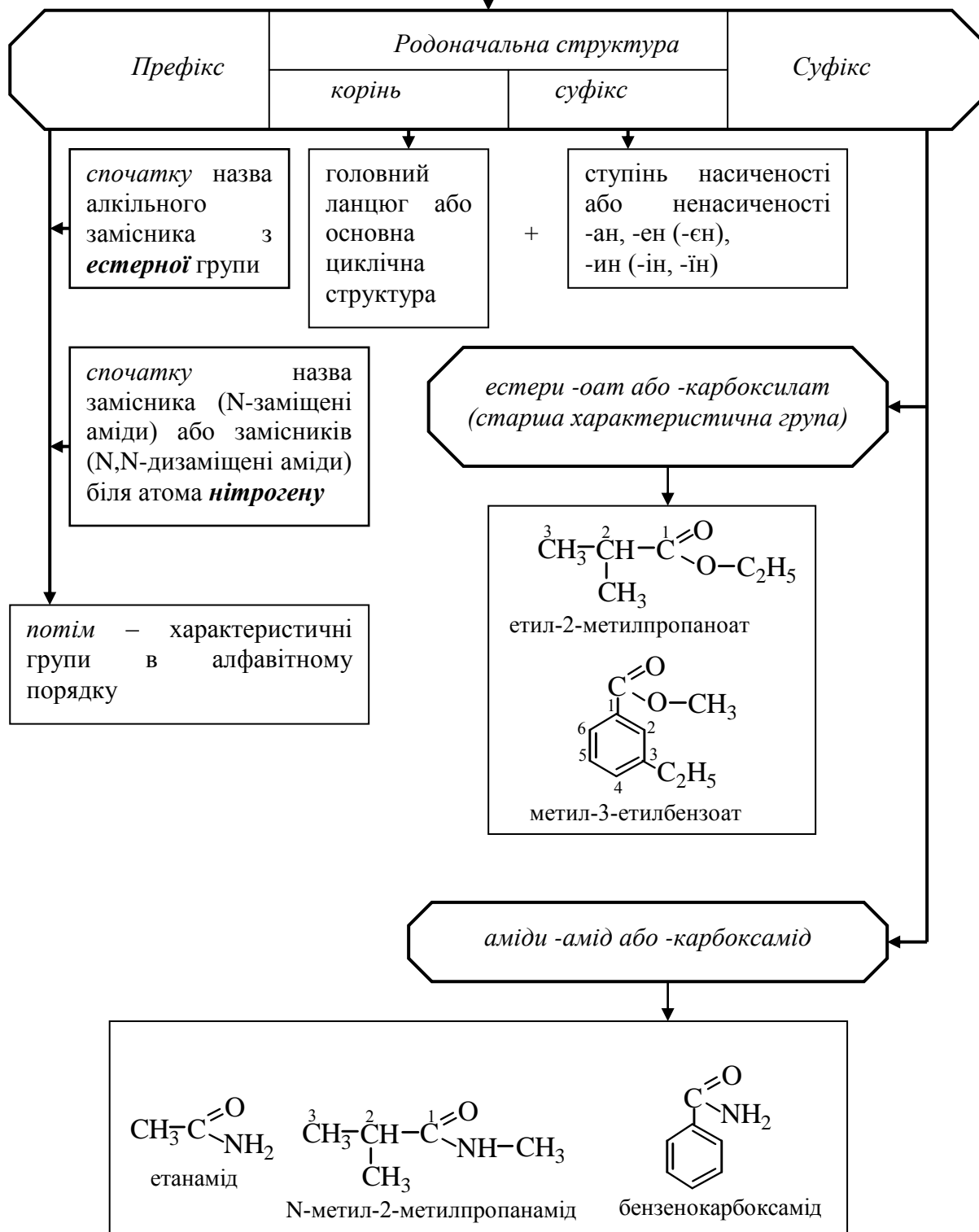




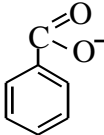
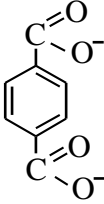
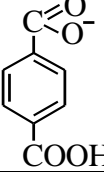
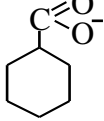
Номенклатура IUPAC похідних карбонових кислот (солі, галогеноангідриди, ангідриди, нітрили)



Номенклатура IUPAC похідних карбонових кислот (аміди, естери)



Формули та назви аніонів карбонових кислот [36]

Структурна формула	Систематична назва	Традиційна назва
1	2	3
$\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \text{O}^- \end{matrix}$	метаноат	форміат
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \text{O}^- \end{matrix}$	етаноат	ацетат
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \text{O}^- \end{matrix}$	пропаноат	пропіонат
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \text{O}^- \end{matrix}$	бутаноат	бутират
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \text{O}^- \end{matrix}$	2-метилпропаноат	ізобутират
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \text{O}^- \end{matrix}$	пентаноат	валерат
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \text{O}^- \end{matrix}$	3-метилбутаноат	ізовалерат
$\begin{matrix} \text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{matrix}$	етандіоат	оксалат
$\begin{matrix} \text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{O}^- \end{matrix}$	гідрогенетандіоат	гідрогеноксалат
	бензоат	бензоат
	бензен-1,4-дикарбоксилат	терефталат
	гідрогенбензен-1,4-карбоксилат	гідрогентерефталат
	циклогенсанкарбоксилат	гексагідрогенбензоат

Формули та назви естерів карбонових кислот [36]

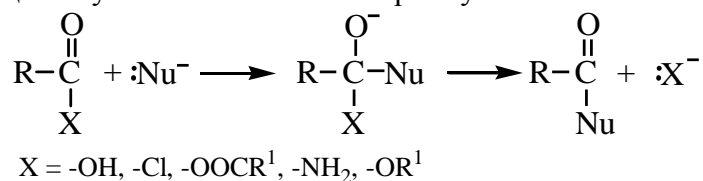
Структурна формула	Систематична назва	Традиційна назва
$\text{H}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	етилметаноат	етилформиат
$\text{CH}_3-\text{COOC}_2\text{H}_5$	етилетаноат	етилацетат
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	етилпропаноат	етилпропіонат
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	етилбутаноат	етилбутират
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	етил-2-метилпропаноат	етилізобутират
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOC}_2\text{H}_5$	етилпентаноат	етилвалерат
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	етил-3-метилбутаноат	етилізовалерат
$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	діетилпропандіоат	діетилмалонат
$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	етилбензоат	етилбензоат
$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	діетилбензен- 1,4-дикарбоксилат	діетилтерефталат

Фізичні властивості похідних карбонових кислот

	Галогеноангідриди	Ангідриди	Естери	Солі	Аміди	Нітрили
Агрегатний стан	Рідини або кристалічні речовини	Рідини або кристалічні речовини	Рідини або кристалічні речовини	Кристалічні нелегкі речовини	Безбарвні кристалічні речовини	Безбарвні рідини або кристалічні речовини
Запах	Різкий подразнюючий запах, який частково зумовлений гідролізом і утворенням HNaI	Нижчі - різкий	Легкі етери приємний	Відсутній	Неприємний запах, який зникає після очищення речовини	Нижчі неприємний
Розчинність	Нижчі представники похідних розчинні у воді: межа розчинності знаходиться між $\text{C}_3\text{-C}_5$ – похідними			Амонійні солі та солі лужних металів розчинні у воді	Межа розчинності між $\text{C}_5\text{-C}_6$ похідними	Розчинні у воді
$T_{\text{пл./кип.}}$		$T_{\text{кип.}}$ близькі до $T_{\text{кип.}}$ альдегідів і кетонів		Високі	Високі, що пояснюється утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків	Ацетонітрил $T_{\text{кип.}} = 82\text{ }^\circ\text{C}$

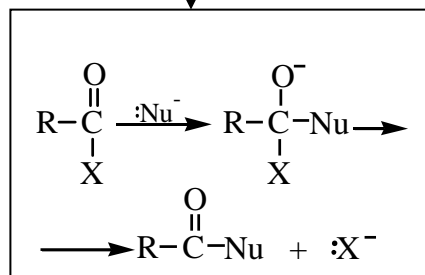
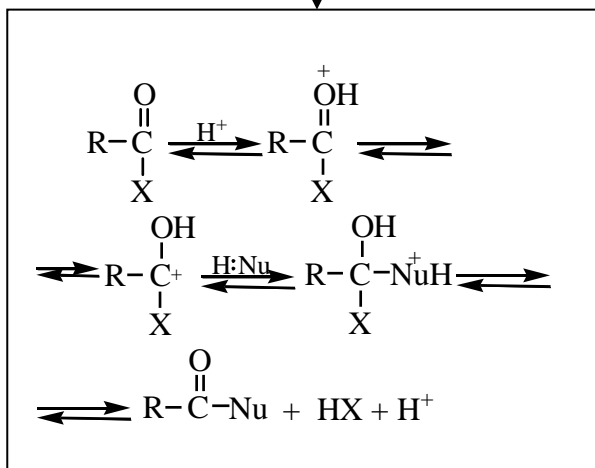
Загальний механізм нуклеофільного заміщення в ацильній групі

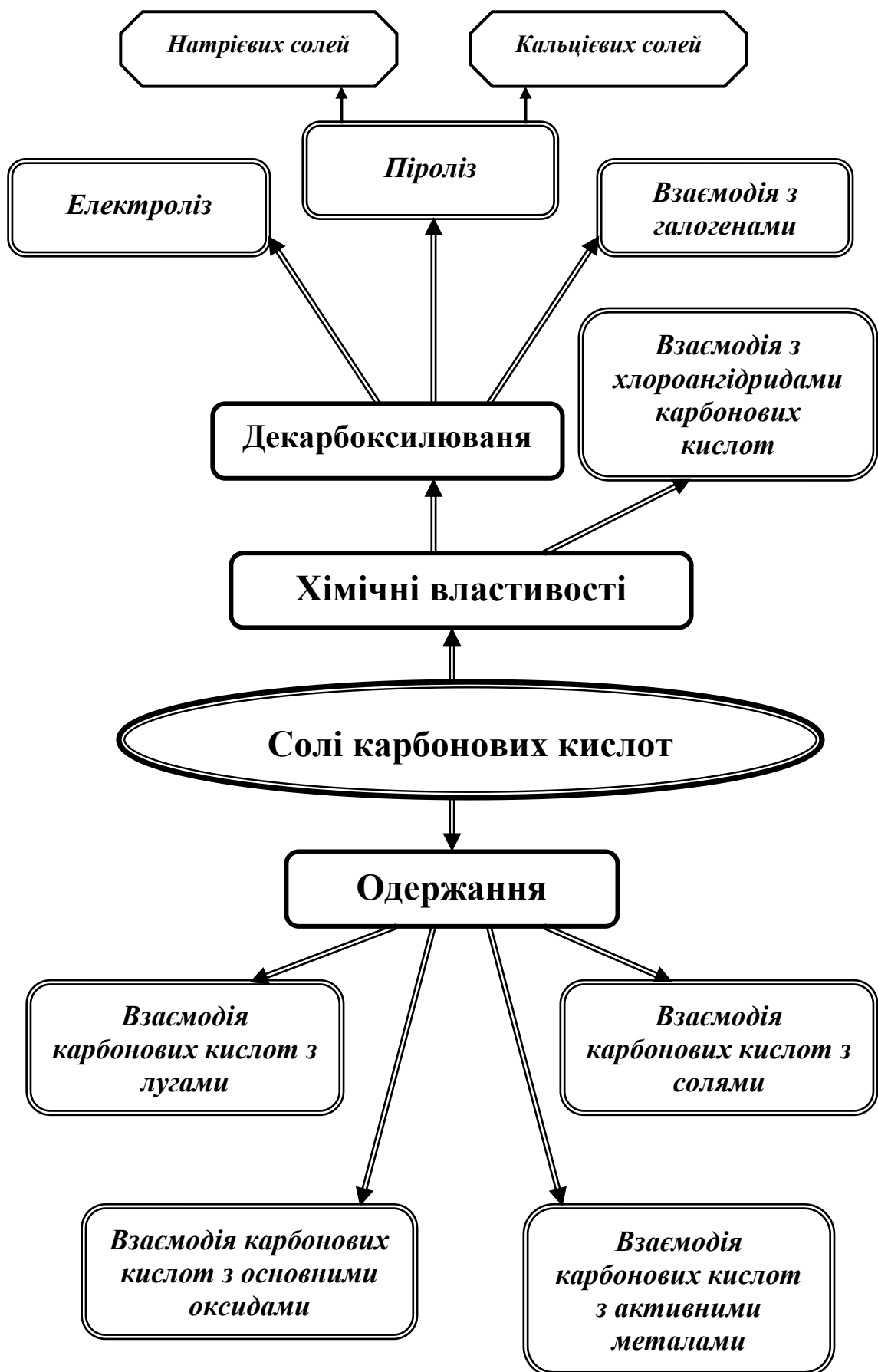
Ацильні сполуки вступають до реакцій нуклеофільного заміщення, в яких група X заміщується на інші основні групи. Заміщення відбувається легше, ніж нуклеофільне заміщення у насиченого атома карбону:



*Кислотний
каталіз*

Основний каталіз





Хімічні властивості солей карбонових кислот

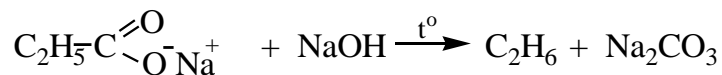
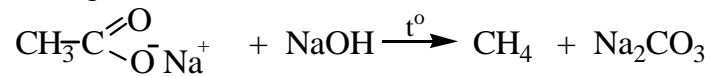
Декарбоксілювання

Піроліз

Піроліз солей лужних металів (метод Дюма)

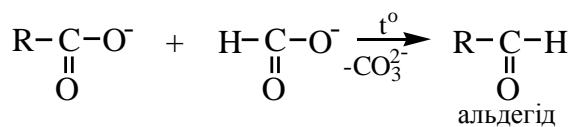
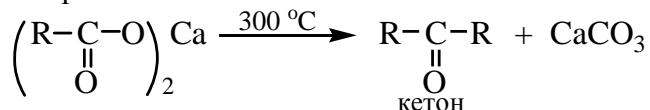
Реагент: натронне вапно (NaOH+CaO).

Умови: нагрівання.



Піроліз кальцієвих солей (метод Піріа)

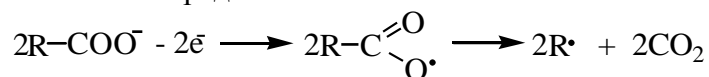
Умови: нагрівання.



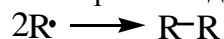
Електрохімічне декарбоксілювання (реакція А. Кольбе)

Умови: електричний струм.

Аніон карбонової кислоти на аноді віддає електрон, утворюючи вільний радикал, який розкладається на CO₂ і вільний алкільний радикал:



Алкільні радикали на поверхні аноду димеризуються:

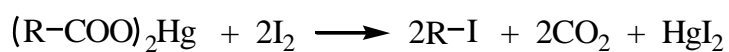
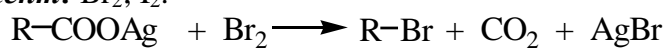


Хімічні властивості солей карбонових кислот

Декарбоксилювання

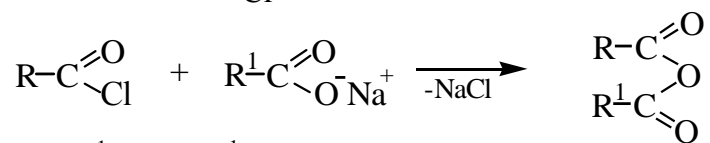
Взаємодія солей з галогенами

Реагент: Br₂; I₂.



Взаємодія з хлорангідрідами карбонових кислот

Реагент: $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{-Cl} \end{array}$

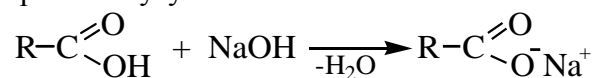


R = R¹ або R ≠ R¹

Одержання солей карбонових кислот

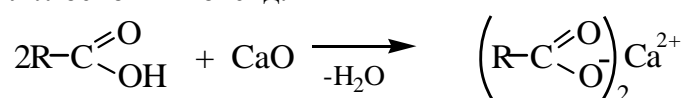
Взаємодія карбонових кислот з лугами

Реагент: розчин лугу.



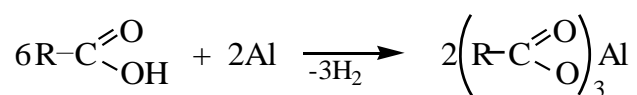
Взаємодія карбонових кислот з основними оксидами

Реагент: основний оксид.

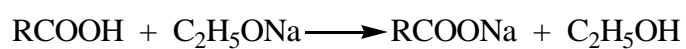
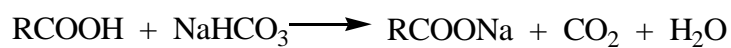


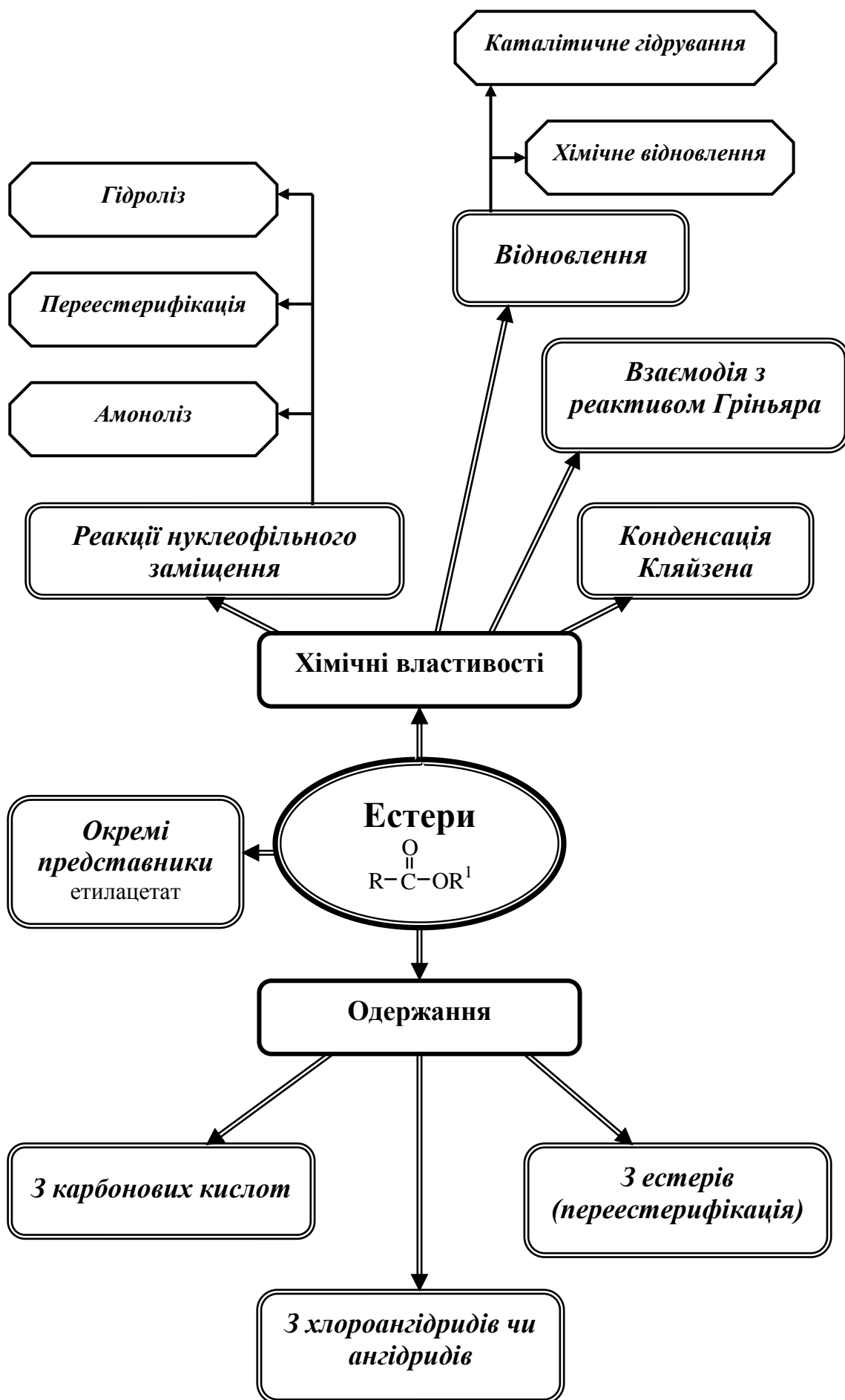
Взаємодія карбонових кислот з активними металами

Реагент: активний метал.



Взаємодія карбонових кислот з солями





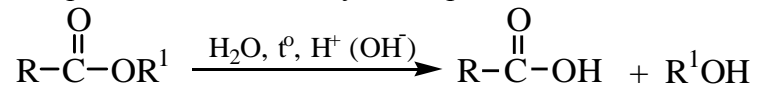
Хімічні властивості естерів

Реакції нуклеофільного заміщення

Гідроліз

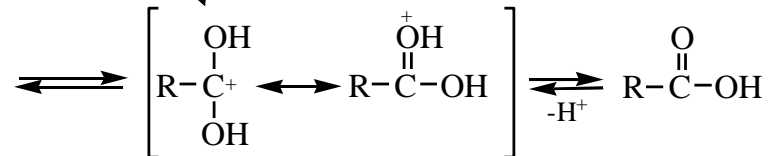
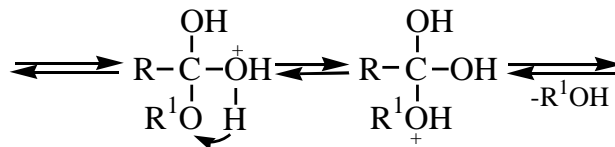
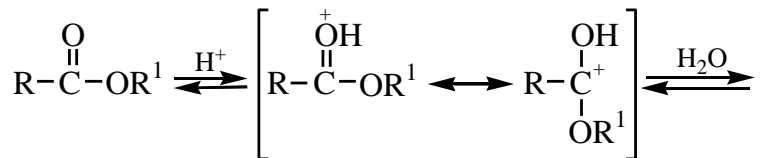
Реагент: H₂O.

Умови: нагрівання, кисле або лужне середовище.



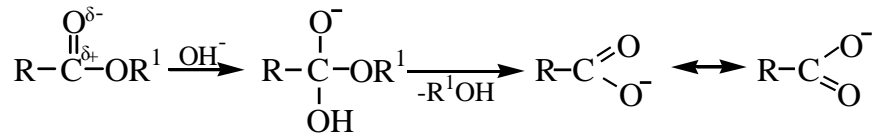
Механізм кислотного гідролізу

Реакція оборотна:



Механізм лужного гідролізу

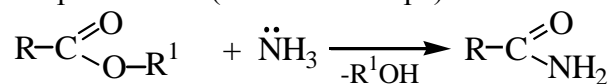
Реакція необоротна:



Амоноліз

Реагент: NH₃.

Умови: розчинник (етиловий спирт).



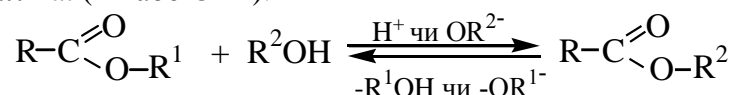
Хімічні властивості естерів

Реакції нуклеофільного заміщення

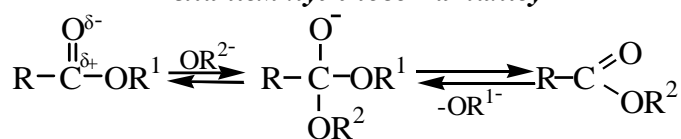
Переестерифікація (алкоголіз)

Реагент: R²OH.

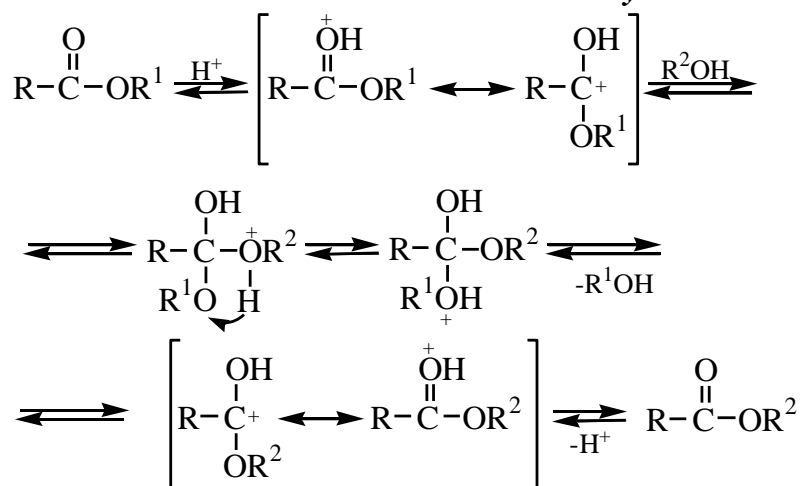
Умови: kat (H⁺ або OR²⁻).



Механізм лужного каталізу



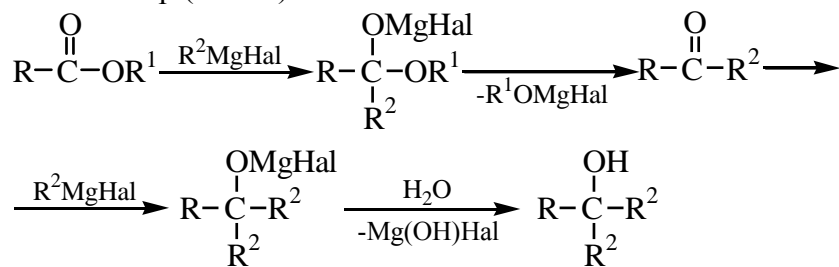
Механізм кислотного каталізу



Реакція з реактивом Грін'єра

Реагент: R²MgHal.

Умови: етер (абсол.)



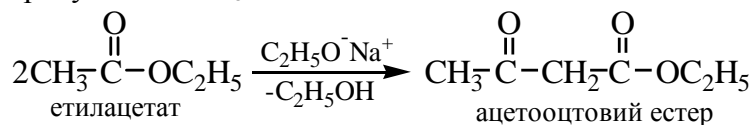
R² = Alk, Ar

Хімічні властивості естерів

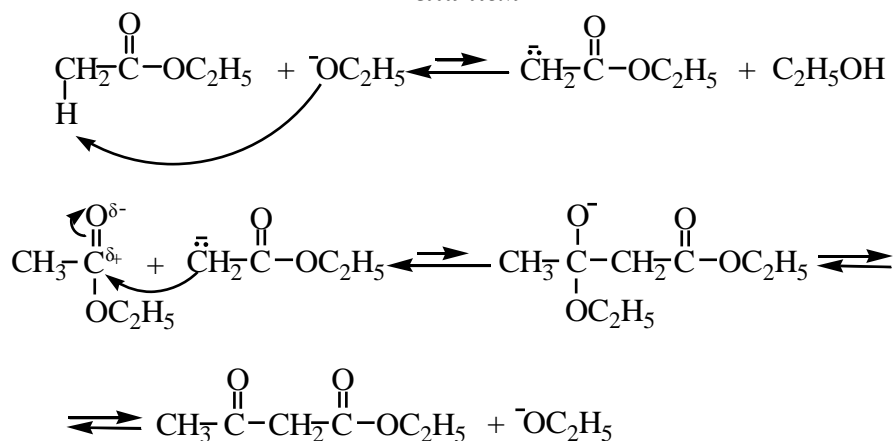
Конденсація Кляйзена (естерна конденсація)

Реагент: $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OR^1$

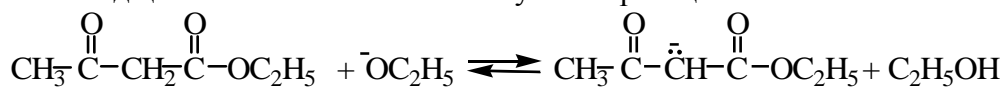
Умови: в присутності $C_2H_5O^-Na^+$.



Механізм



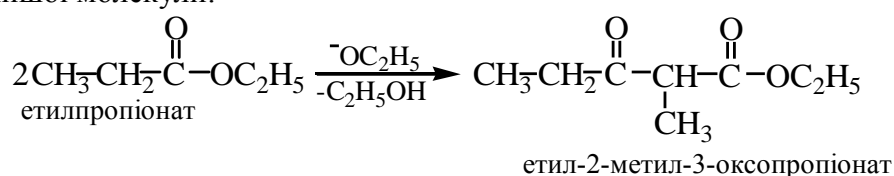
Ацетооцтовий естер містить кислий атом гідрогену в групі CH_2 , який легко відщеплюється етилат-іоном в умовах реакції:



Хімічні властивості естерів

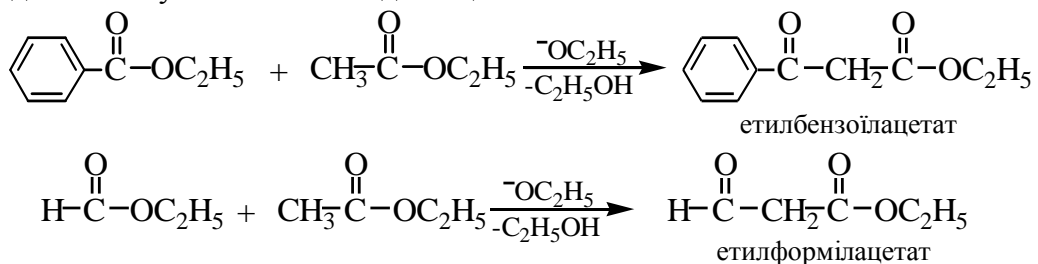
Конденсація Кляйзена з більш складними естерами

Конденсація Кляйзена з більш складними естерами, ніж етилацетат, приводить до сполук, що утворюються при йонізації α -атома гідрогену естеру. Тому завжди α -атом карбону однієї молекули приєднується до атома карбону карбонільної групи іншої молекули:



Перехресна конденсація Кляйзена

Перехресна конденсація Кляйзена в загальному випадку здійснюється тільки тоді, коли один з реагентів не містить α -атом гідрогену і тому не здатний вступати в самоконденсацію:



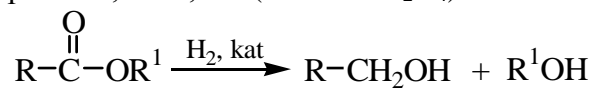
Хімічні властивості естерів

Відновлення естерів

Каталітичне

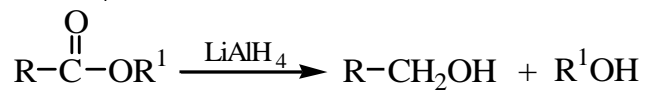
Реагент: H₂.

Умови: нагрівання, тиск, kat (CuO·CuCr₂O₄).



Хімічне

Реагент: LiAlH₄.

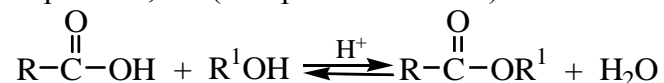


Одержання естерів

Одержання з карбонових кислот

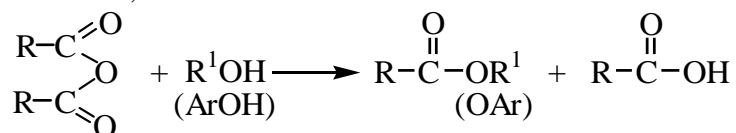
Реагент: ROH.

Умови: нагрівання, кат (мінеральна кислота).



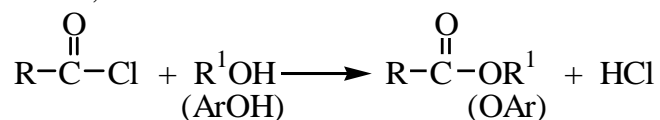
Одержання з ангідридів

Реагент: ROH; ArOH.



Одержання з хлороангідридів

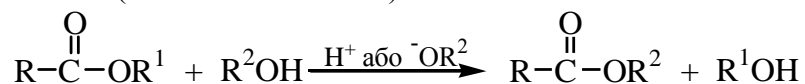
Реагент: ROH; ArOH.



Одержання з естерів

Реагент: R²OH.

Умови: кат (кислота або основа).



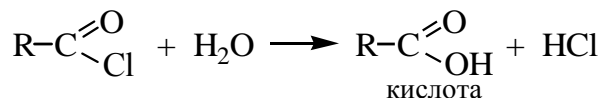


Хімічні властивості галогеноангідридів

Реакції нуклеофільного заміщення

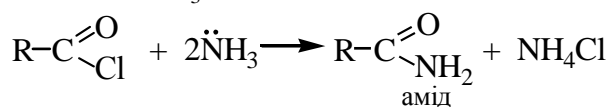
Гідроліз

Реагент: H₂O.



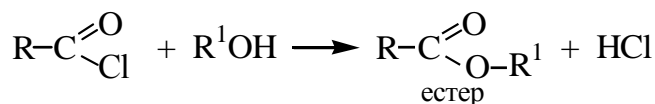
Амоноліз

Реагент: NH₃.



Алкохоліз

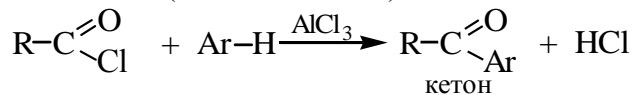
Реагент: R¹OH.



Ацилювання за Фріделем-Крафтсом

Реагент: ароматична сполука.

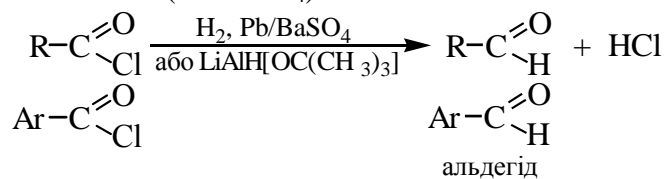
Умови: kat (кислота Льюїса).



Відновлення

Реагент: H₂.

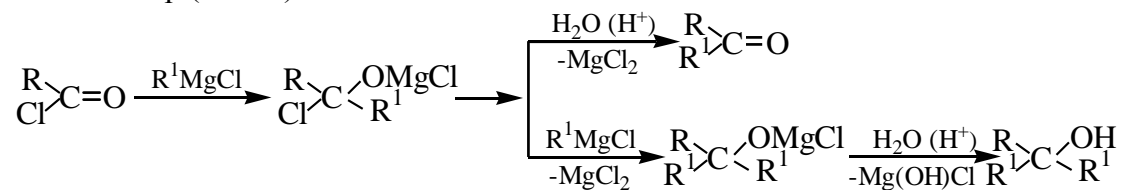
Умови: kat (Pb/BaSO₄).



Реакція з реактивом Грін'яра

Реагент: R¹MgHal.

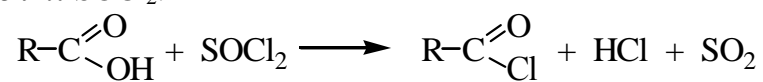
Умови: етер (абсол.)



Одержання галогеноангідридів

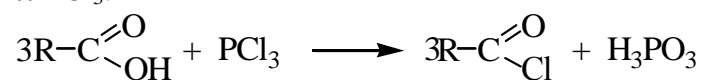
Взаємодія карбонових кислот з SOCl_2

Реагент: SOCl_2 .



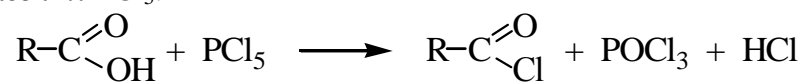
Взаємодія карбонових кислот з PCl_3

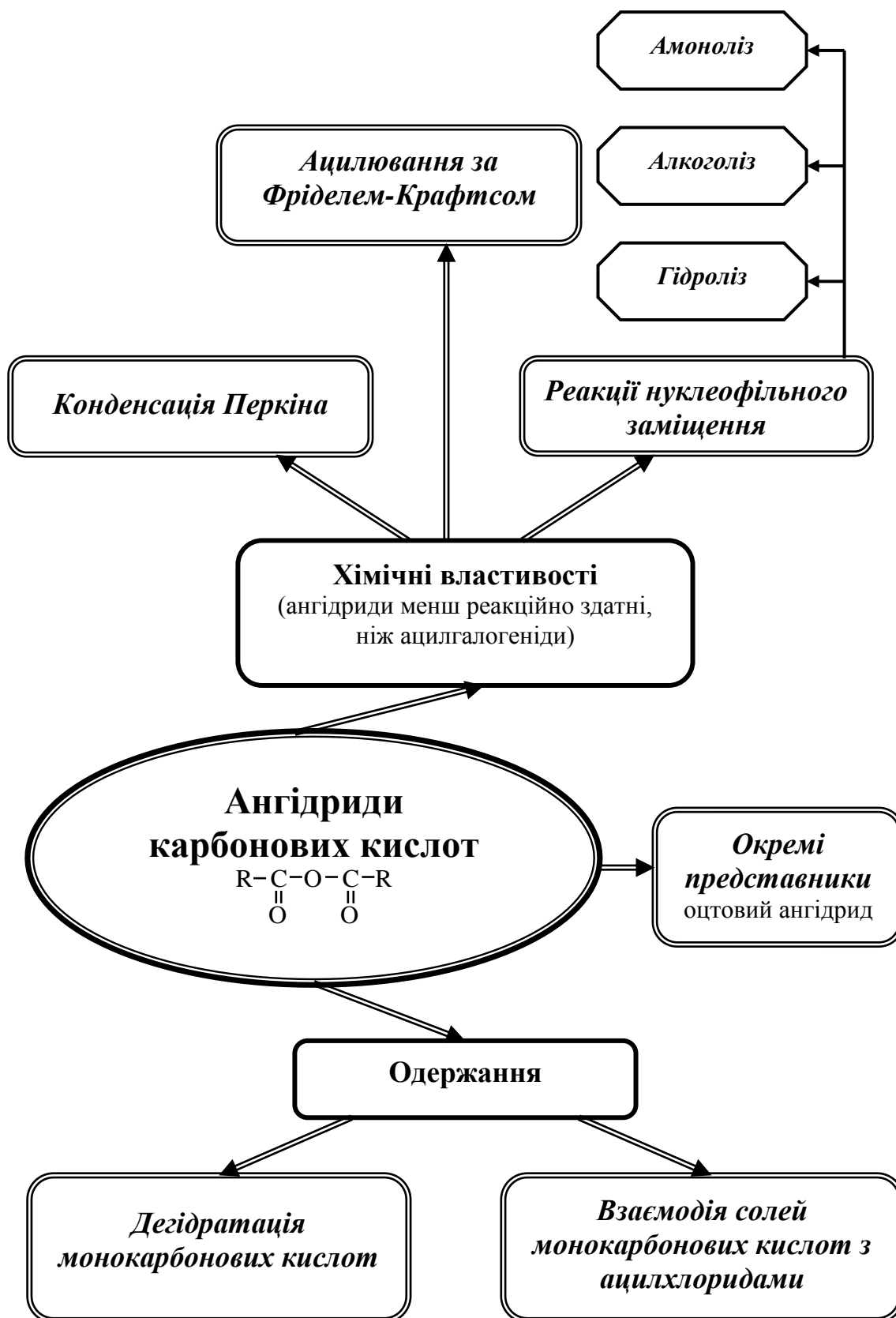
Реагент: PCl_3 .



Взаємодія карбонових кислот з PCl_5

Реагент: PCl_5 .



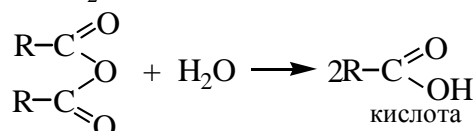


Хімічні властивості ангідридів карбонових кислот

Реакції нуклеофільного заміщення

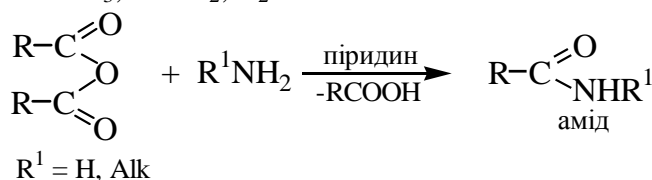
Гідроліз

Реагент: H₂O.



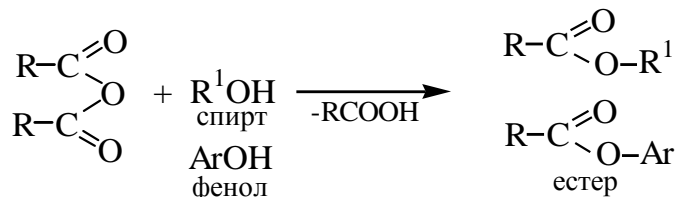
Амоноліз

Реагент: NH₃; R¹NH₂; R₂¹NH.



Алкохоліз

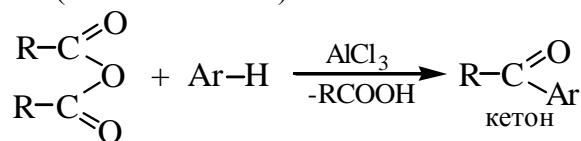
Реагент: R¹OH; ArOH.



Ацилювання за Фріделем-Крафтсом

Реагент: ароматична сполука.

Умови: кат (кислота Льюїса).



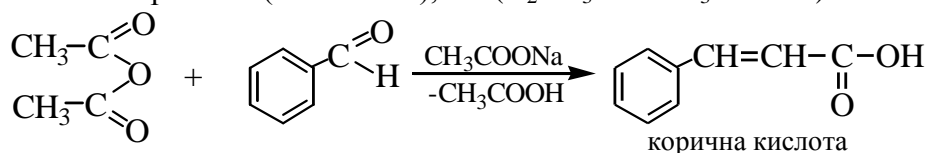
Хімічні властивості ангідридів карбонових кислот

Конденсація Перкіна

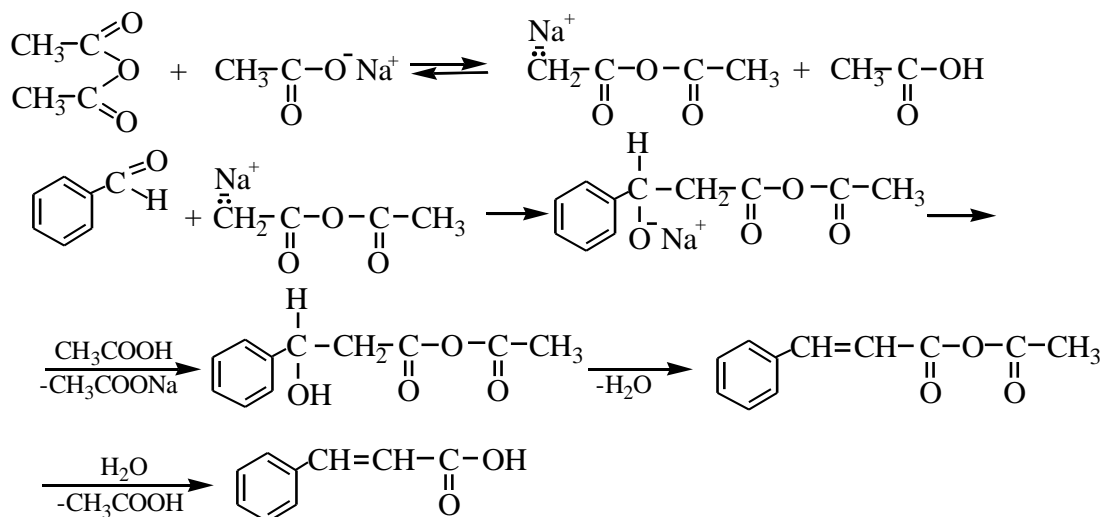
Конденсація ароматичних альдегідів з ангідридами
жирних кислот у присутності основ

Реагент: $\text{Ar}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$

Умови: нагрівання (150-180 °C), кат (K_2CO_3 або CH_3COONa).



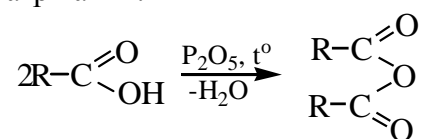
Механізм



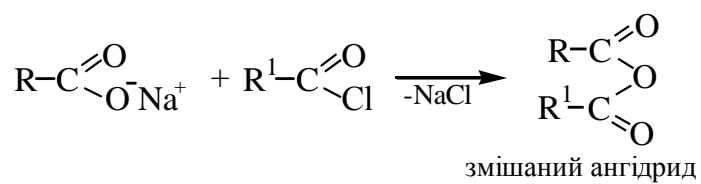
Одержання ангідридів карбонових кислот

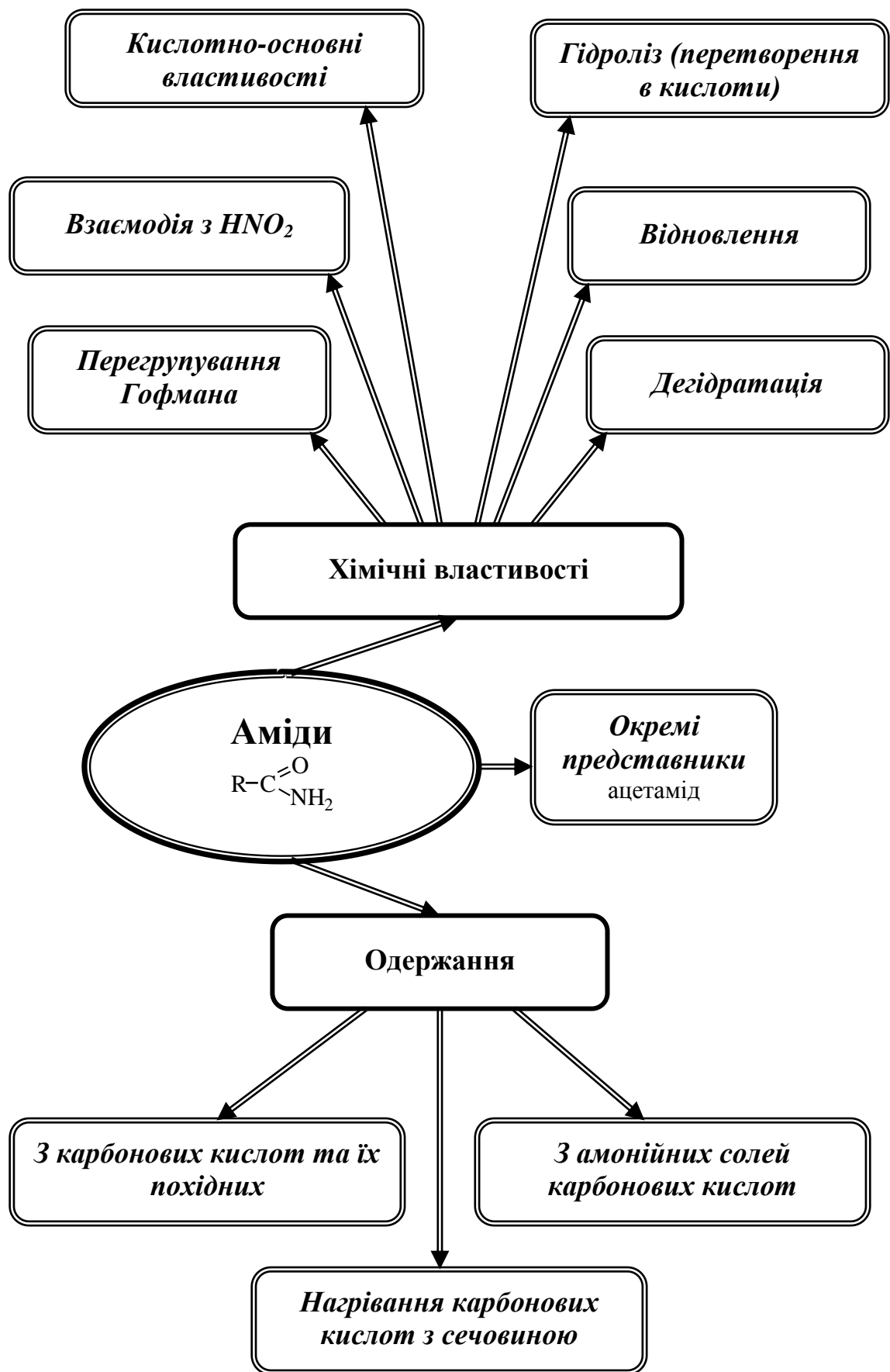
Дегідратація монокарбонових кислот

Реагент: P₂O₅
Умови: нагрівання.



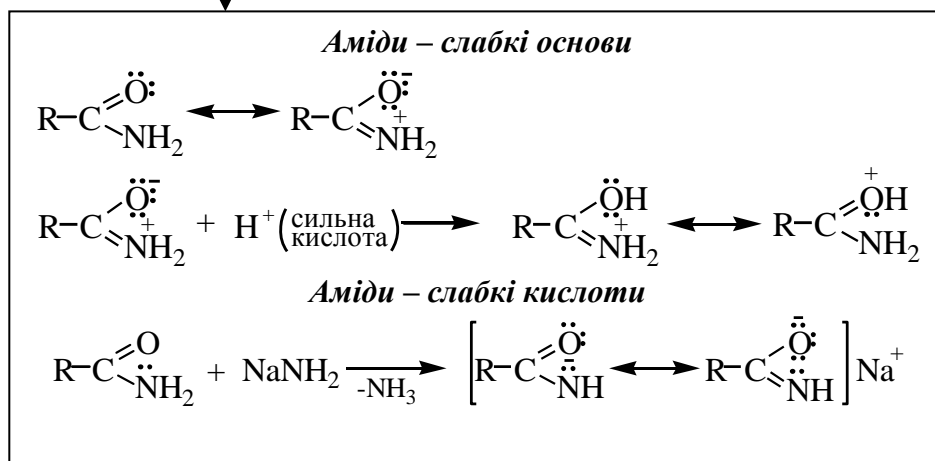
Взаємодія солей монокарбонових кислот з ацилхлоридами





Хімічні властивості амідів карбонових кислот

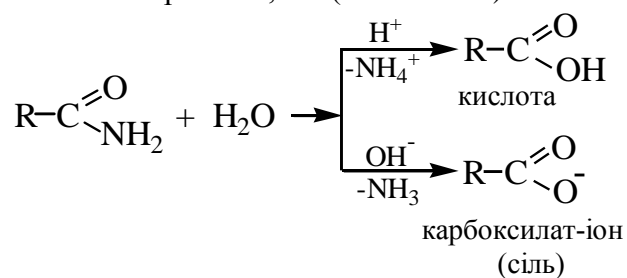
Кислотно-основні властивості



Гідроліз

Реагент: H₂O.

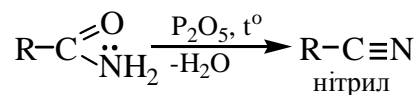
Умови: нагрівання, кат (H⁺ або OH⁻).



Дегідратація

Реагент: P₂O₅.

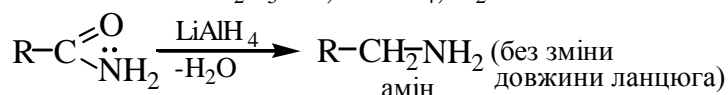
Умови: нагрівання.



Хімічні властивості амідів карбонових кислот

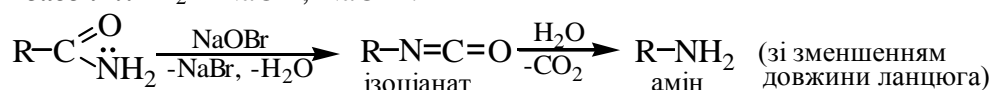
Відновлення

Реагент: Na в C₂H₅OH; LiAlH₄; H₂/Ni.

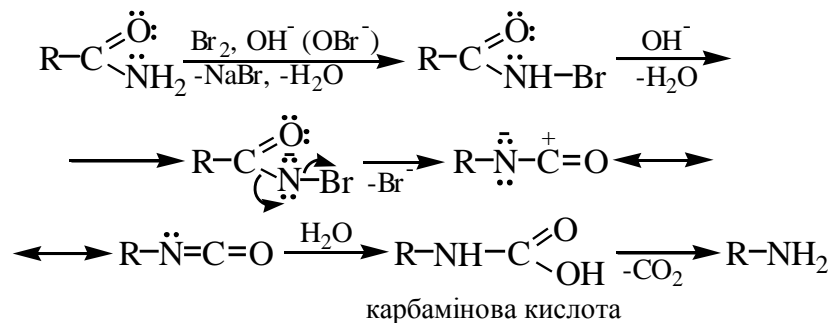


Перегрупування Гофмана (розщеплення за Гофманом)

Реагент: Br₂ в NaOH; NaOBr.

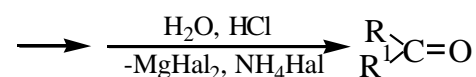
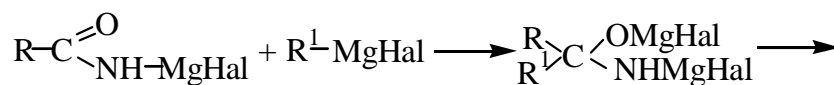
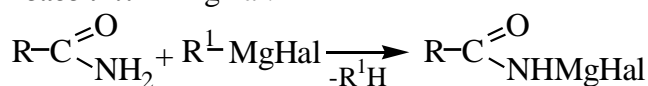


Механізм



Взаємодія з реактивом Грін'єра

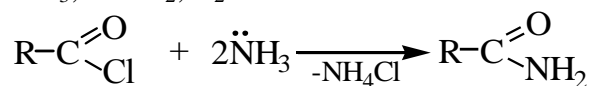
Реагент: R¹MgHal.



Одержання амідів карбонових кислот

З карбонових кислот та їх похідних
(хлороангідридів, естерів, ангідридів)

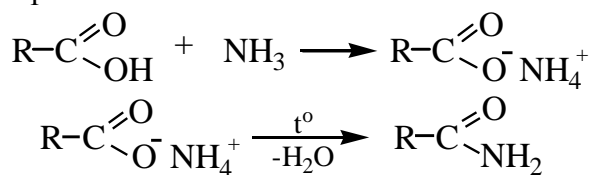
Реагент: NH_3 ; R^1NH_2 ; R_2^1NH .



З амонійних солей карбонових кислот

Реагент: NH_3 .

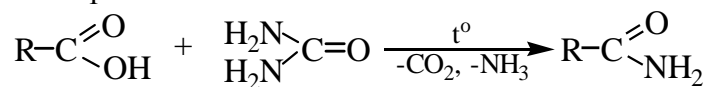
Умови: нагрівання.

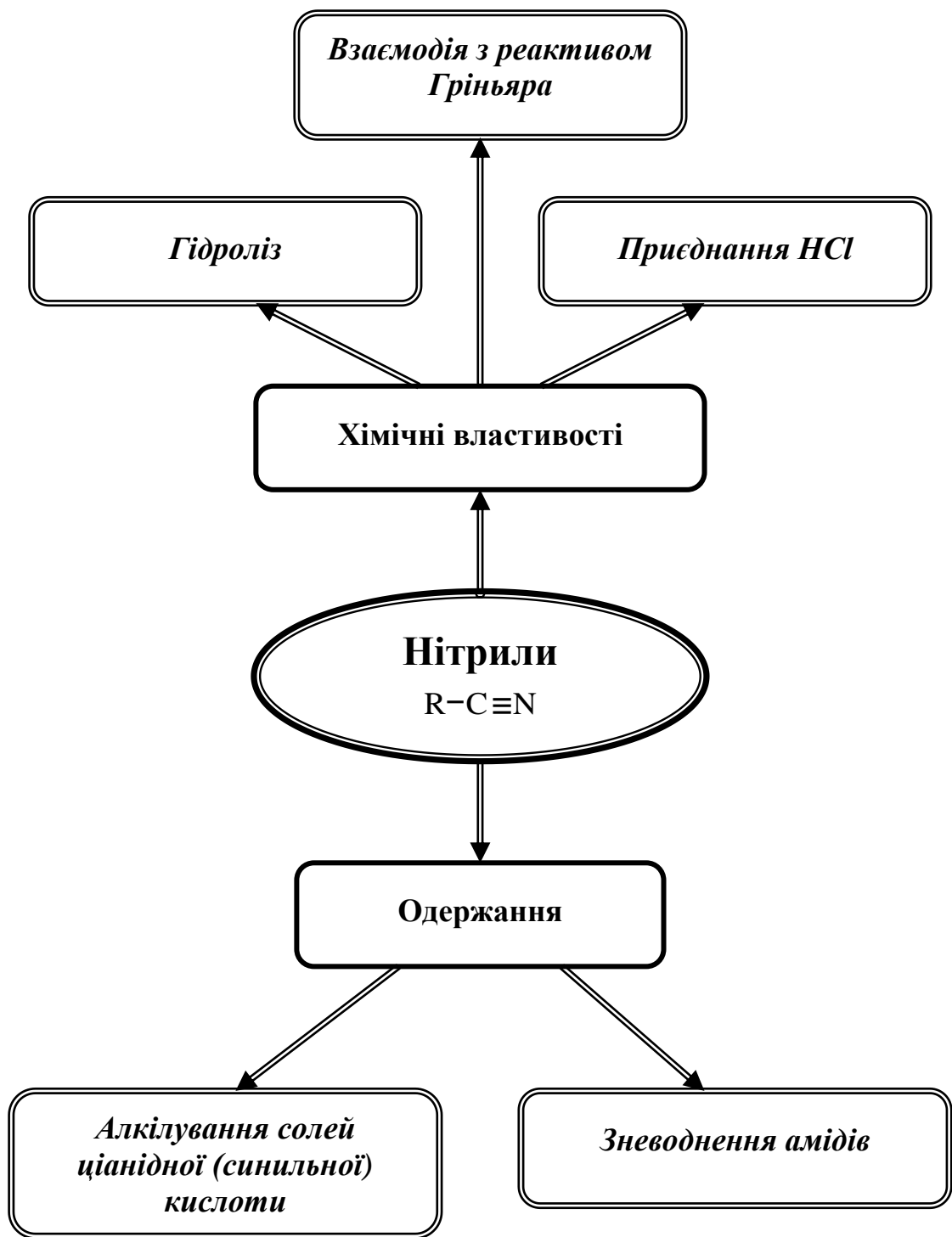


Нагрівання карбонових кислот з сечовиною

Реагент: сечовина.

Умови: нагрівання.

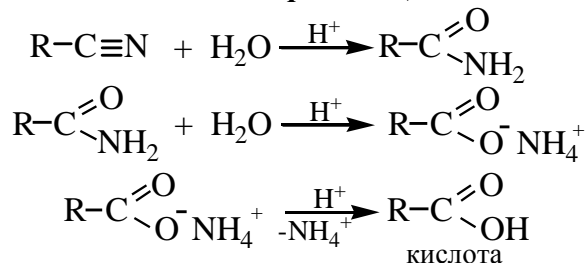




Хімічні властивості нітрилів карбонових кислот

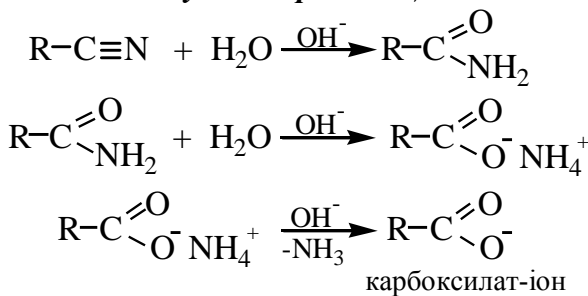
Гідроліз

Кисле середовище



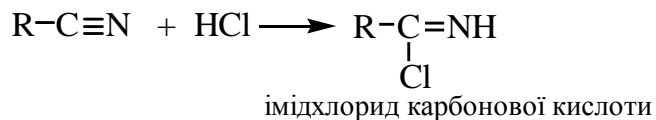
Гідроліз нітрилів відбувається повільніше, ніж
гідроліз інших похідних карбонових кислот

Лужне середовище



Приєднання HCl

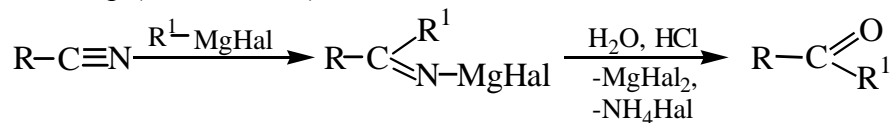
Реагент: HCl.



Взаємодія з реактивом Грін'єра

Реагент: R^1MgHal .

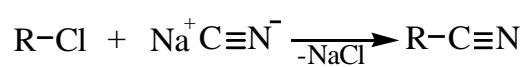
Умови: етер (абсолютний).



Одержання нітрилів карбонових кислот

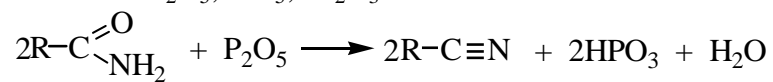
Алкілування солей ціанідної
кислоти

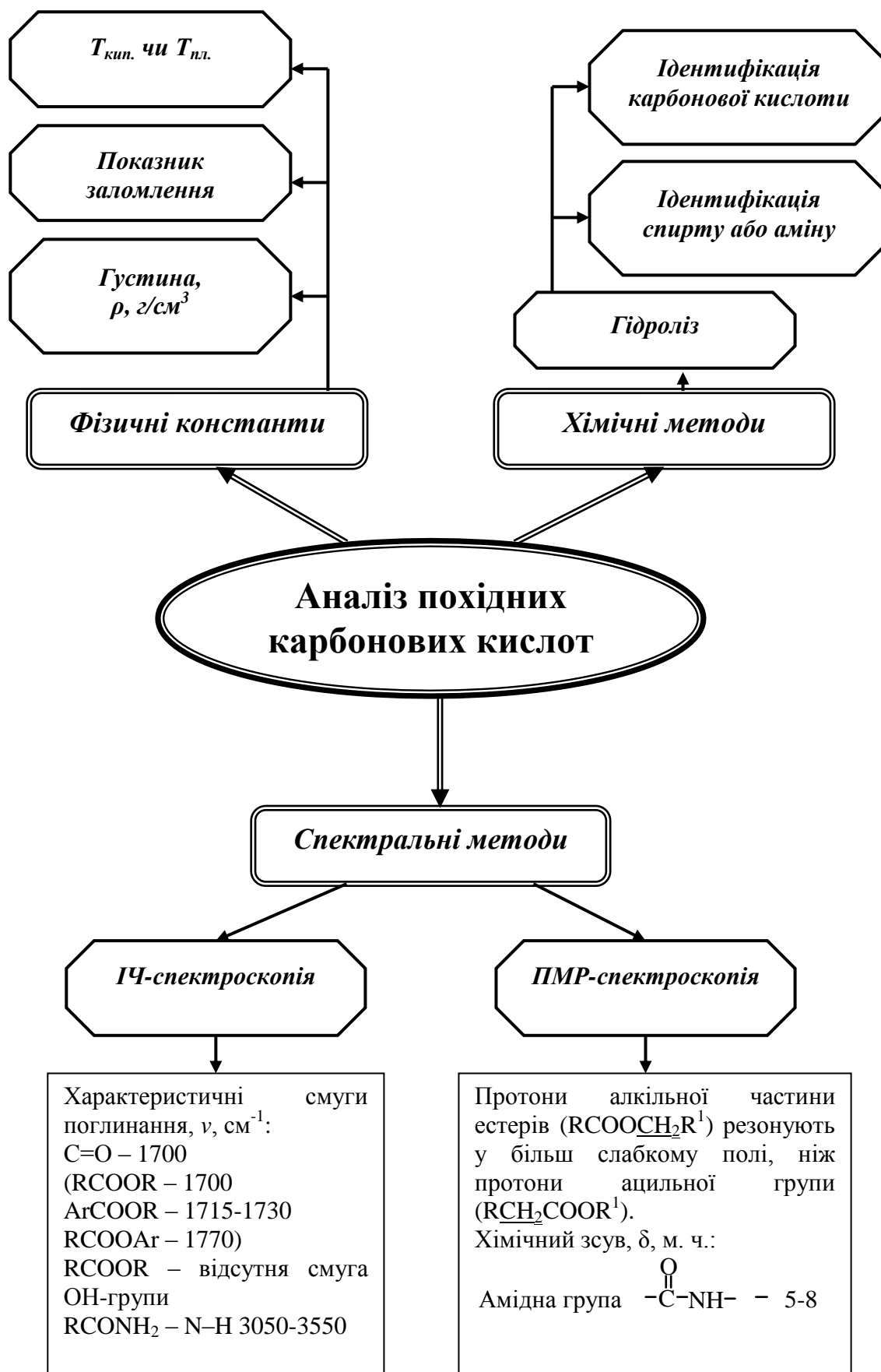
Реагент: R-Hal (R = Alk; Hal = Cl, Br, I).



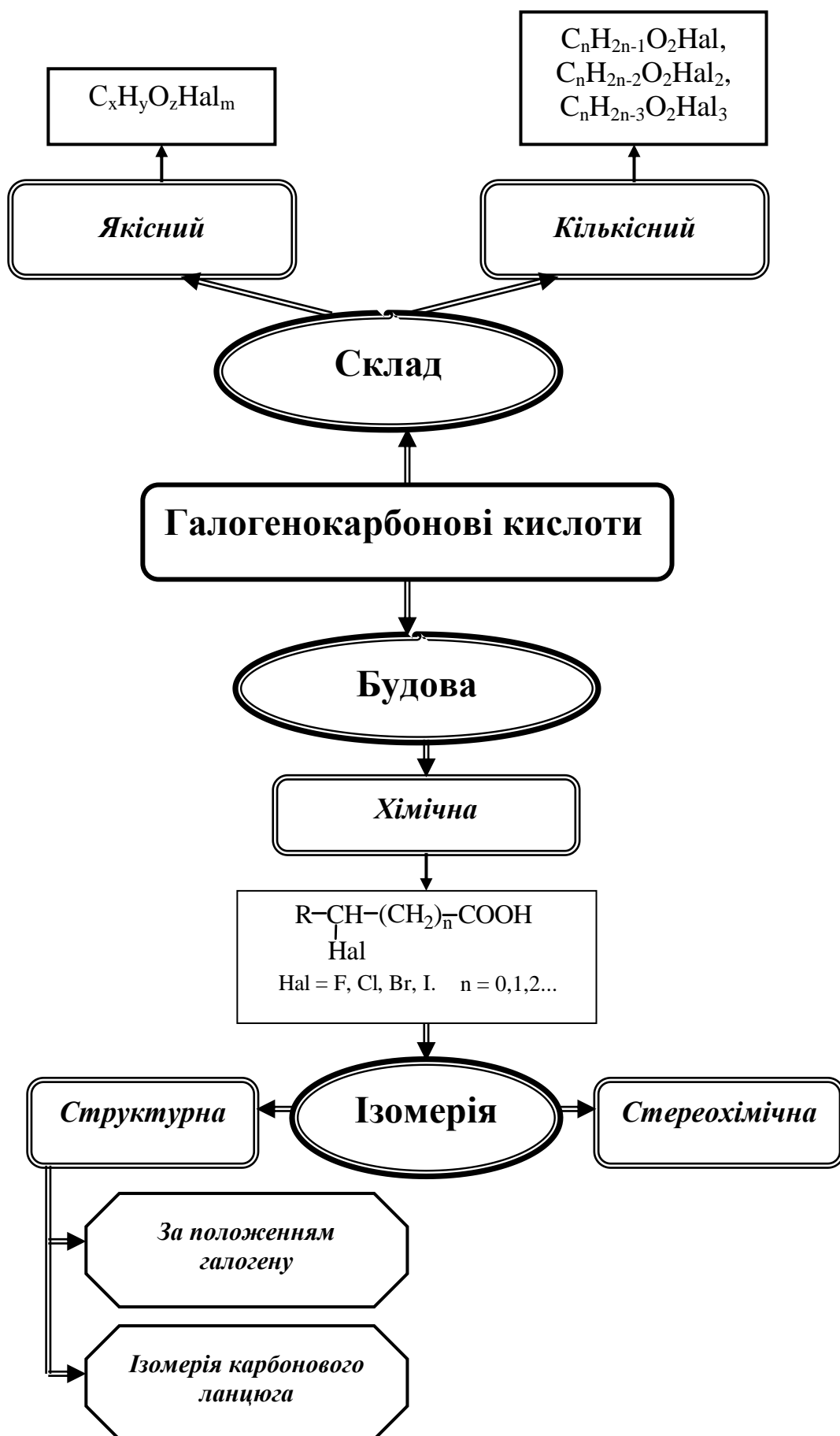
Зневоднення амідів

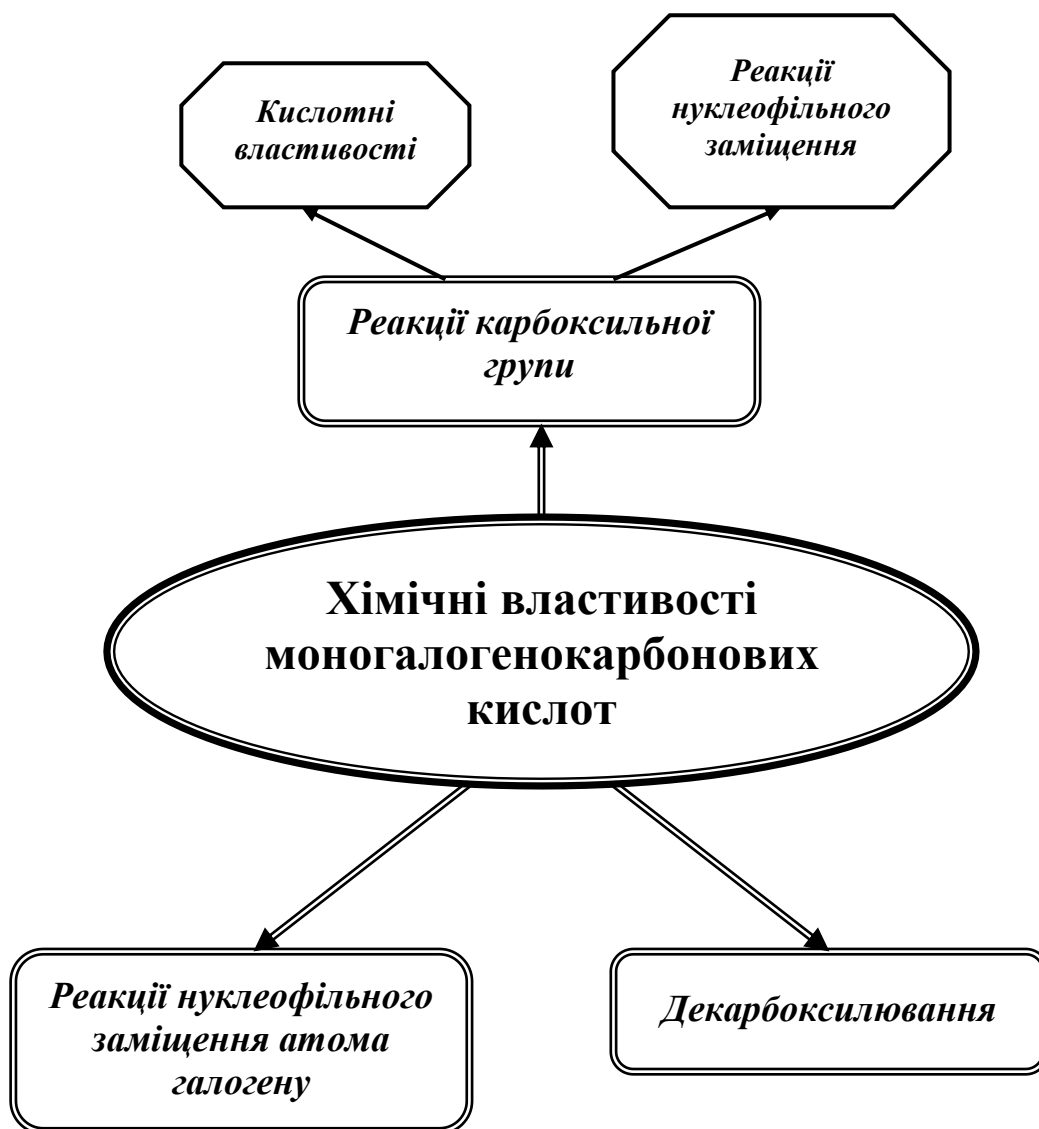
Реагент: P₂O₅; PCl₅; Al₂O₃.









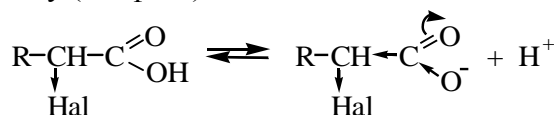


Хімічні властивості моногалогенокарбонових кислот

Реакції карбоксильної групи

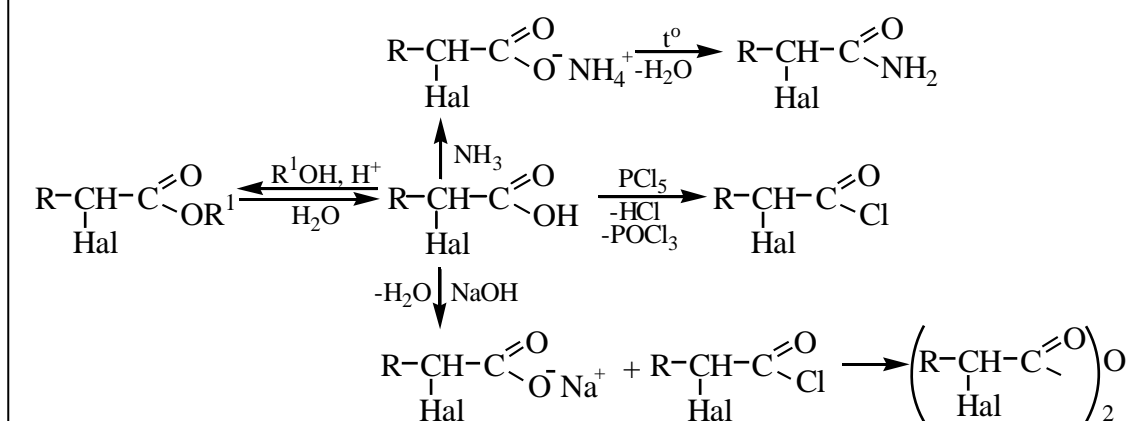
Кислотність

Галогенокарбонові кислоти – більш сильні кислоти, ніж незаміщені. Це пояснюється електроноакцепторним впливом атомів галогену (-I-ефект):

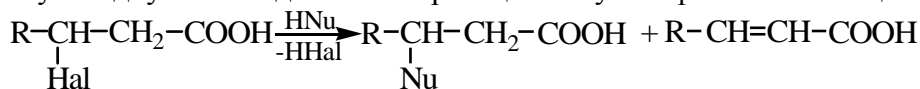


Кислотність галогенокарбонових кислот залежить від типу галогену, числа атомів галогену та їх положення. Індукційний ефект атомів галогену зменшується в ряду $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ але його дія зменшується зі збільшенням відстані від карбоксильної групи

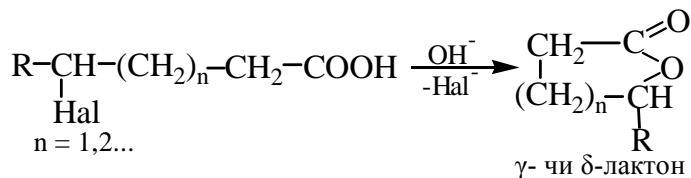
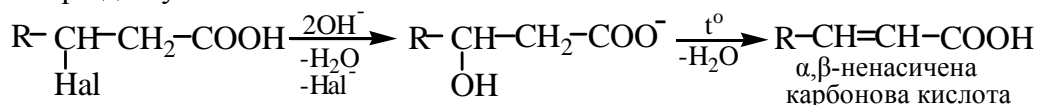
Реакції нуклеофільного заміщення



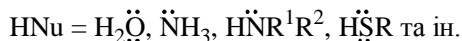
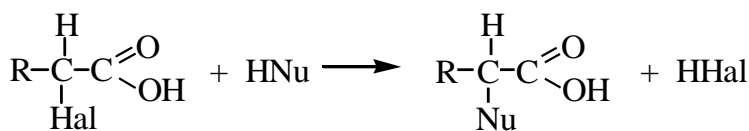
Для β-галогенокарбонових кислот характерні також реакції відщеплення, які можуть відбуватися одночасно з реакціями нуклеофільного заміщення:



При дії лугів:



Аналогічні реакції відбуваються з β-, γ-, δ- та ω-галогенокарбоновими кислотами



α-Галогенокарбонові кислоти значно більш реакційноздатні, ніж галогеноалкани, так як зв'язок C-Hal внаслідок -I-ефекту карбоксильної групи поляризований в більшому ступені. Заміщення відбувається, як правило, за механізмом S_N2.

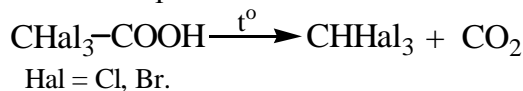
α-Галогенокарбонові кислоти є вихідними речовинами для одержання гідрокси- та амінокарбонових кислот

Реакції нуклеофільного заміщення атома галогену (S_N)

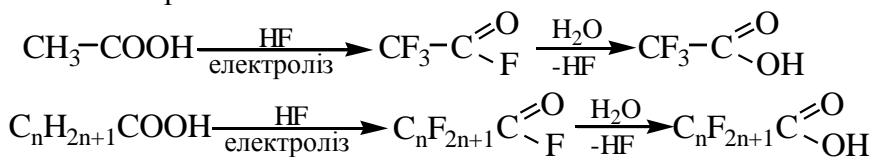
Хімічні властивості моногалогенокарбонових кислот

Декарбоксилювання

α-Дигалогенокарбонові кислоти і особливо α-тригалогенокарбонові кислоти при нагріванні декарбоксилюються:



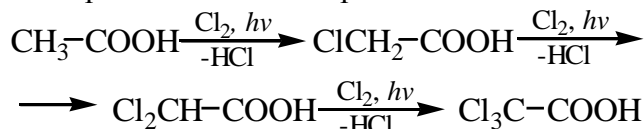
Флуорування приводить до перфлуорованих кислот
Умови: електроліз.



Хлорування та бромовання

Реагент: Cl₂ або Br₂.

Умови: нагрівання та УФ-випромінювання або ROOR.



Галогенування кислот з більш довгим ланцюгом відбувається в різні положення. Масляна кислота галогенується в β-положення, а валеріанова – в β- та γ-положення

Галогенування карбонових кислот
 (радикальне заміщення)

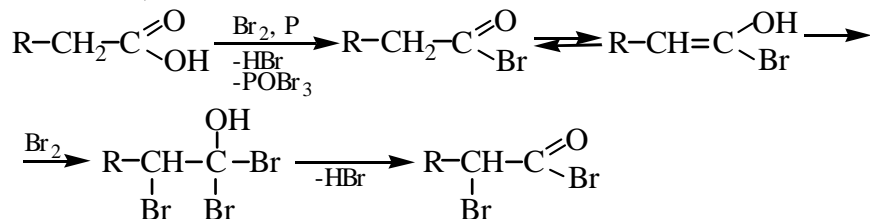
Одержання
 моногалогенокарбонових кислот

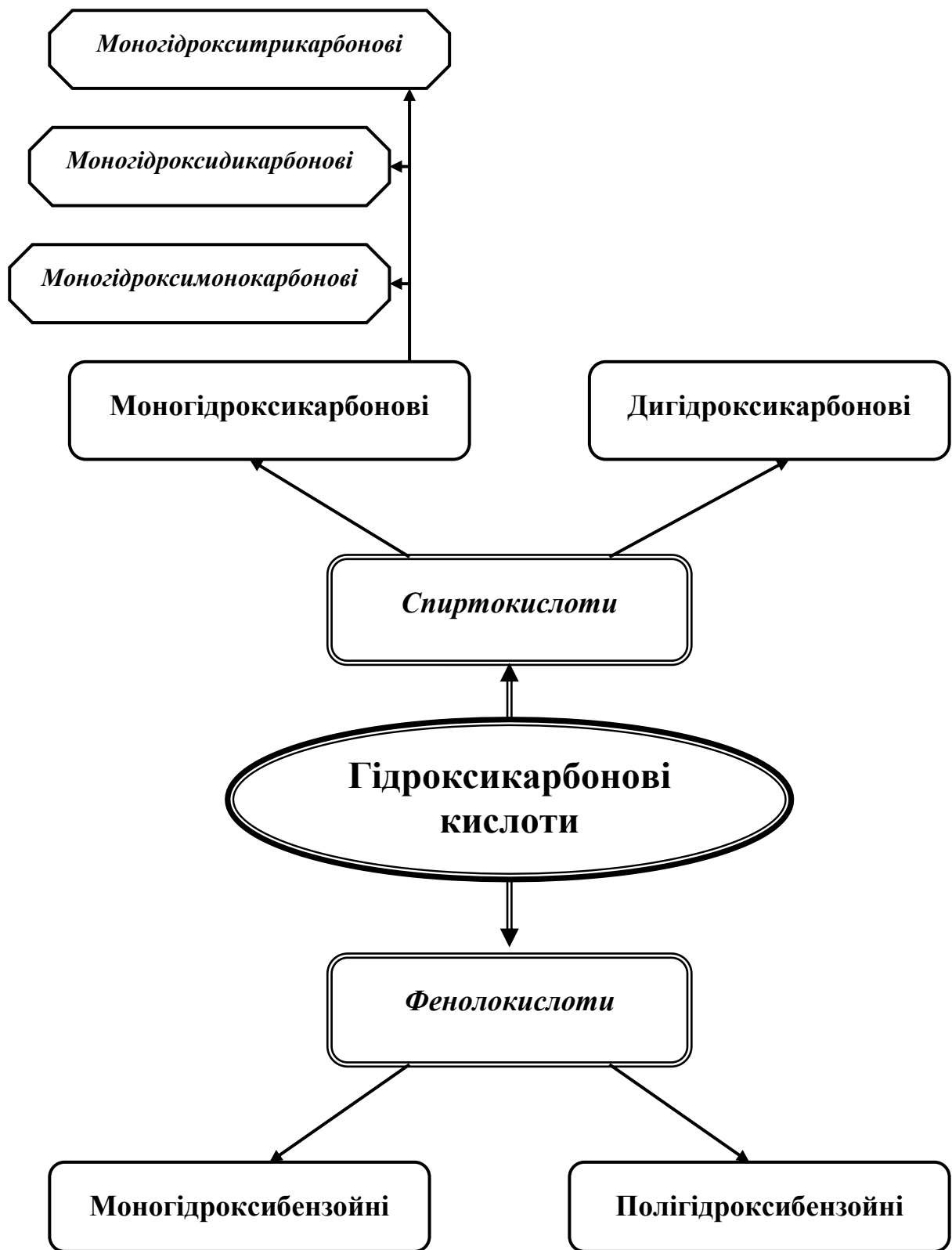
Реакція Геля-Фольгарда-Зелінського

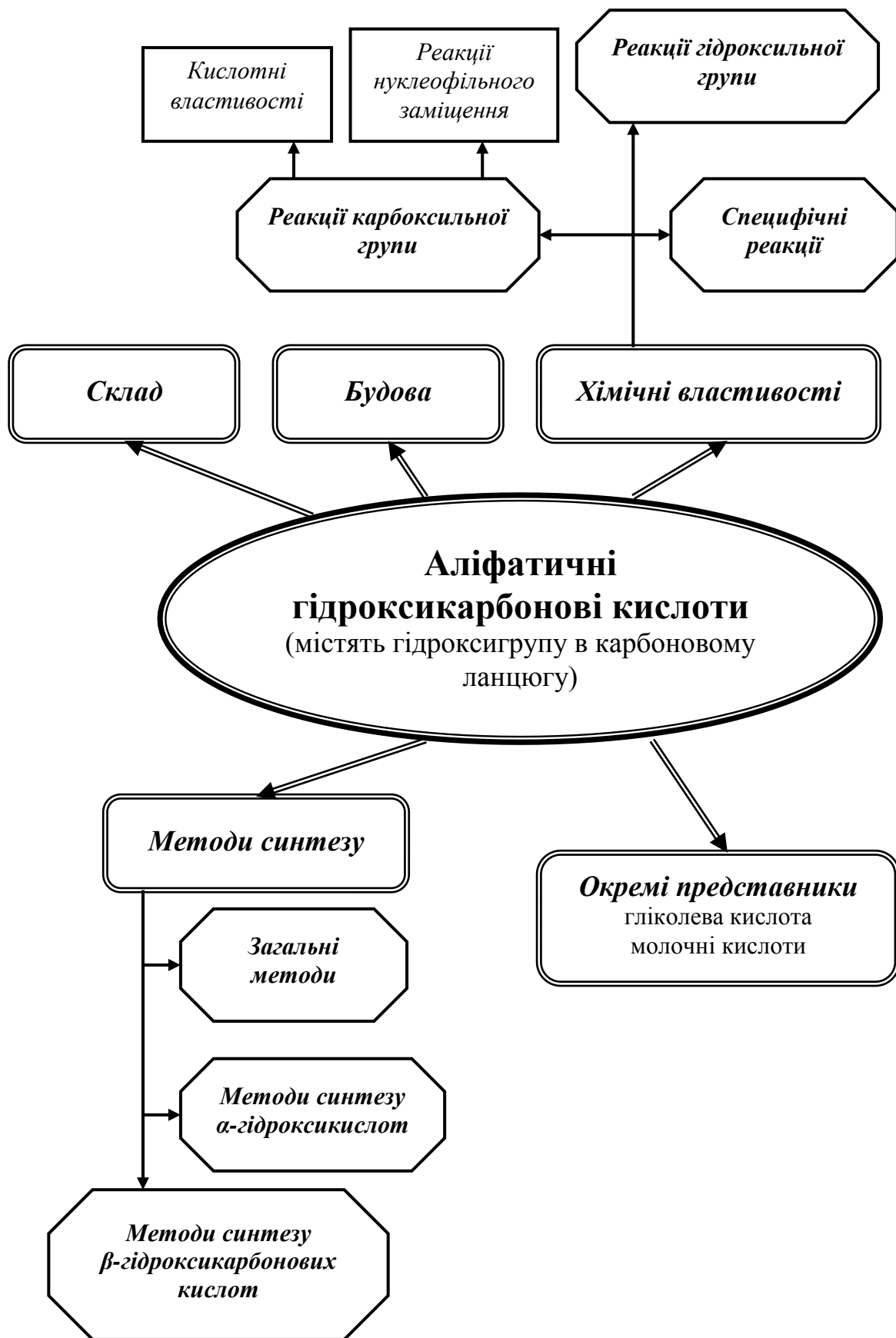
Введення галогену в α-положення

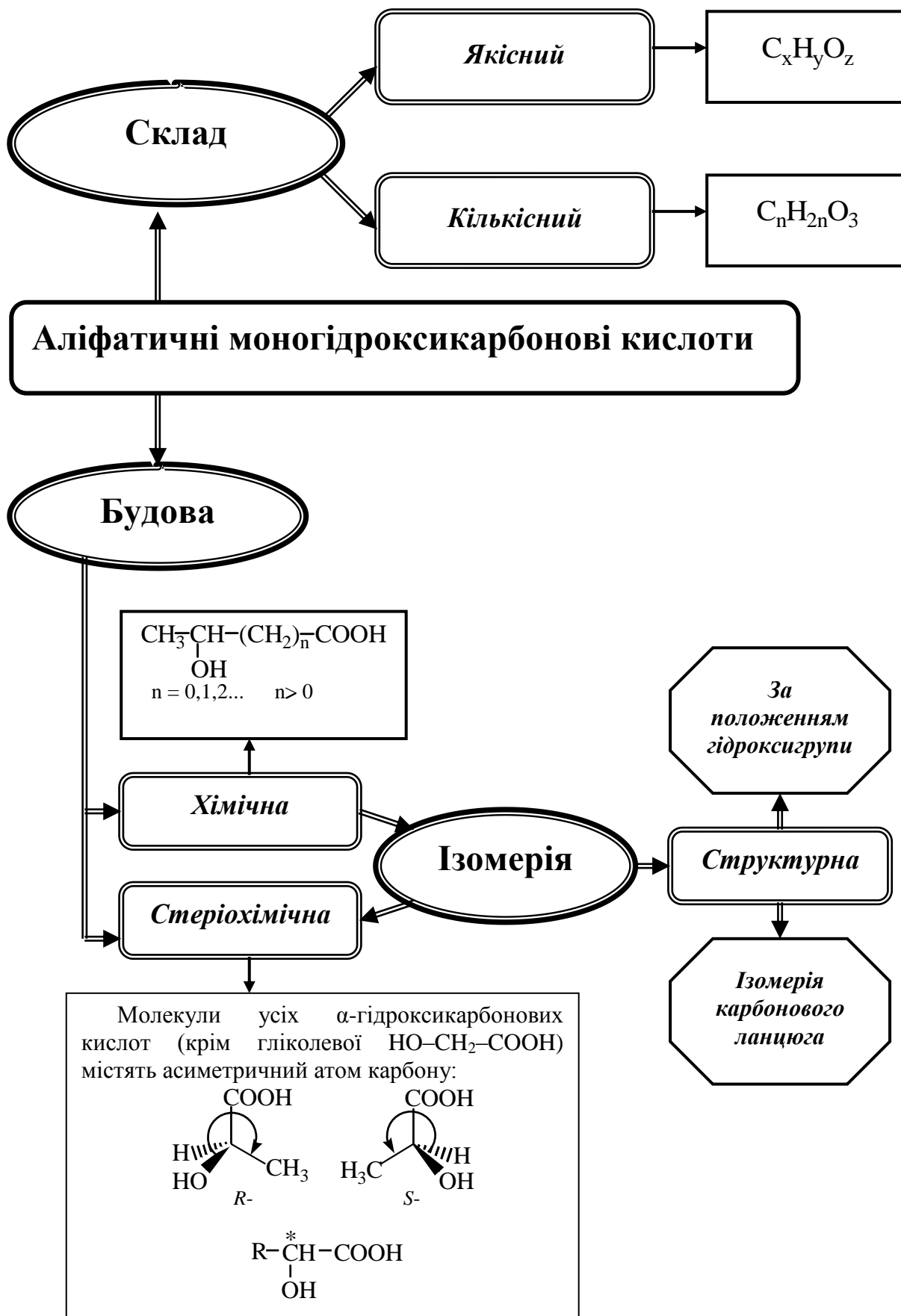
Вихідна речовина: галогеноангідрид карбонової кислоти або карбонова кислота.

Реагент: Hal₂, P.







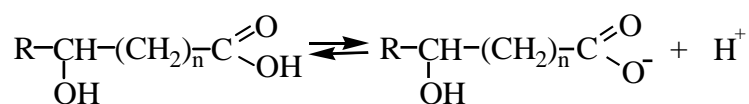




Хімічні властивості аліфатичних моногідроксикарбонових кислот

Реакції карбоксильної групи

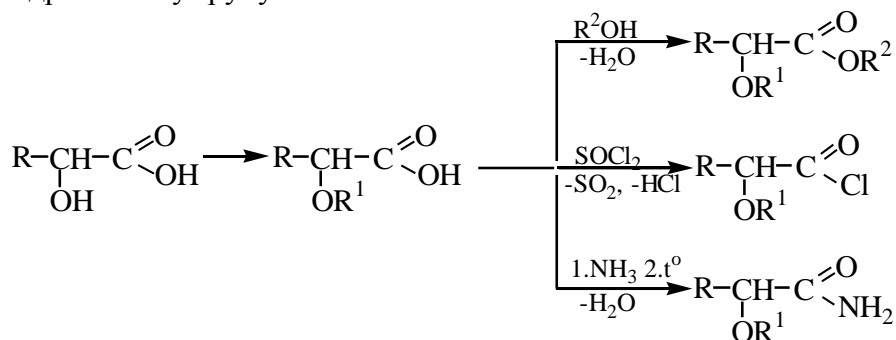
Кислотні властивості



Гідроксикислоти більш сильні кислоти, ніж звичайні кислоти, що пояснюється електроноакцепторним ефектом (-I) гідроксильної групи. З відстанню вплив OH-групи зменшується

Реакції нуклеофільного заміщення

Для гідроксикарбонових кислот характерні усі властивості карбонових кислот, але в багатьох випадках необхідно захищати гідроксильну групу:

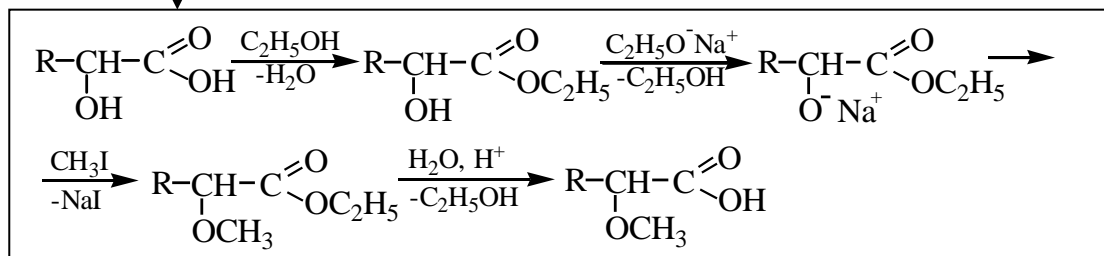


Хімічні властивості аліфатичних моногідроксикарбонових кислот

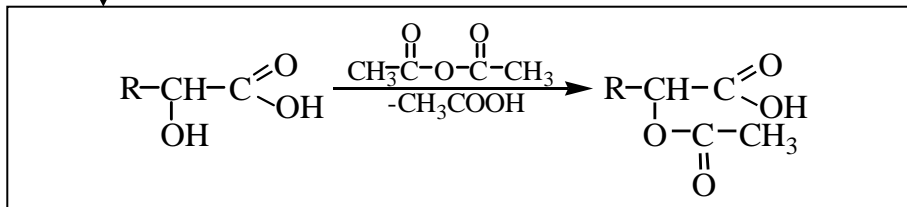
Реакції гідроксильної групи

Характерні реакції спиртів

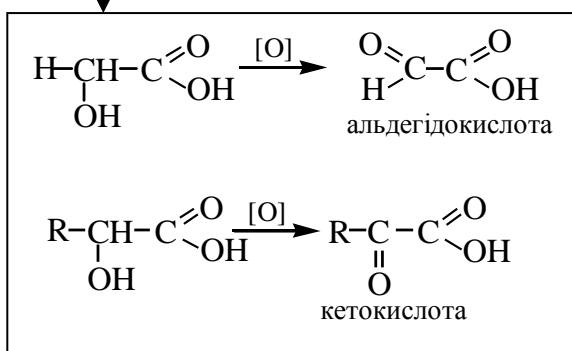
Утворення етерів



Утворення естерів



Окиснення



Хімічні властивості аліфатичних моногідроксикарбонових кислот

Специфічні реакції

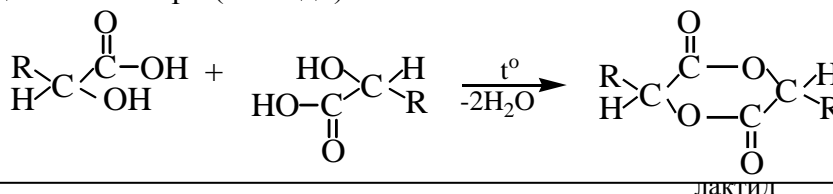
Дегідратація

Умови: нагрівання

Дегідратація α-гідроксикарбонових кислот

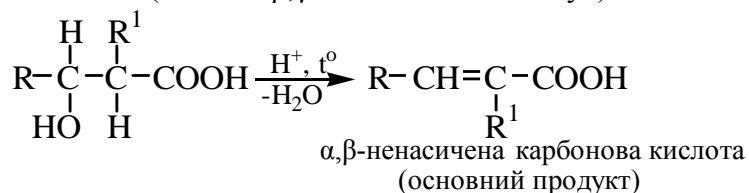
Утворення лактидів

Дегідратація відбувається міжмолекулярно і утворюються циклічні естери (лактиди):



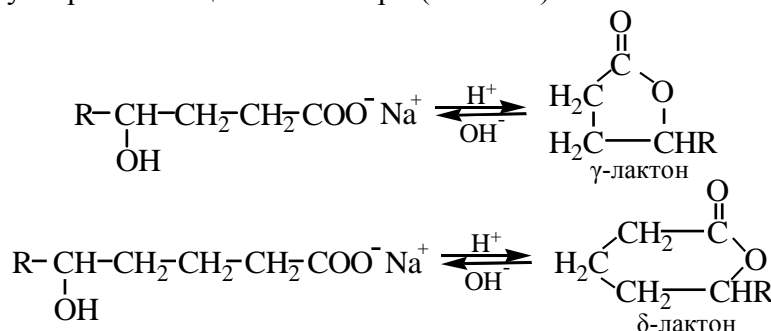
Дегідратація β-гідроксикарбонових кислот

Утворення α,β-ненасичених сполук (а також β,γ-ненасичених сполук)



Дегідратація γ- або δ-гідроксикарбонових кислот

Дегідратація відбувається внутрішньомолекулярно і утворюються циклічні естери (лактони):

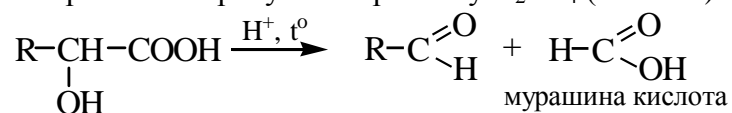


Хімічні властивості аліфатичних моногідроксикарбонових кислот

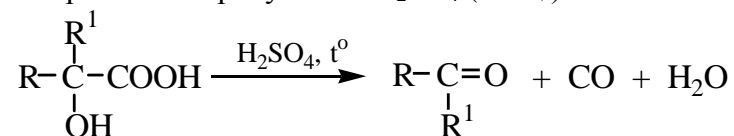
Специфічні реакції

Розщеплення α -гідроксикислот

Умови: нагрівання в присутності розчину H_2SO_4 (або HCl).



Умови: нагрівання в присутності H_2SO_4 (конц.).

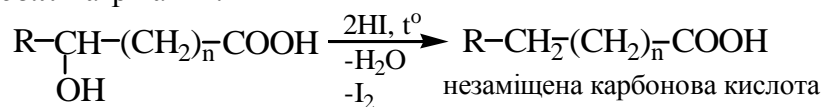


$\text{R} = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}.$

Взаємодія з HI

Реагент: HI .

Умови: нагрівання.





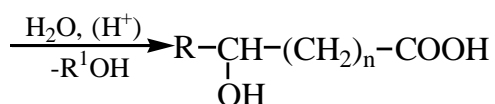
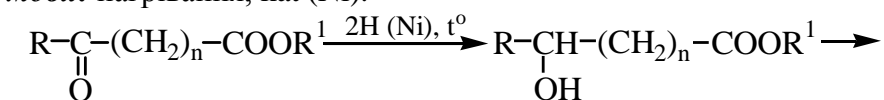
Одержання аліфатичних моногідроксикарбонових кислот

Загальні способи

Гідрування естерів оксокарбонових кислот

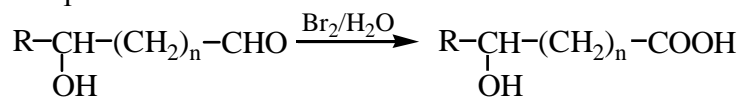
Реагент: H₂.

Умови: нагрівання, kat (Ni).



Окиснення гідроксиальдегідів

Реагенти: різні окисники.



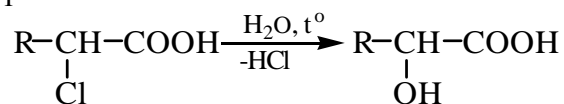
Одержання аліфатичних моногідроксикарбонових кислот

Методи синтезу α-гідроксикислот

Гідроліз α-галогенокарбонових кислот

Реагент: H₂O.

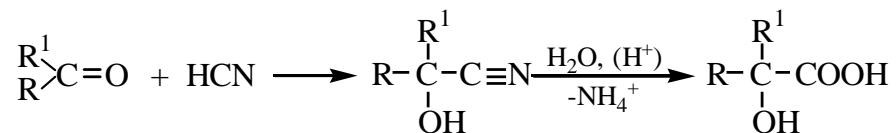
Умови: нагрівання.



Ціангідриновий метод

Вихідна речовина: альдегіди або кетони.

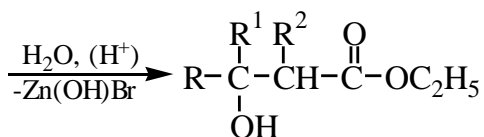
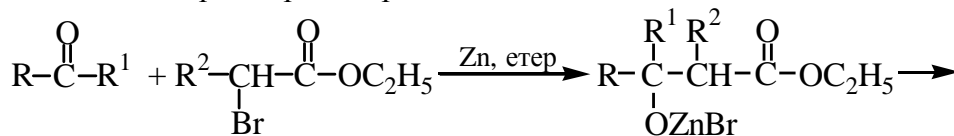
Реагент: HCN.



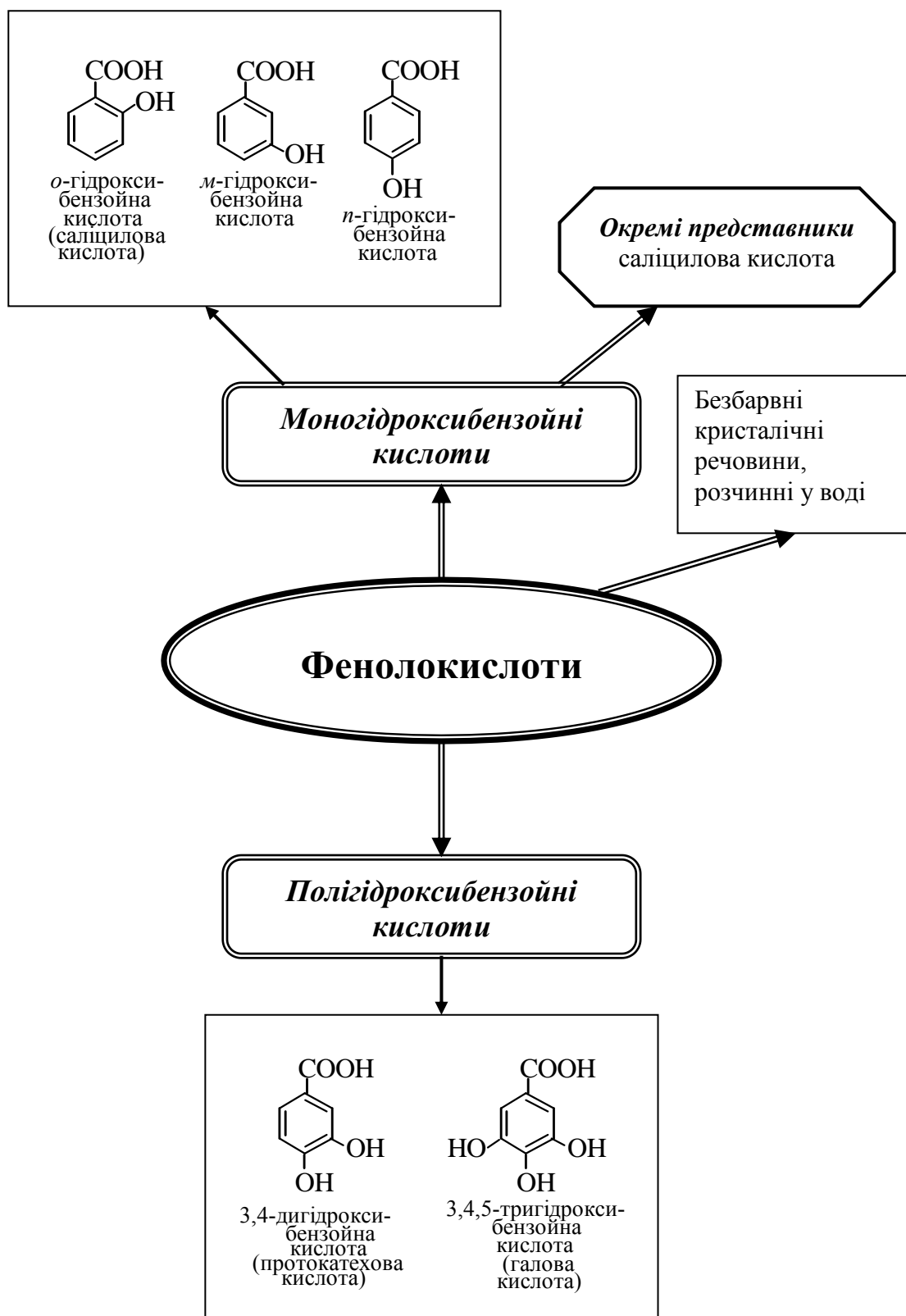
Метод синтезу β-гідроксикарбонових кислот (реакція С. Реформатського)

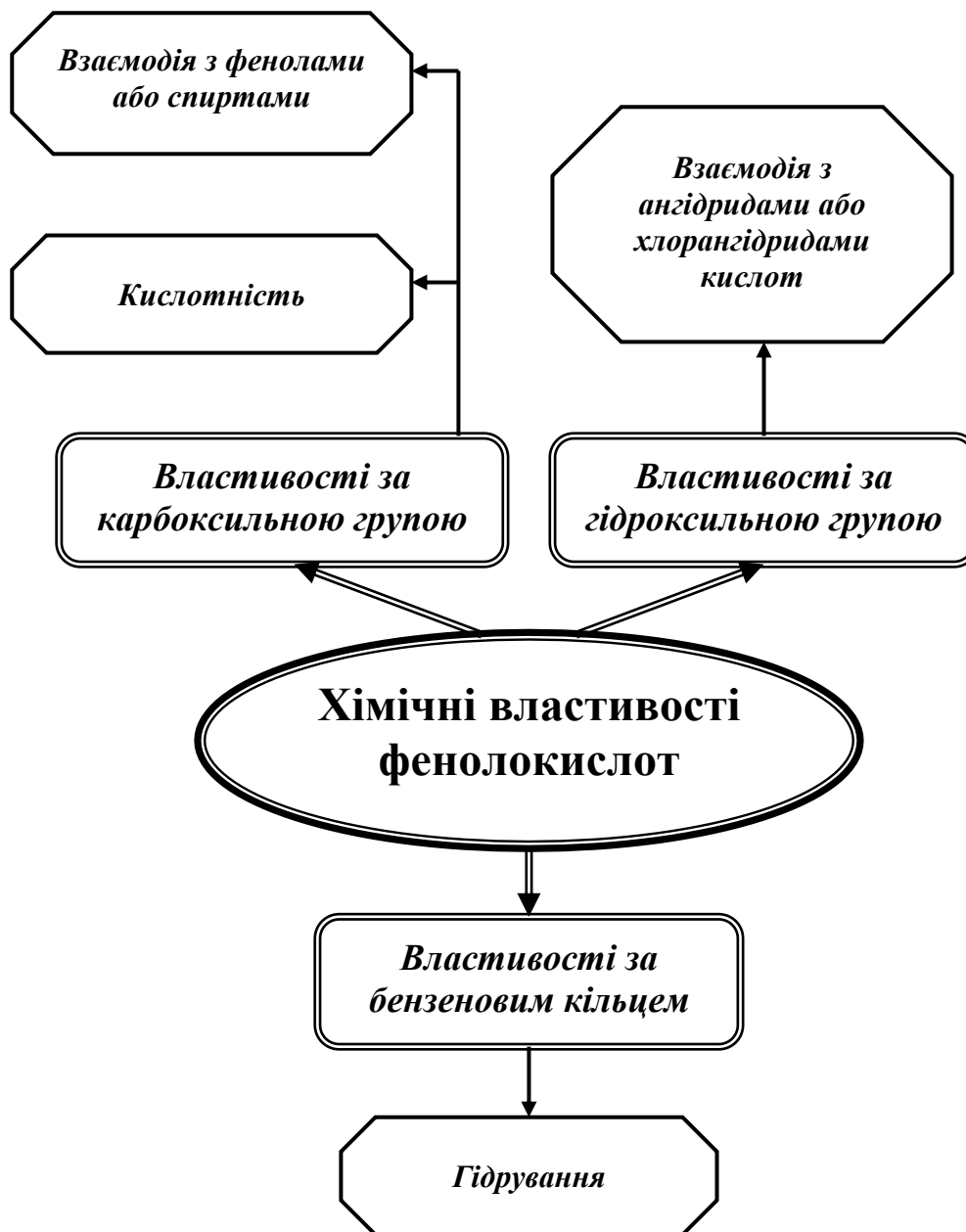
Вихідна речовина: альдегіди або кетони.

Реагент: естери α-бромокрбонових кислот та Zn.



естер β-гідроксикарбонової
кислоти



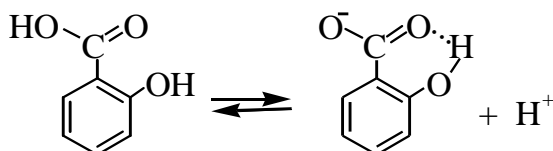


Хімічні властивості фенолокислот

Властивості за карбоксильною групою

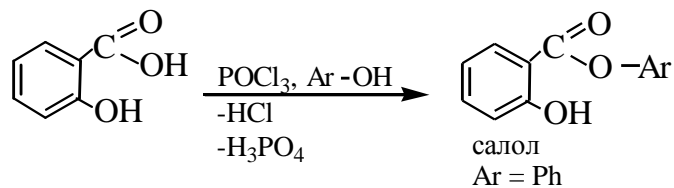
Кислотність

Саліцилова кислота значно більш сильна, ніж бензойна кислота та її ізомери. Це пояснюється утворенням водневого зв'язку між характеристичними групами:



Взаємодія з фенолами або спиртами

Реагент: ROH або ArOH.

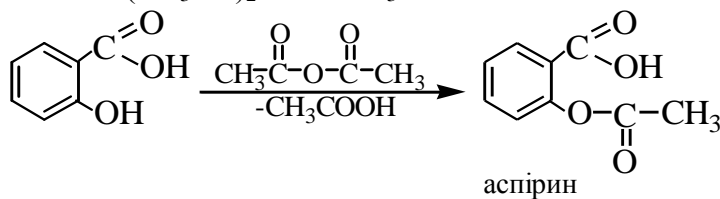


Хімічні властивості фенолокіслот

Властивості за гідроксильною групою

Взаємодія з ангітридами або хлороангітридами кислот

Реагент: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ або CH_3COCl .

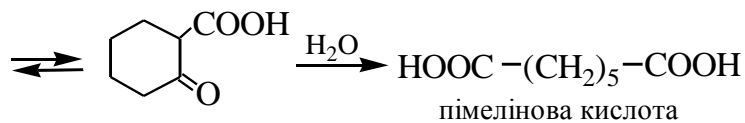
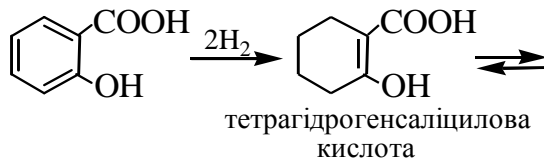


Властивості за бензеновим кільцем

Гідрування

Реагент: H_2 .

Умови: kat.



Синтез фенолокіслот

Для синтезу фенолокіслот можна використовувати будь-які реакції, за допомогою яких в бензенове кільце вводиться гідроксильна або карбоксильна група

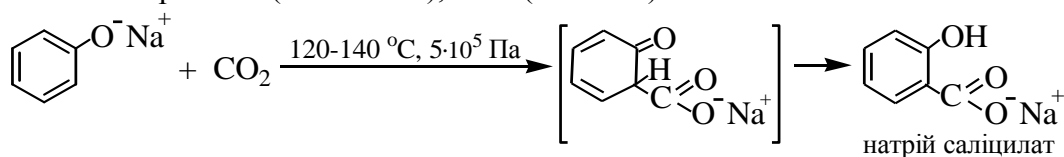
o- і *p*-Гідроксибензойні кислоти

Реакція Кольбе-Шмідта

Вихідна речовина: натрій фенолят.

Реагент: CO₂.

Умови: нагрівання (120-140 °С), тиск (5·10⁵ Па).

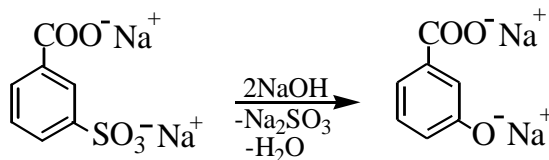


m-Гідроксибензойна кислота

Лужне сплавлення *m*-сульфобензойної кислоти

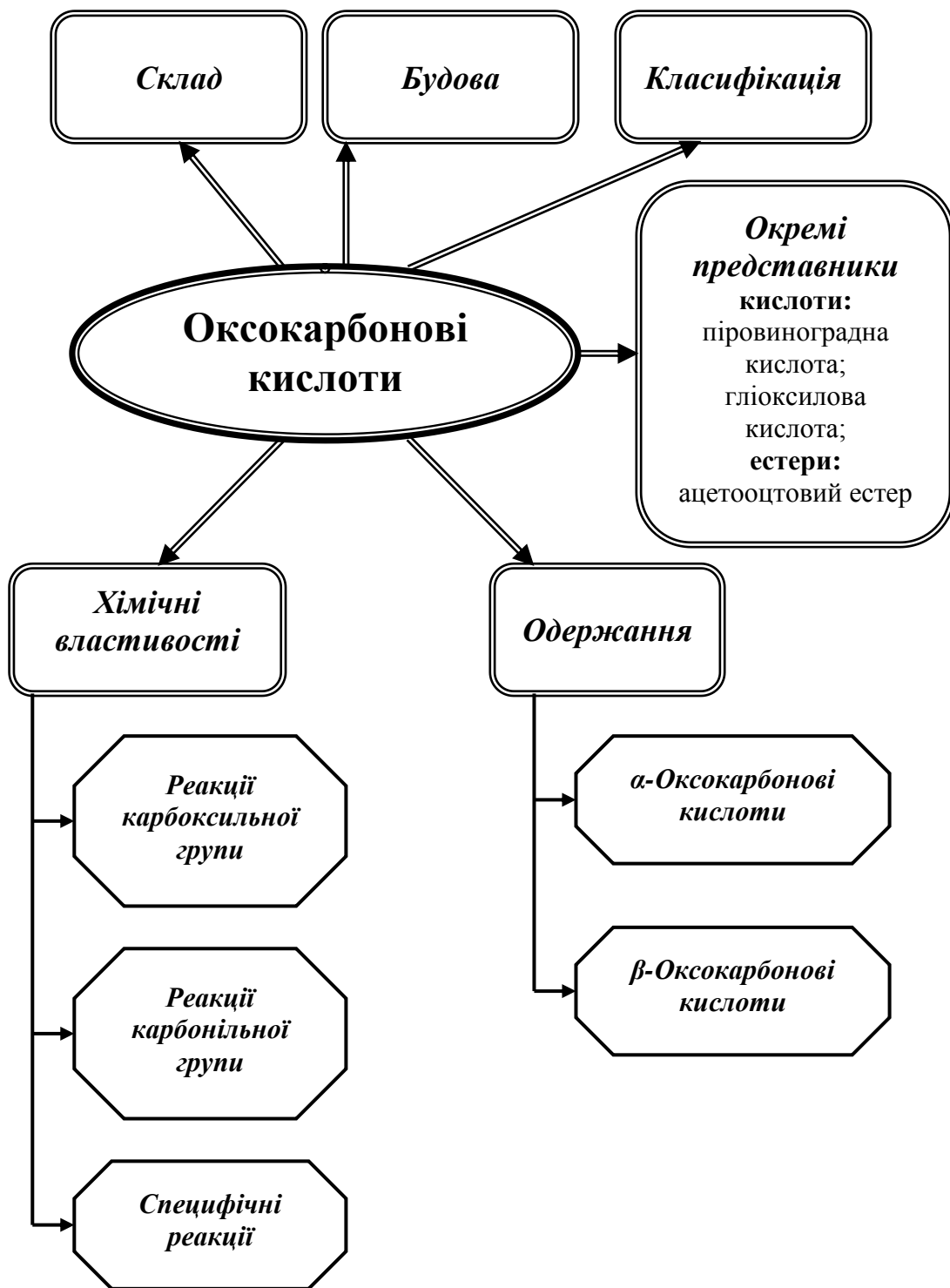
Вихідна речовина: динатрієва сіль *m*-сульфобензойної кислоти.

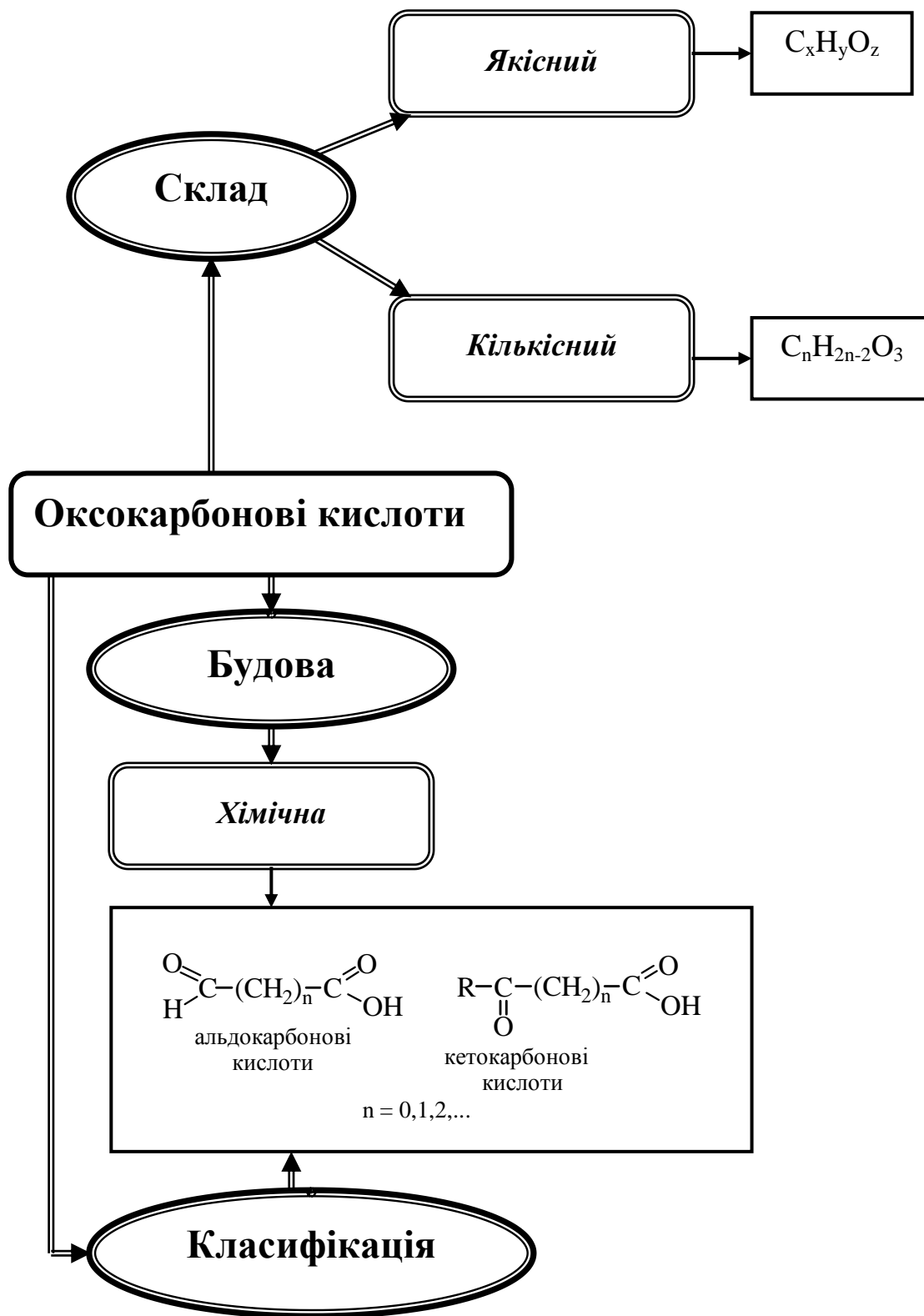
Реагент: NaOH.

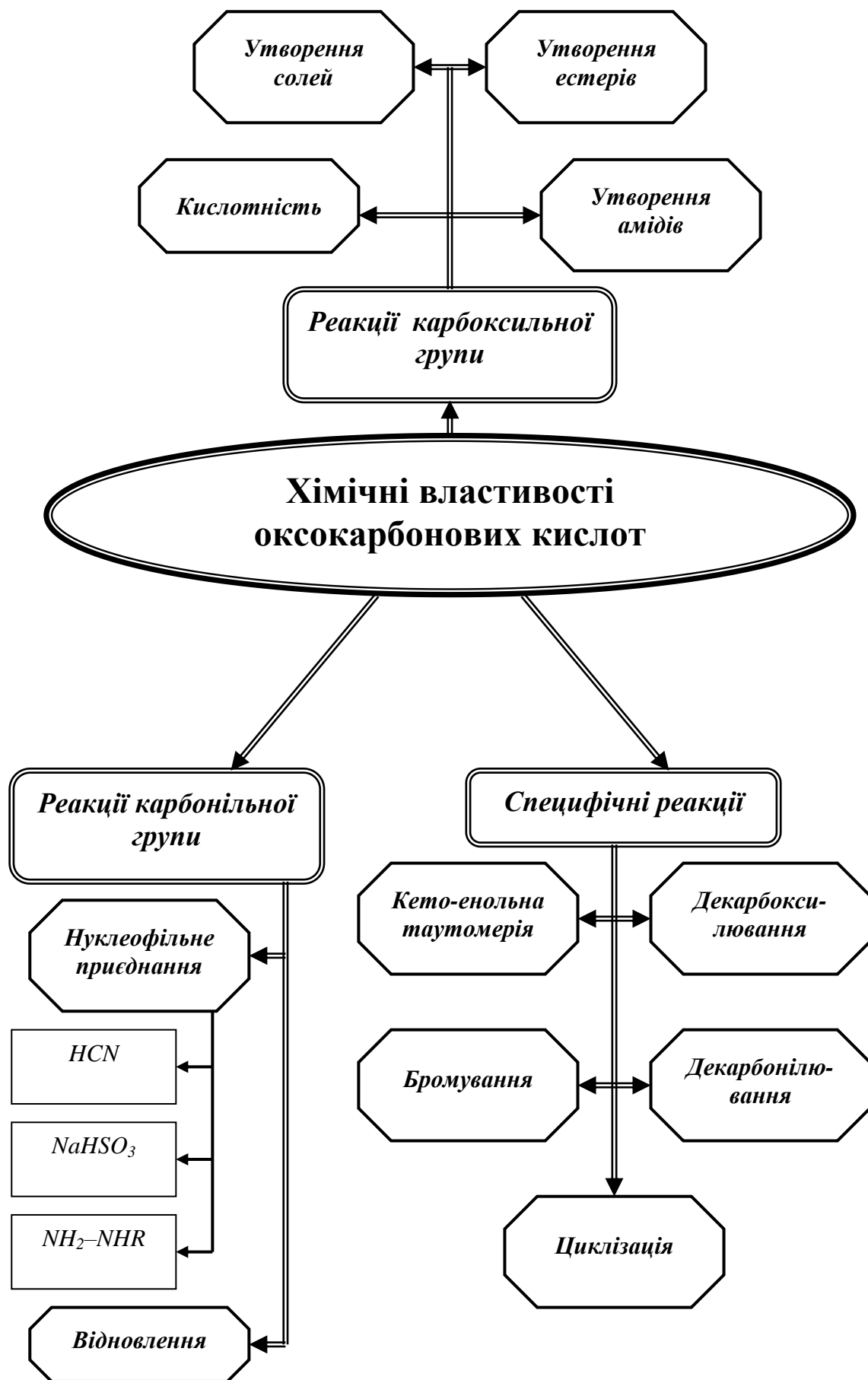


Реакція Кольбе-Шмідта

Вихідна речовина: калій фенолят





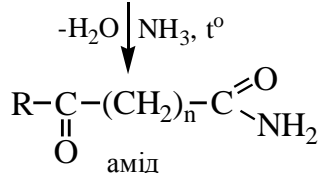
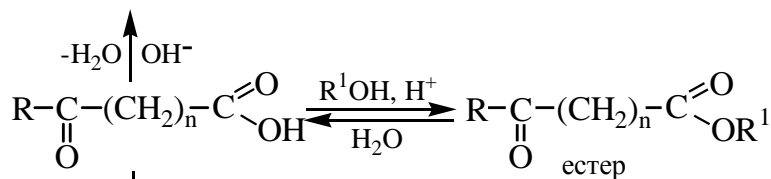
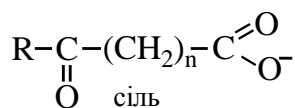
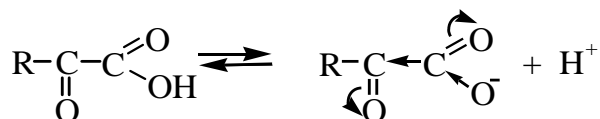


Хімічні властивості оксокарбонових кислот

Властивості карбоксильної групи

Кислотність

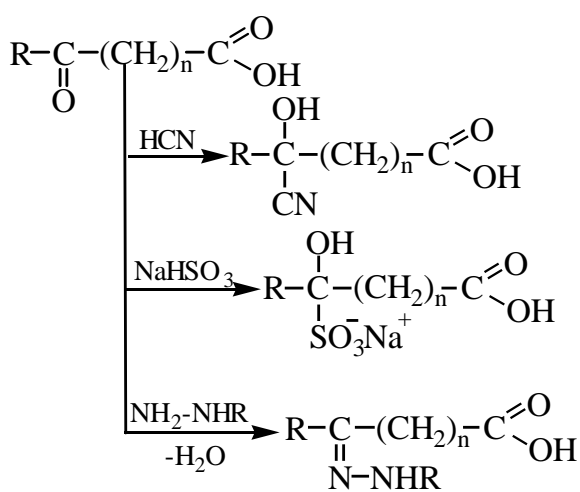
Оксогрупа ($>C=O$) – сильна електроноакцепторна група, яка володіє $-I$ - та $-M$ -ефектами, тому оксокислоти більш сильні кислоти, ніж відповідні карбонові кислоти, а α -оксокислоти відносяться до самих сильних карбонових кислот:



Хімічні властивості оксокарбонових кислот

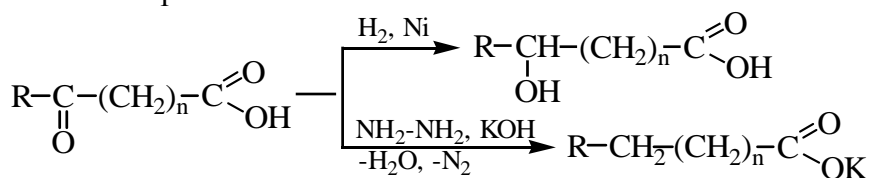
Реакції карбонільної групи

Нуклеофільне приєднання



Відновлення

Умови: нагрівання.

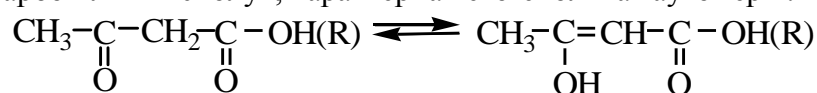


Хімічні властивості оксокарбонових кислот

Кето-енольна таутомерія

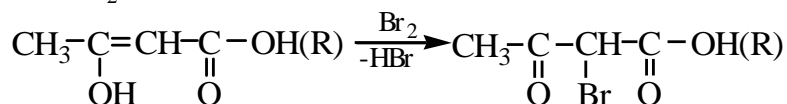
Умови: кисле або лужне середовище.

Для β-оксокарбонових кислот і особливо для їх естерів, як і для дикарбонільних сполук, характерна кето-енольна таутомерія:



Бромовання

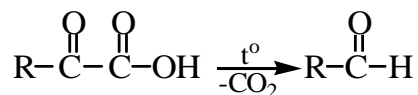
Реагент: Br₂.



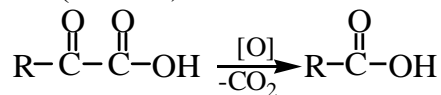
Декарбосилювання

α-Оксокарбонові кислоти

Умови: нагрівання.

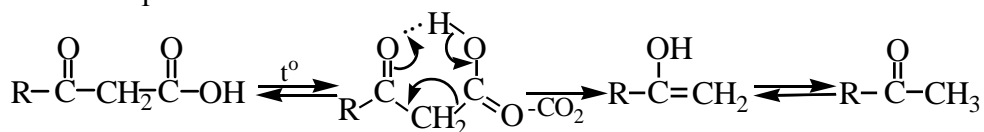


Реагент: окисник (KMnO₄).



β-Оксокарбонові кислоти

Умови: нагрівання.

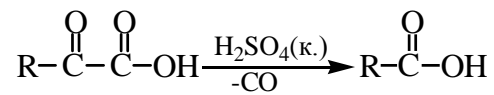


Хімічні властивості оксокарбонових кислот

Декарбонілювання

α -Оксокарбонові кислоти

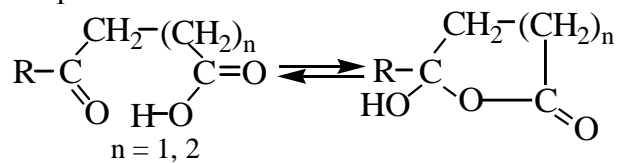
Реагент: H_2SO_4 (конц.).

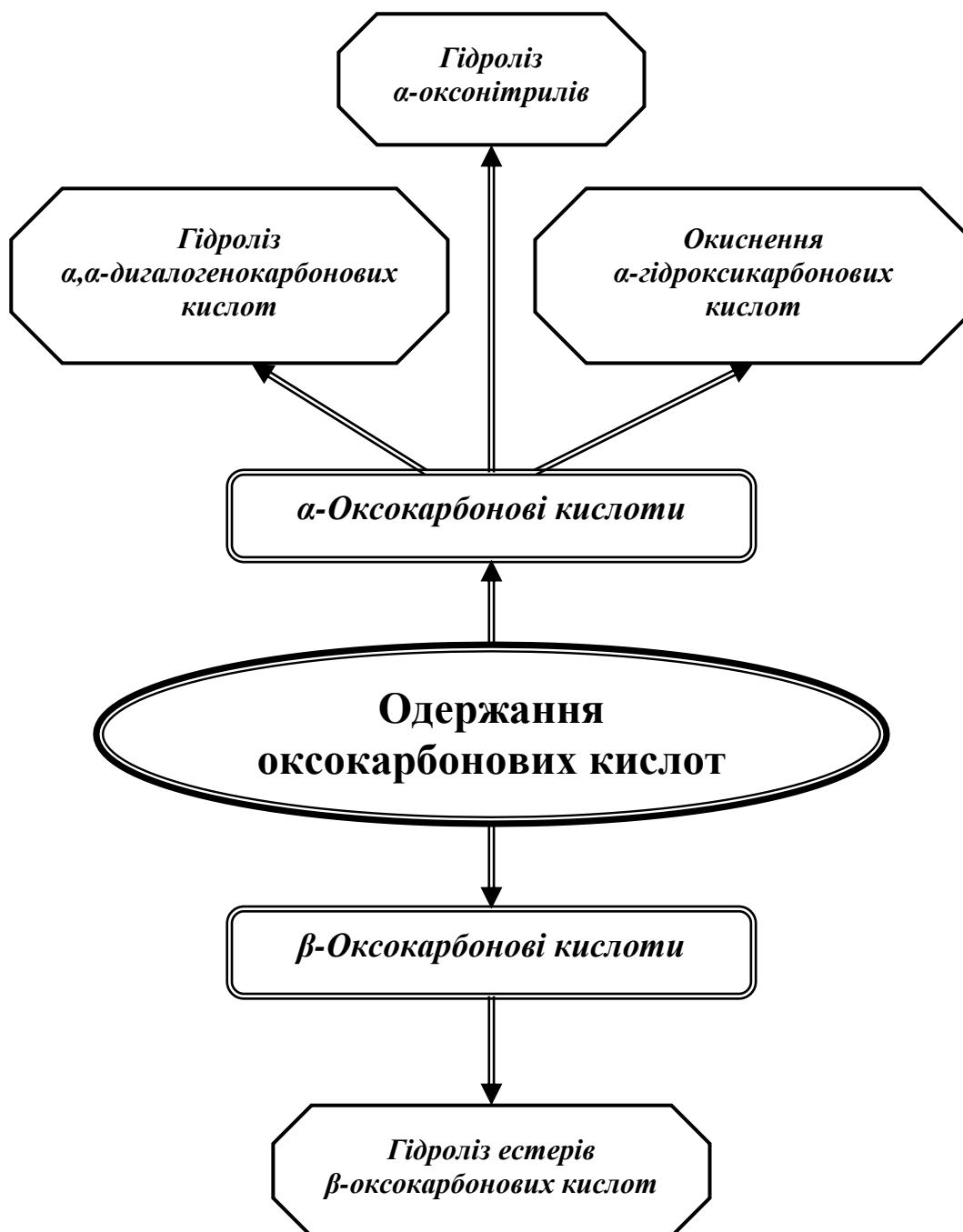


Циклізація

γ - і δ -Оксокарбонові кислоти

Умови: нагрівання.



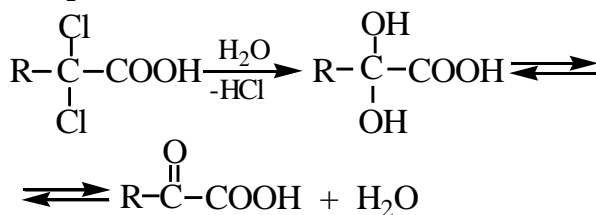


Одержання оксокарбонових кислот

α-Оксокарбонові кислоти

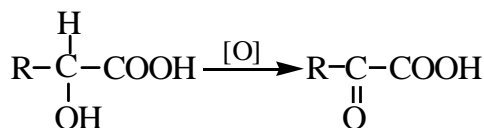
Гідроліз α,α-дигалогенокарбонових кислот

Реагент: H₂O.



Окиснення α-гідроксикарбонових кислот

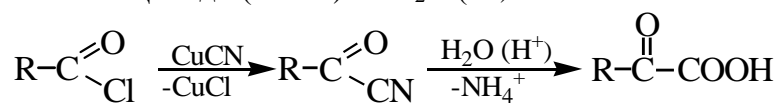
Реагент: звичайні окисники.



Гідроліз α-оксонітрилів

Вихідна речовина: галогеноангідриди карбонових кислот.

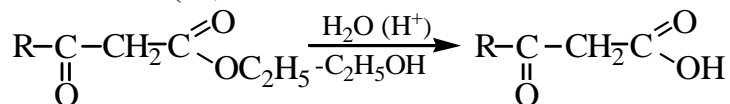
Реагент: 1. Ціаніди (CuCN). 2. H₂O (H⁺).

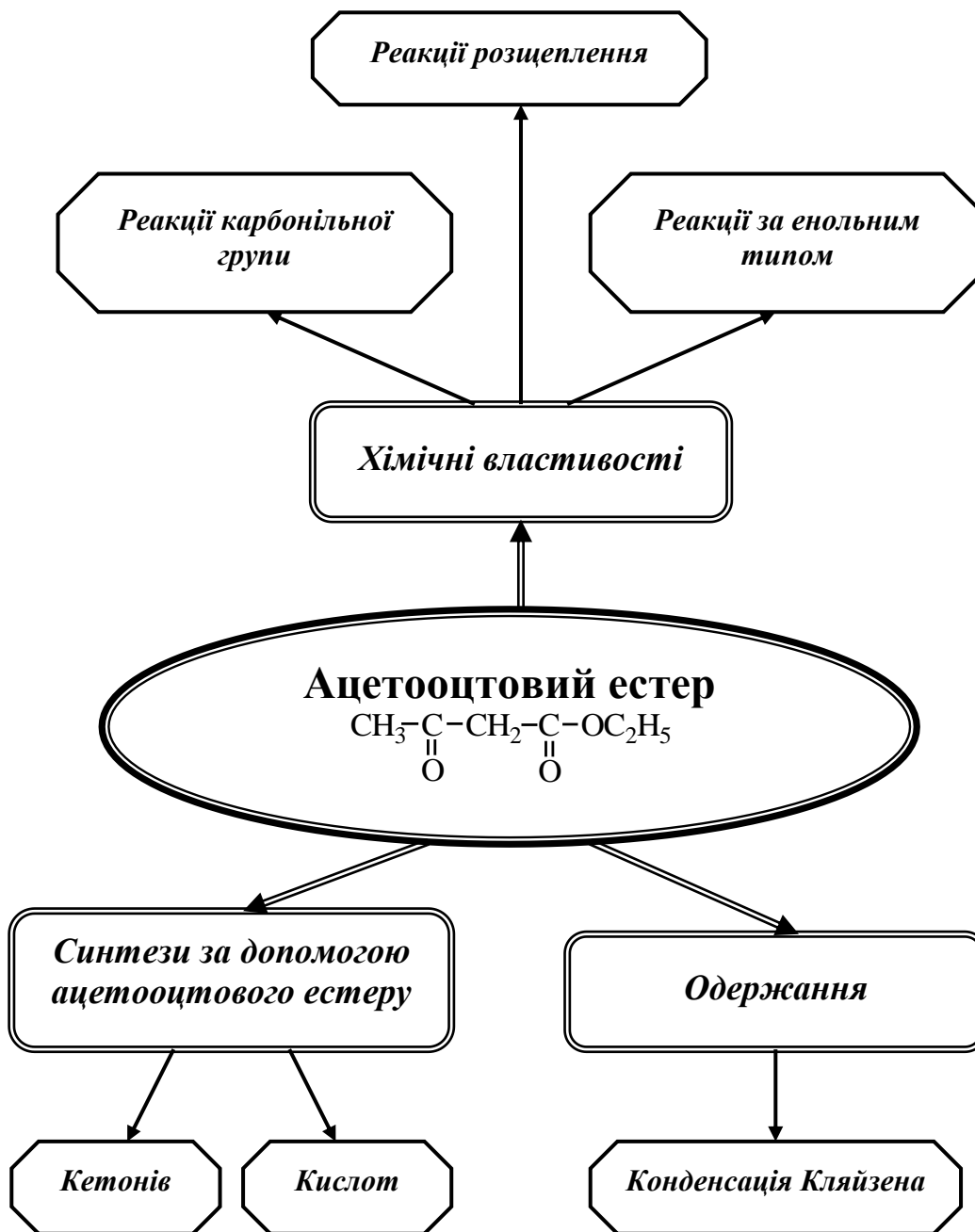


β-Оксокарбонові кислоти

Гідроліз естерів β-оксокарбонових кислот

Реагент: H₂O (H⁺).







Хімічні властивості ацетооцтового естеру

Реакції карбонільної групи

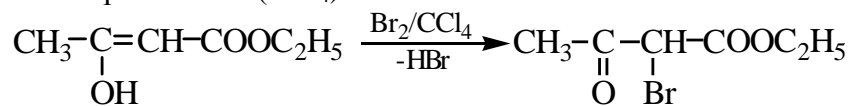
Аналогічні реакціям за карбонільною групою оксокарбонових кислот

Реакції за енольним типом

Бромовання

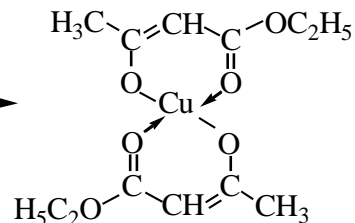
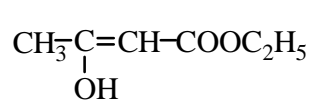
Реагент: Br₂.

Умови: розчинник (CCl₄).



Утворення комплексів

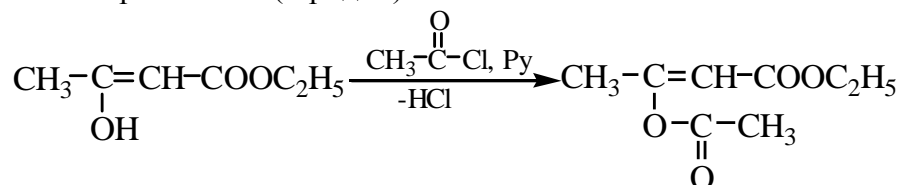
Реагент: солі важких металів.



Ацилювання

Реагент: CH₃-C(=O)-Cl.

Умови: розчинник (піридин).

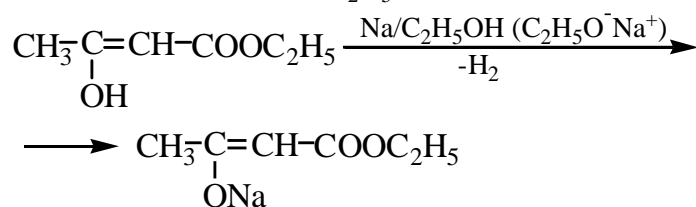


Хімічні властивості ацетооцтового естеру

Реакції за енольним типом

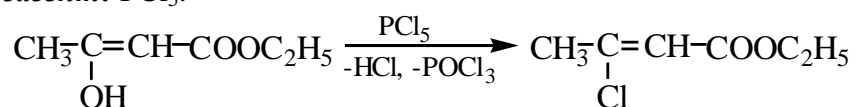
Взаємодія з натрієм

Реагент: Na в етанолі або $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \text{Na}^+$.



Взаємодія з PCl_5

Реагент: PCl_5 .

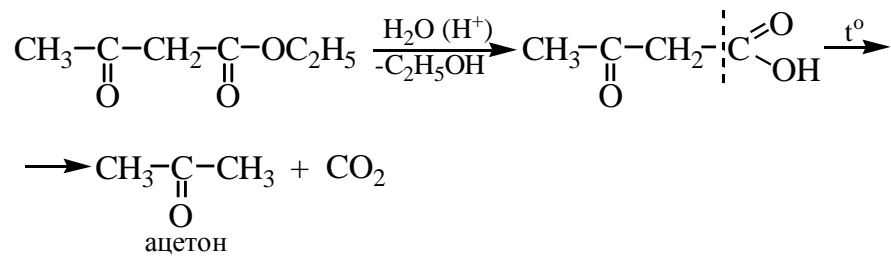


Хімічні властивості ацетооцтового естеру

Реакції розщеплення

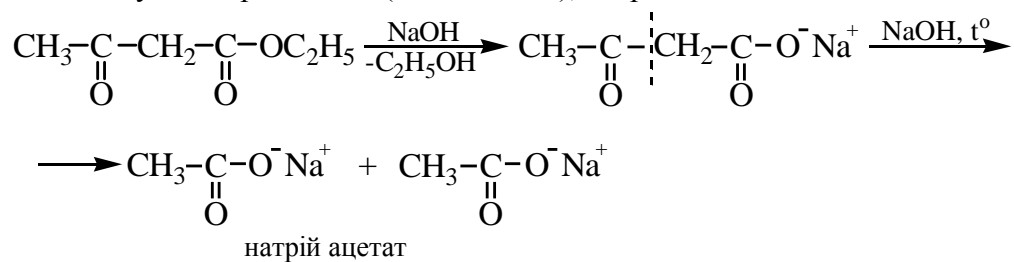
Розщеплення за кетонним типом

Умови: кисле середовище, нагрівання.



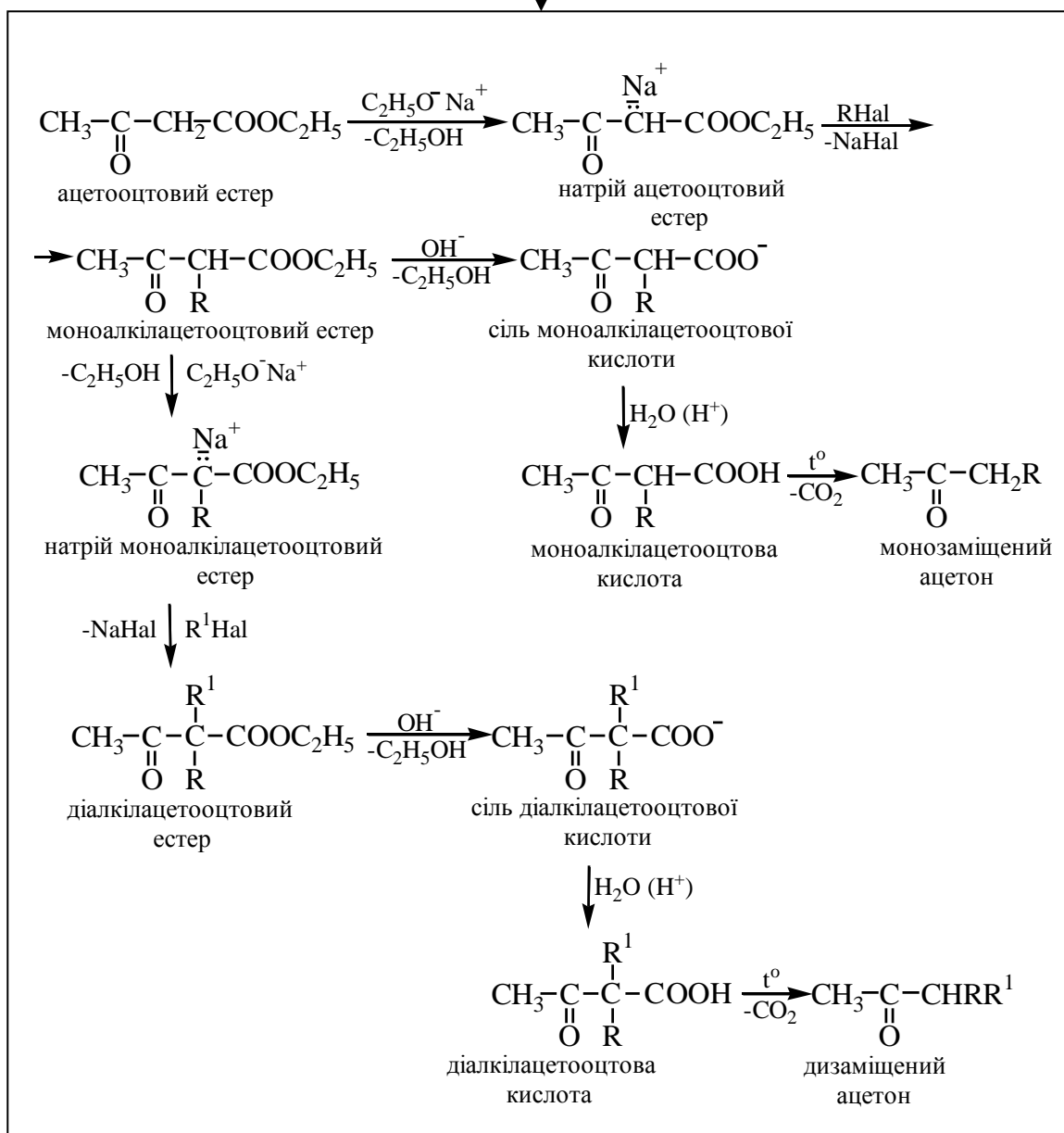
Розщеплення за кислотним типом

Умови: лужне середовище (NaOH конц.), нагрівання.



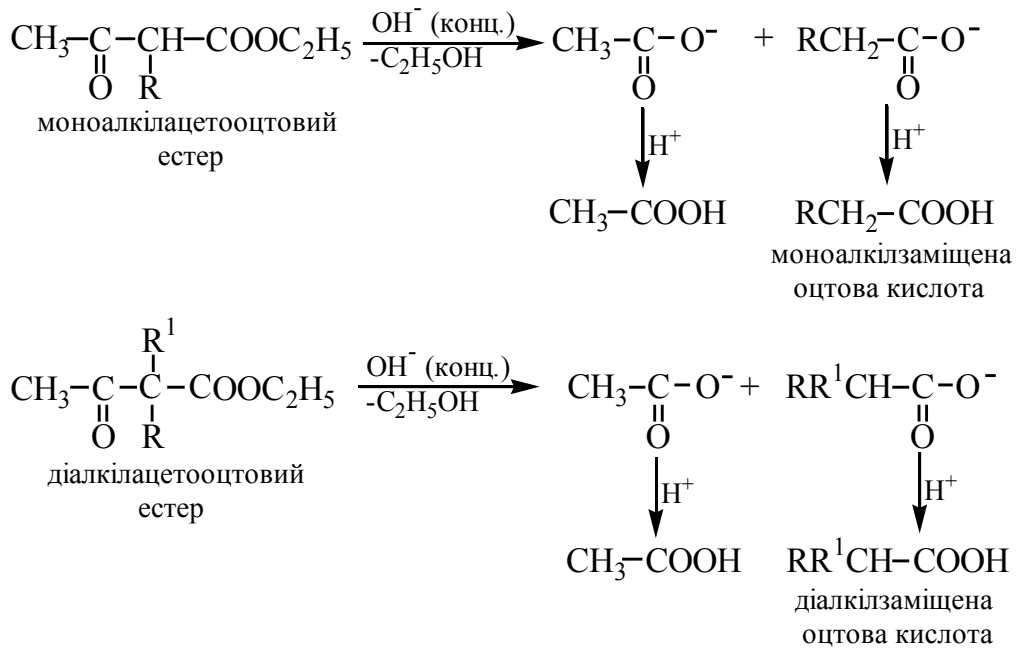
Синтези за допомогою ацетооцтового естеру

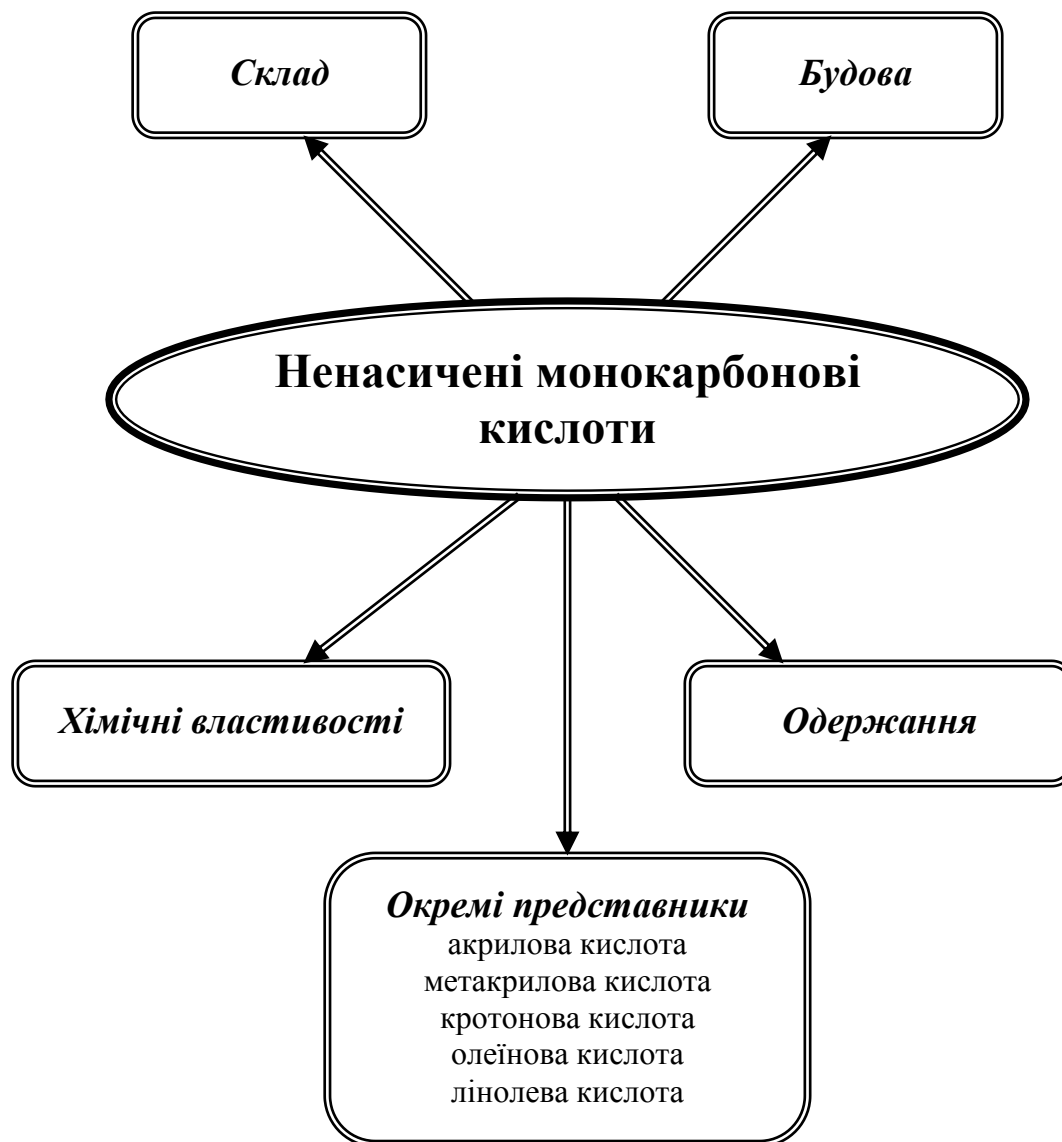
Синтез кетонів

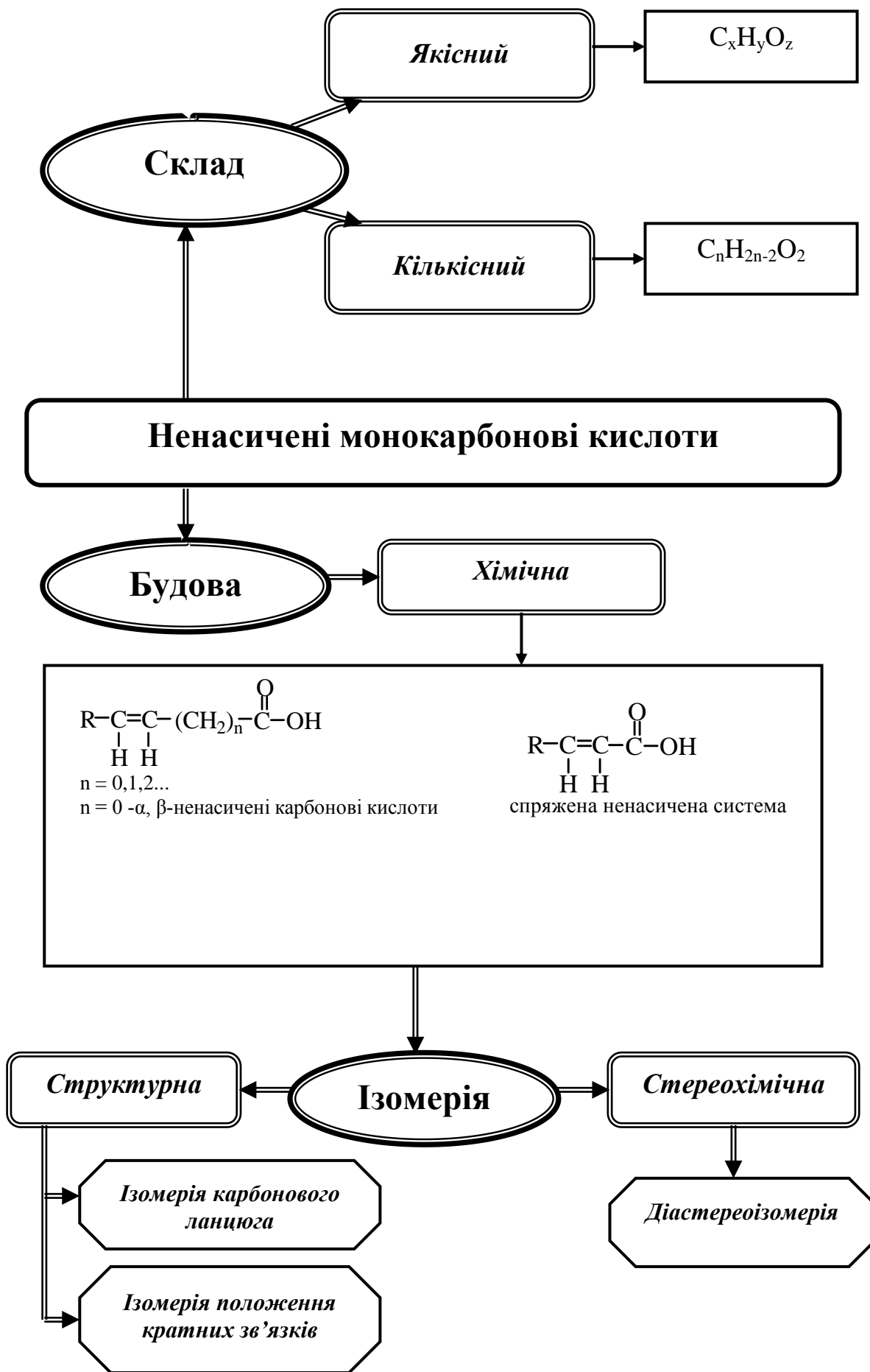


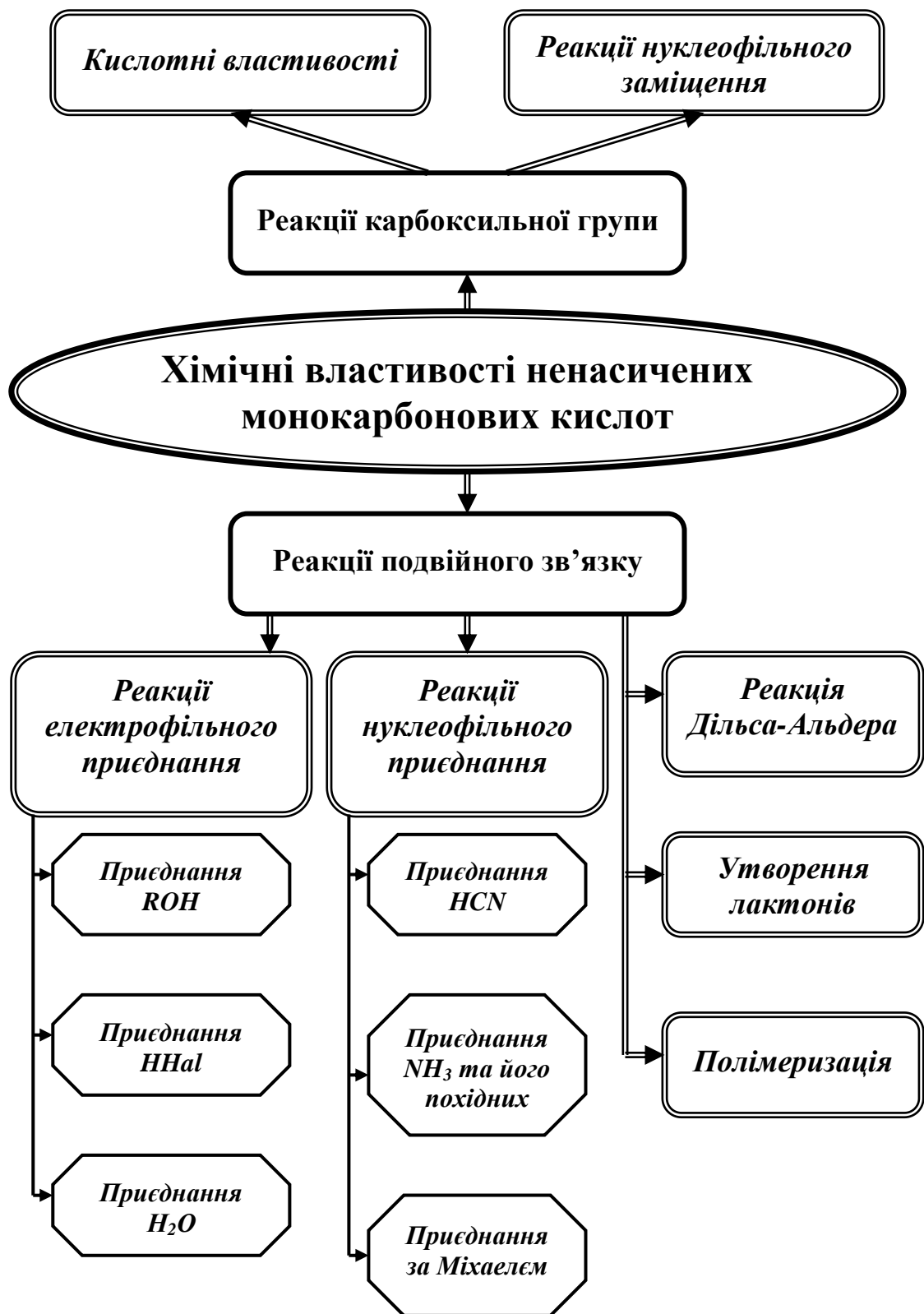
Синтези за допомогою ацетооцтового естера

Синтез кислот









Хімічні властивості ненасичених монокарбонових кислот

Реакції карбоксильної групи

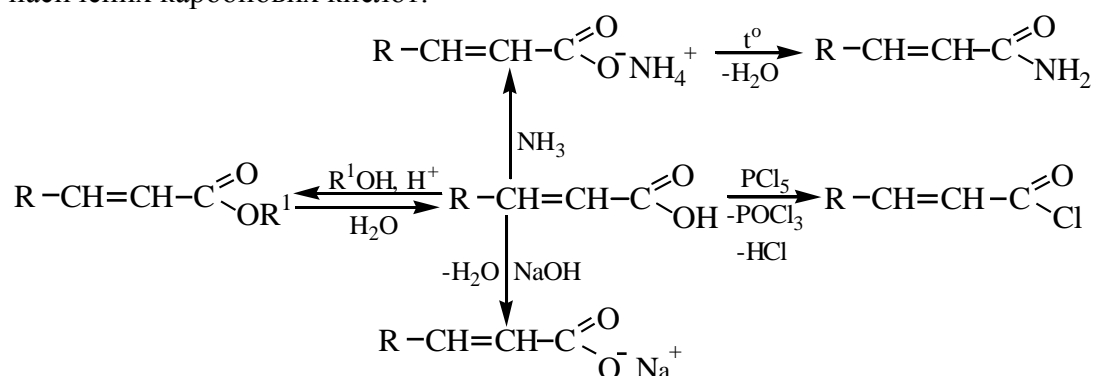
Кислотні властивості

Якщо поруч з карбоксильною групою знаходиться атом карбону подвійного зв'язку ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$), то сила кислоти підвищується. Це пов'язано з тим, що у ненасиченого α -атома карбону, який знаходиться у стані sp^2 -гібридизації, електрони відтягнуті ближче до ядра, ніж у насиченого атома карбону, який знаходиться у стані sp^3 -гібридизації. Цей факт пояснюється відносно більшим внеском s -орбиталей в електронну структуру sp^2 -гібриду. В результаті sp^2 -гібридизації атоми карбону володіють меншою здатністю віддавати електрони в порівнянні з sp^3 -гібридизованими насиченими атомами карбону. Тому акрилова кислота більш сильна, ніж пропіонова. Цей ефект ще більш сильно виражений у випадку потрійного зв'язку ($\text{CH}\equiv\text{C}-\text{COOH}$), коли атоми карбону знаходяться у стані sp -гібридизації.

Кислотність зменшується в ряду
 $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{COOH} > \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH} > \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$

Реакції нуклеофільного заміщення

Для ненасичених монокарбонових кислот характерні усі властивості насичених карбонових кислот:



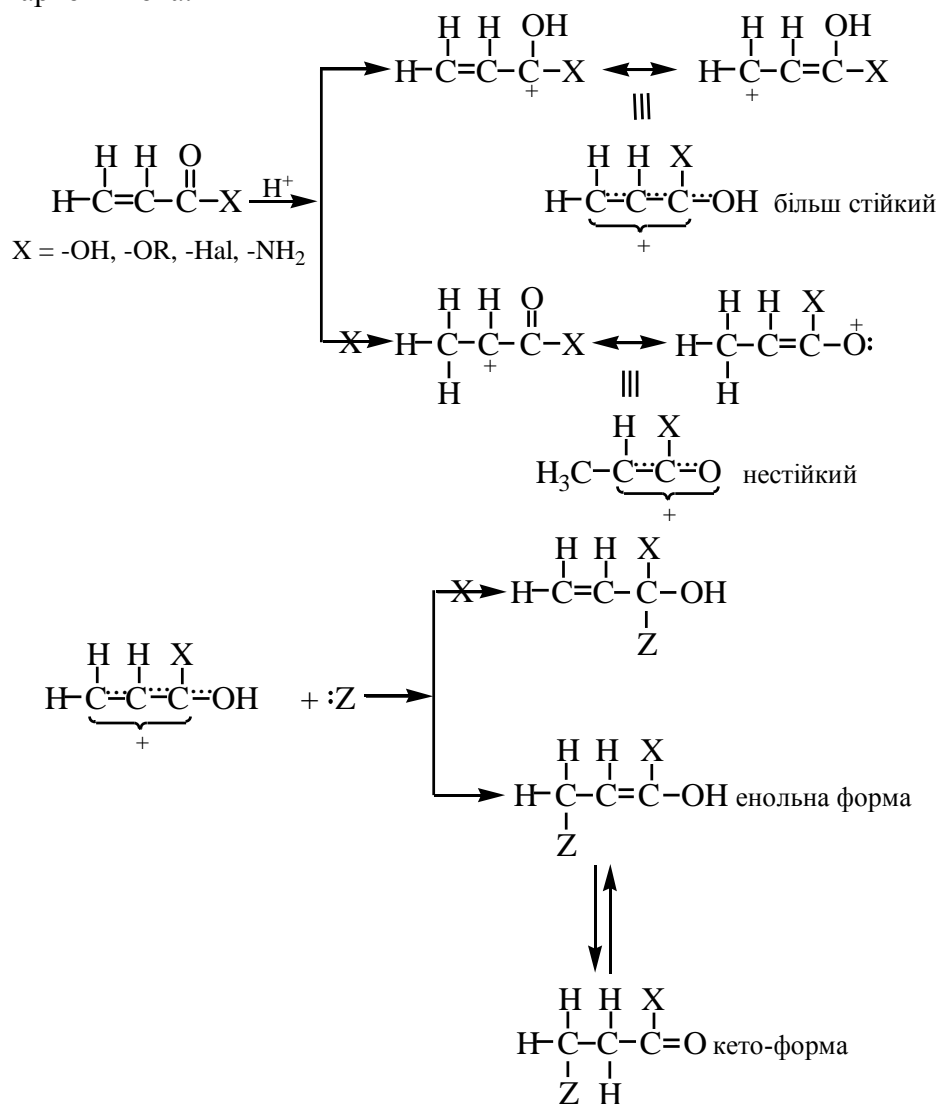
Хімічні властивості ненасичених монокарбонових кислот

Реакції подвійного зв'язку

Реакції електрофільного приєднання (A_E)

Механізм

Присутність у молекулі карбоксильної групи не тільки зменшує реакційну здатність подвійного зв'язку $C=C$ по відношенню до електрофільного приєднання, але й направляє приєднання проти правила В. Марковнікова:



Хімічні властивості ненасичених монокарбонових кислот

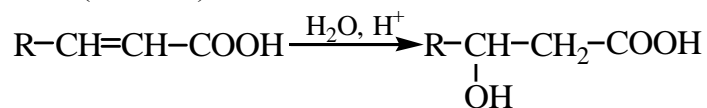
Реакції подвійного зв'язку

Реакції електрофільного приєднання (A_E)

Приєднання води

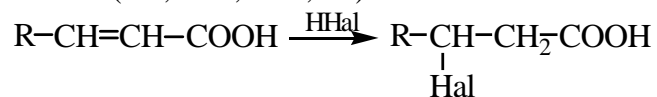
Реагент: H_2O .

Умови: kat (кислота).



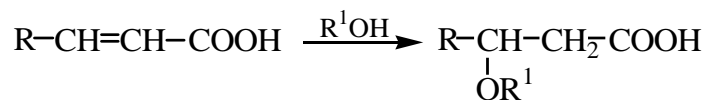
Приєднання гідроген галогенідів

Реагент: $HHal$ (HF ; HCl ; HBr ; HI)



Приєднання спиртів

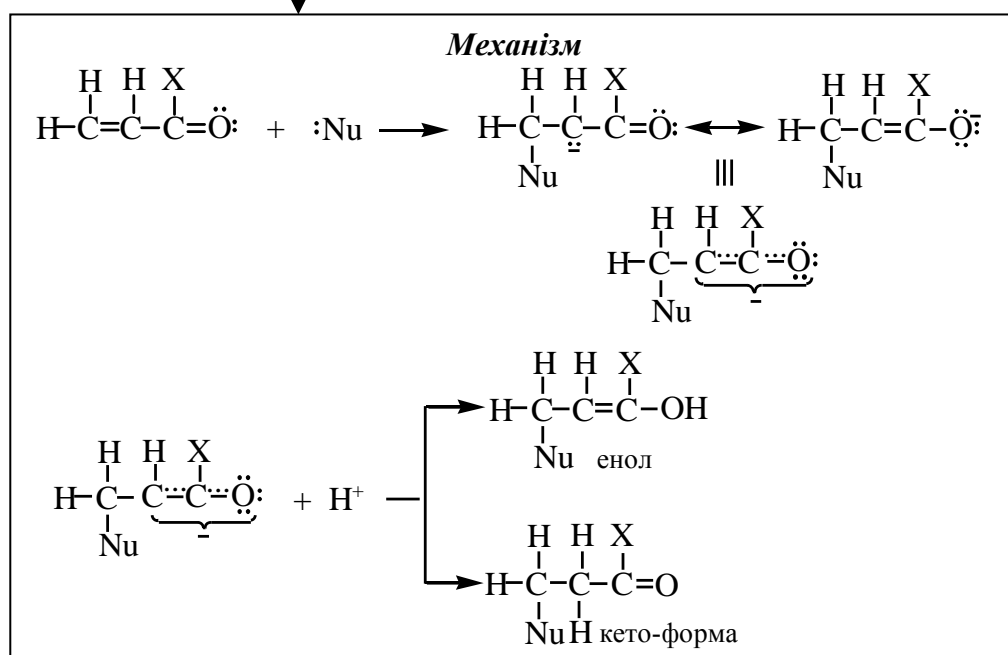
Реагент: R^1OH .



Хімічні властивості ненасичених монокарбонових кислот

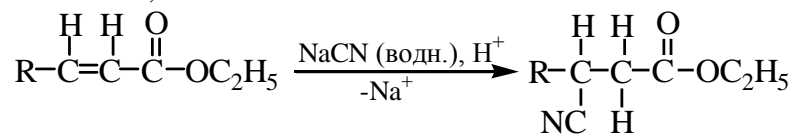
Реакції подвійного зв'язку

Реакції нуклеофільного приєднання (A_N)



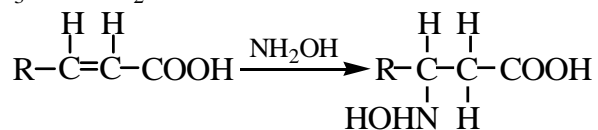
Приєднання HCN

Реагент: NaCN, HAn.



Приєднання NH_3 та його похідних

Реагент: NH_3 або NH_2X .



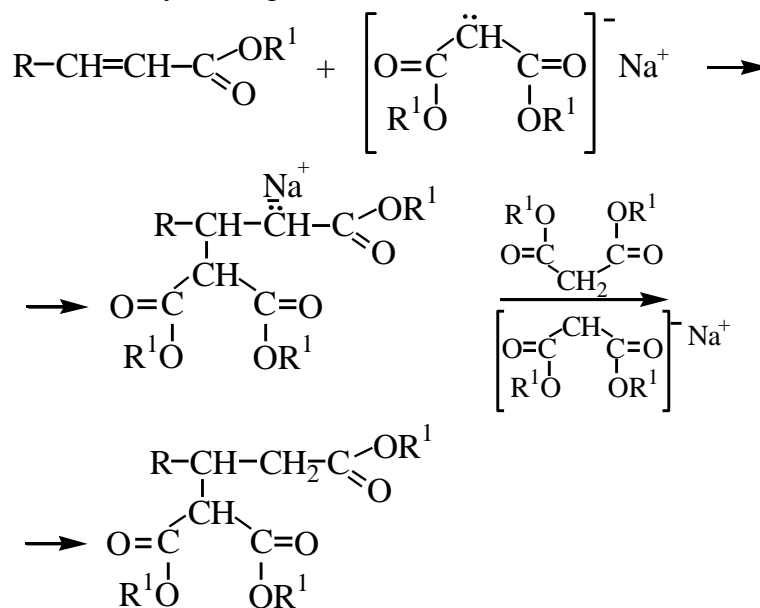
Хімічні властивості ненасичених монокарбонових кислот

Реакції подвійного зв'язку

Реакції нуклеофільного приєднання (A_N)

Приєднання за Міхаелс

Реагент: ацетооцтовий естер; малонові естери; ацетилацетон.
Умови: сильно лужне середовище.

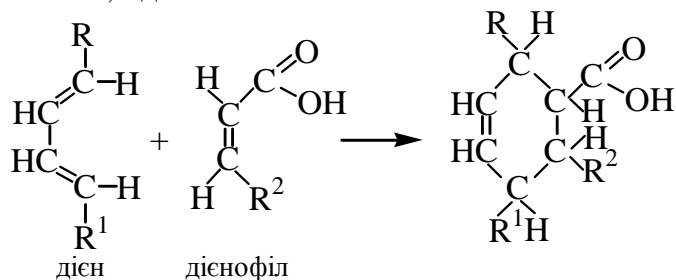


Хімічні властивості ненасичених монокарбонових кислот

Реакції подвійного зв'язку

Реакція Дільса-Альдера

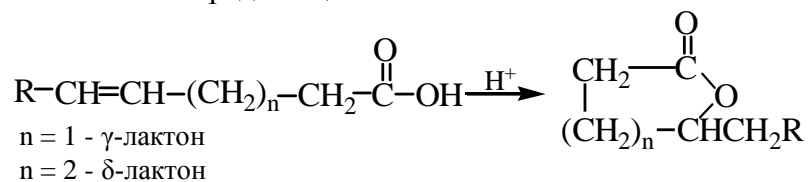
Реагент: алка-1,3-дієни.



Утворення лактонів

Вихідна речовина: $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{COOH}$,
де $n = 1, 2$.

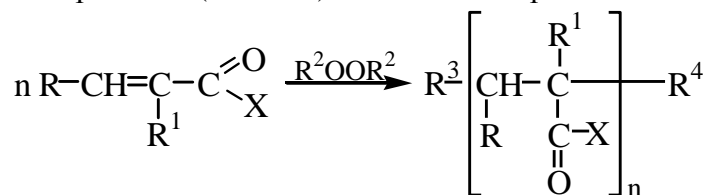
Умови: кисле середовище.



Полімеризація

Вихідні речовини: α, β -ненасичені карбонові кислоти та деякі їх похідні.

Умови: пероксиди (R^2OOR^2) або каталізатори.



$\text{X} = -\text{OH}, -\text{OR}^5, -\text{NH}_2$.

R^3, R^4 - кінцеві групи



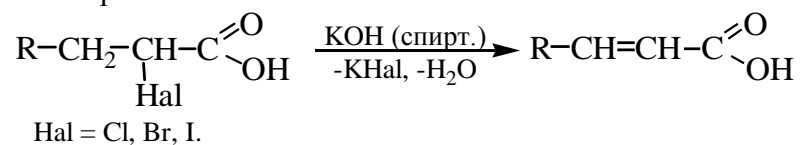
Одержання ненасичених монокарбонових кислот

Загальні методи

Дегідрогенгалогенування α -галогенокарбонових кислот

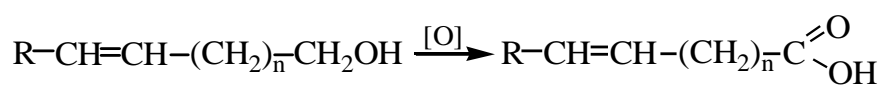
Реагент: KOH (NaOH) спиртовий.

Умови: нагрівання.



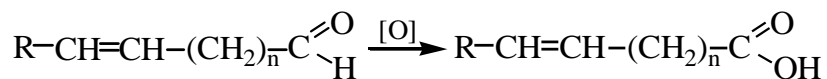
Окиснення відповідних спиртів

Реагент: м'які окисники.



Окиснення відповідних альдегідів

Реагент: м'які окисники.



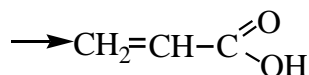
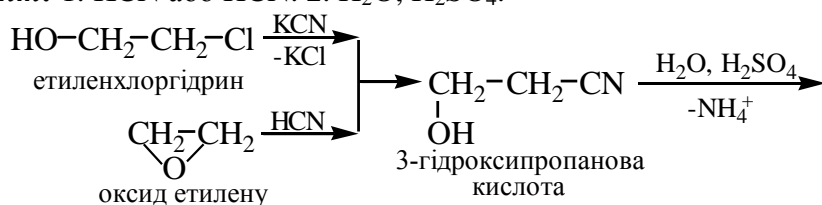
Одержання ненасичених монокарбонових кислот

*Одержання окремих представників
ненасичених монокарбонових кислот*

Одержання акрилової кислоти

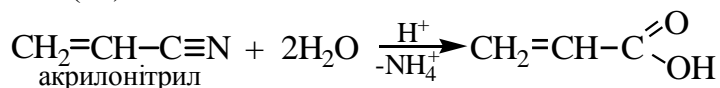
Вихідна речовина: етиленхлоргідрин або оксид етилену.

Реагент: 1. KCN або HCN. 2. H₂O, H₂SO₄.



Вихідна речовина: акрилонітрил.

Реагент: H₂O (H⁺).

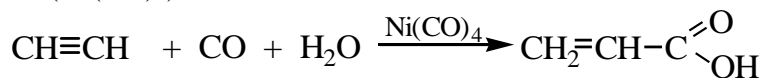


Реакція Ренне

Вихідна речовина: CH≡CH.

Реагент: CO, H₂O.

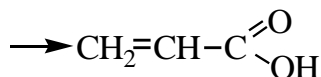
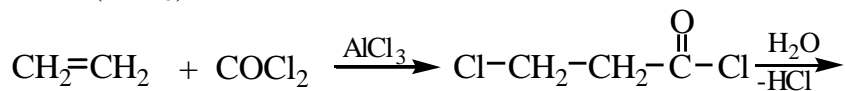
Умови: kat (Ni(CO)₄).



Вихідна речовина: CH₂=CH₂.

Реагент: COCl₂.

Умови: kat (AlCl₃).



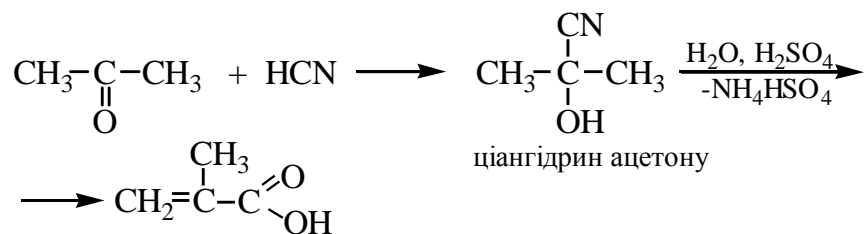
Одержання ненасичених монокарбонових кислот

Одержання окремих представників ненасичених монокарбонових кислот

Одержання метакрилової кислоти

Вихідна речовина: ацетон.

Реагент: HCN.

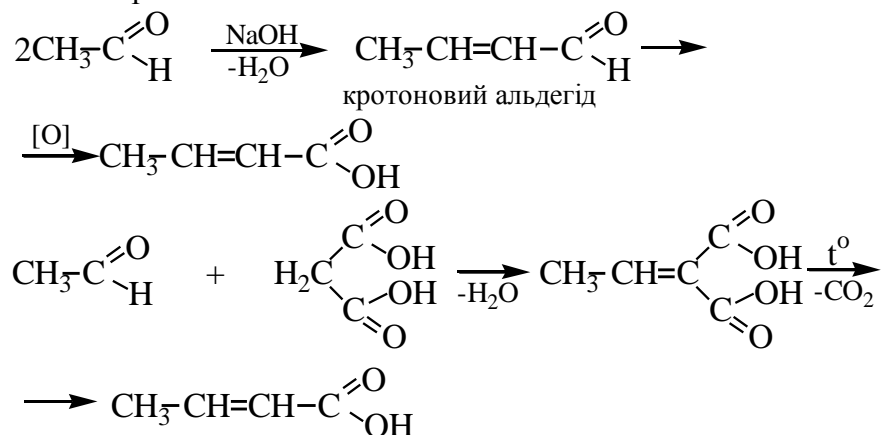


Одержання кротонової кислоти

Вихідна речовина: оцтовий альдегід

Реагент: 1. NaOH. 2. М'які окисники.

Умови: нагрівання.



Одержання ненасичених монокарбонових кислот

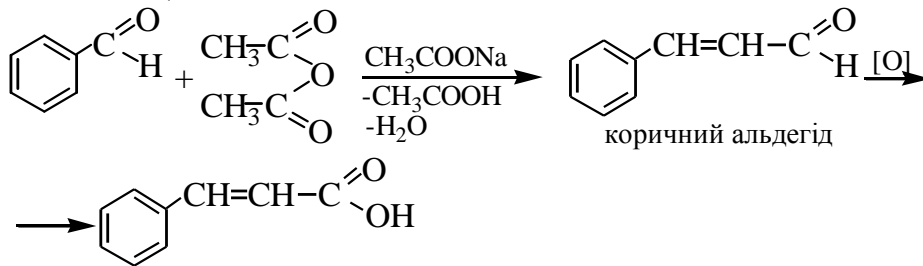
Одержання окремих представників ненасичених монокарбонових кислот

Одержання коричної кислоти

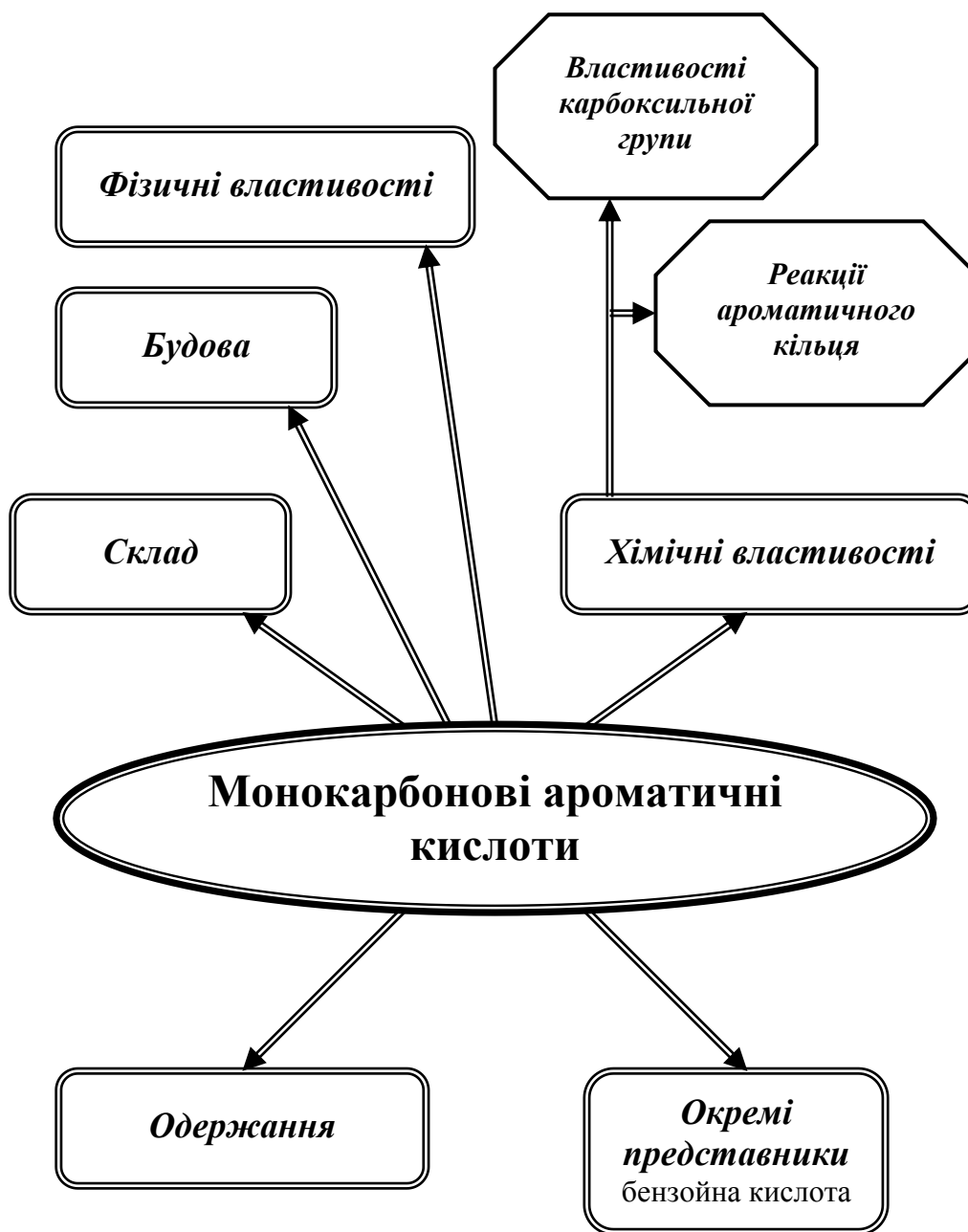
Вихідна речовина: бензальдегід (C_6H_5CHO).

Реагент: оцтовий ангідрид $(CH_3CO)_2O$.

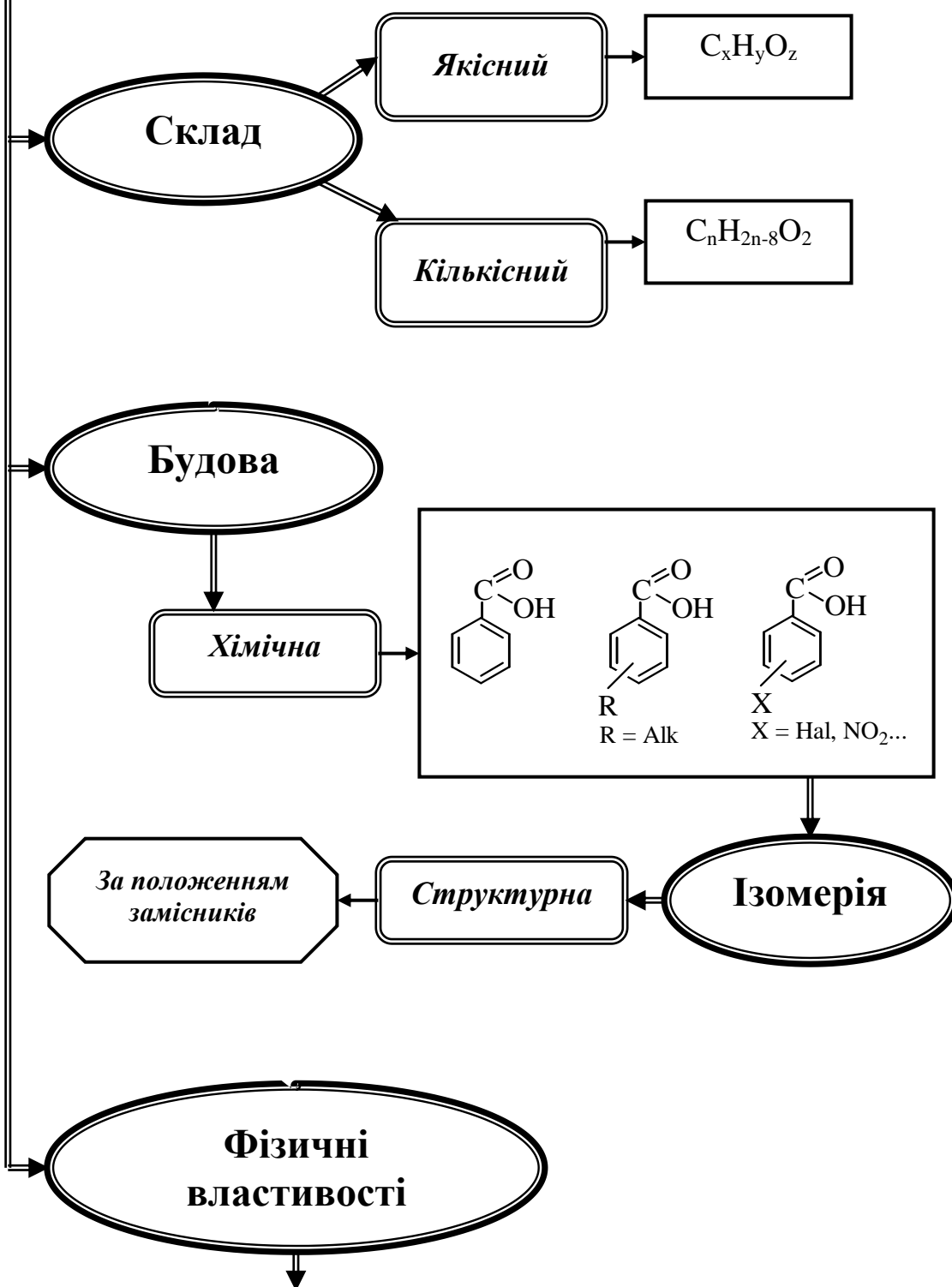
Умови: kat (CH_3COONa або K_2CO_3).







Монокарбонові ароматичні кислоти



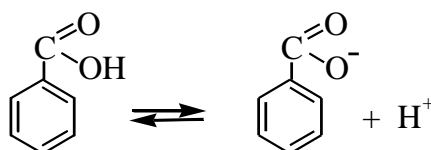
Ароматичні кислоти – кристалічні речовини, погано розчинні у воді і добре розчинні в полярних органічних розчинниках



Хімічні властивості ароматичних монокарбонових кислот

Реакції карбоксильної групи

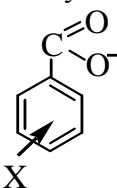
Кислотні властивості



Бензойна кислота більш сильна ($K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$), ніж оцтова ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$). Це пов'язано з більшим позитивним індукційним ефектом алкілів в порівнянні з фенілом.

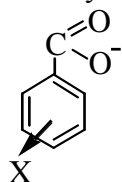
Для ароматичних кислот вплив замісників наступний:

1. Електронодонорні групи зменшують силу бензойної кислоти:



X = -CH₃, -OH, -NH₂, -OR

2. Електроакцепторні групи збільшують силу бензойної кислоти:

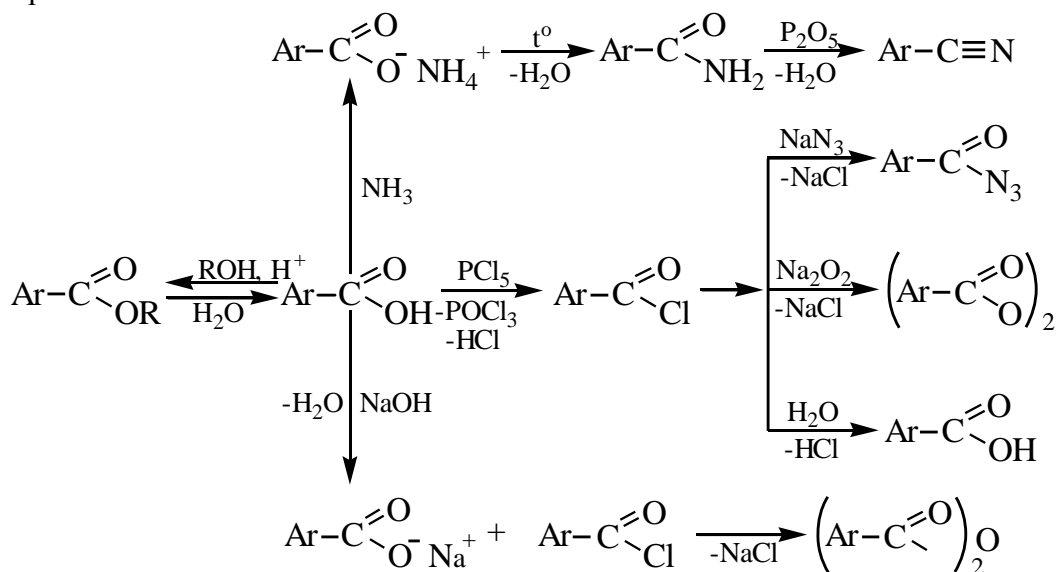


X = -Cl, -NO₂

Групи -OH, -OCH₃ та -Cl діють двояко: якщо вони знаходяться в *m*-положенні, то виявляють електроакцепторний індукційний ефект, збільшуючи силу кислоти; якщо знаходяться в *p*-положенні, то володіють електрондонорним мезомерним ефектом, зменшуючи силу кислоти.

o-Заміщені ароматичні кислоти не вкладаються в цей ряд. Майже усі *o*-замісники впливають однаково – підвищують силу кислоти незалежно від того, являються вони електрондонорними чи електроакцепторними замісниками, причому цей ефект надзвичайно великий

Ароматичні кислоти володіють усіма загальними властивостями карбонових кислот:



Реакції карбоксильної групи

**Хімічні властивості
ароматичних
монокарбонових кислот**

Реакції ароматичного кільця

Реакції електрофільного заміщення (S_E)

Карбоксильна група – орієтант другого роду, тому що вона знижує реакційну здатність кільця, направляє другий замісник в *m*-положення

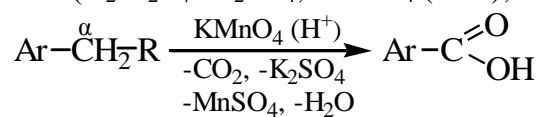


Одержання ароматичних монокарбонових кислот

Окиснення ароматичних вуглеводнів

Вихідна речовина: Ar-CH₂-R.

Реагент: окисник (K₂Cr₂O₇+H₂SO₄; KMnO₄ (OH⁻); KMnO₄ (H⁺)).



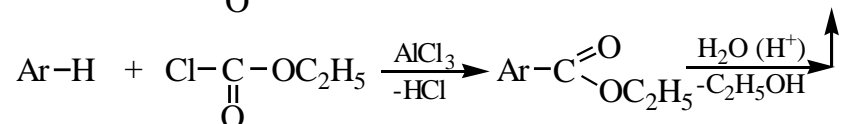
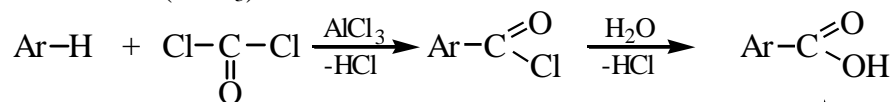
Вуглеводневий боковий ланцюг в ароматичних сполуках окиснюється за α-атомом карбону

Ацилювання за Фріделем-Крафтсом

Вихідна речовина: Ar-H.

Реагент: фосген або естер хлорокарбонатної кислоти.

Умови: kat (AlCl₃).



Одержання монокарбонових ароматичних кислот

Введення нітрильної групи та її гідроліз

1. Сплавлення солей сульфокислот з NaCN

Вихідна речовина: солі сульфокислот ($\text{Ar-SO}_3^- \text{Na}^+$)

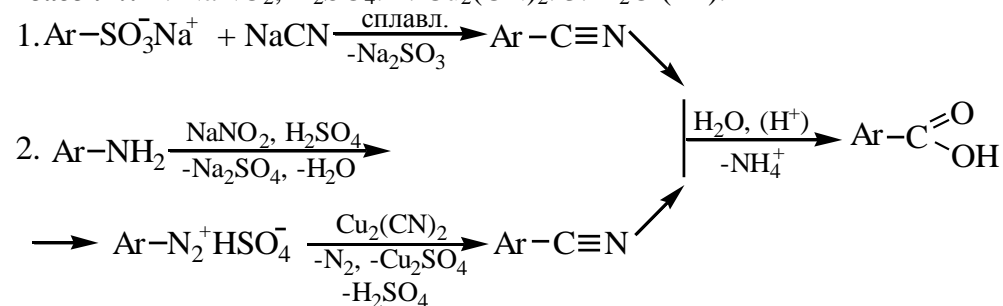
Реагент: 1. NaCN. 2. H_2O (H^+).

Умови: сплавлення.

2. Заміна аміногрупи на $-\text{C}\equiv\text{N}$ через сіль діазонію

Вихідна речовина: ароматичний амін (Ar-NH_2).

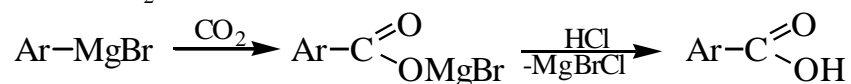
Реагент: 1. NaNO_2 , H_2SO_4 . 2. $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$. 3. H_2O (H^+).



Використання магнійорганічних сполук

Вихідна речовина: Ar-MgBr .

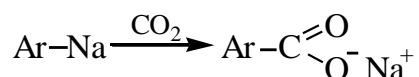
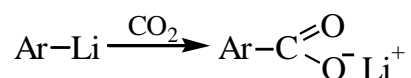
Реагент: 1. CO_2 . 2. HCl .

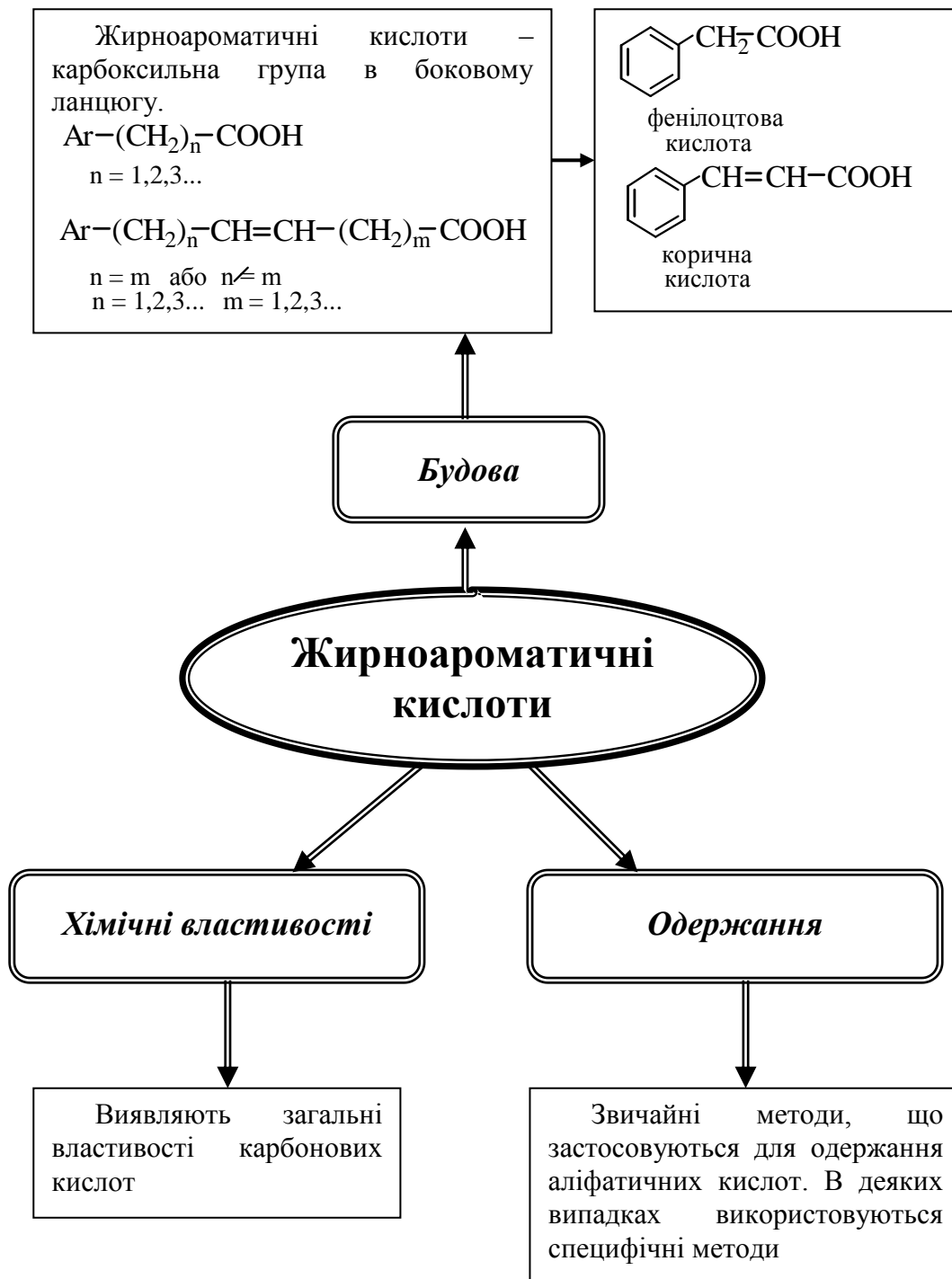


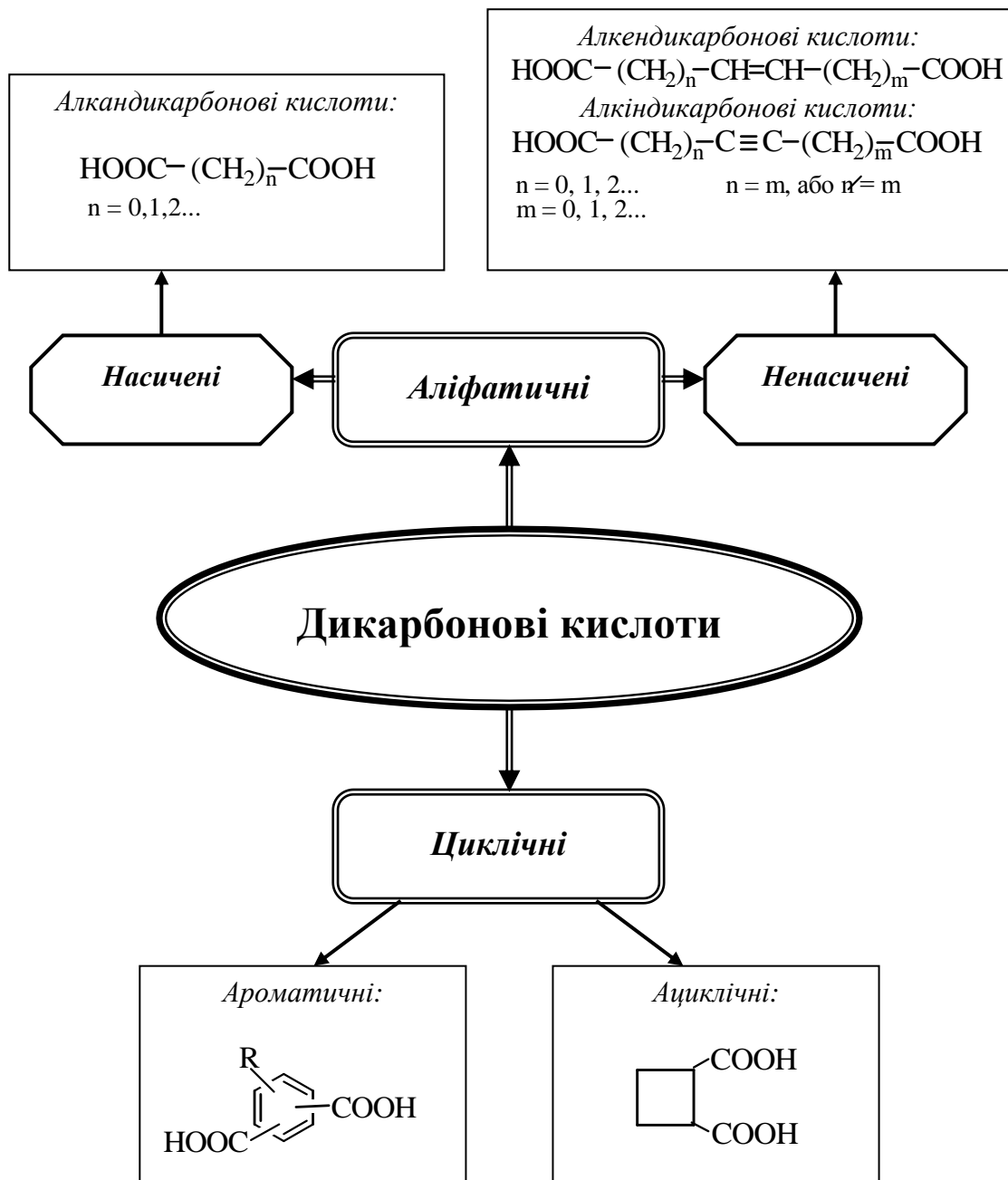
Карбоксилювання Na- та Li-аренів

Вихідна речовина: Na- та Li-арен (Ar-Met).

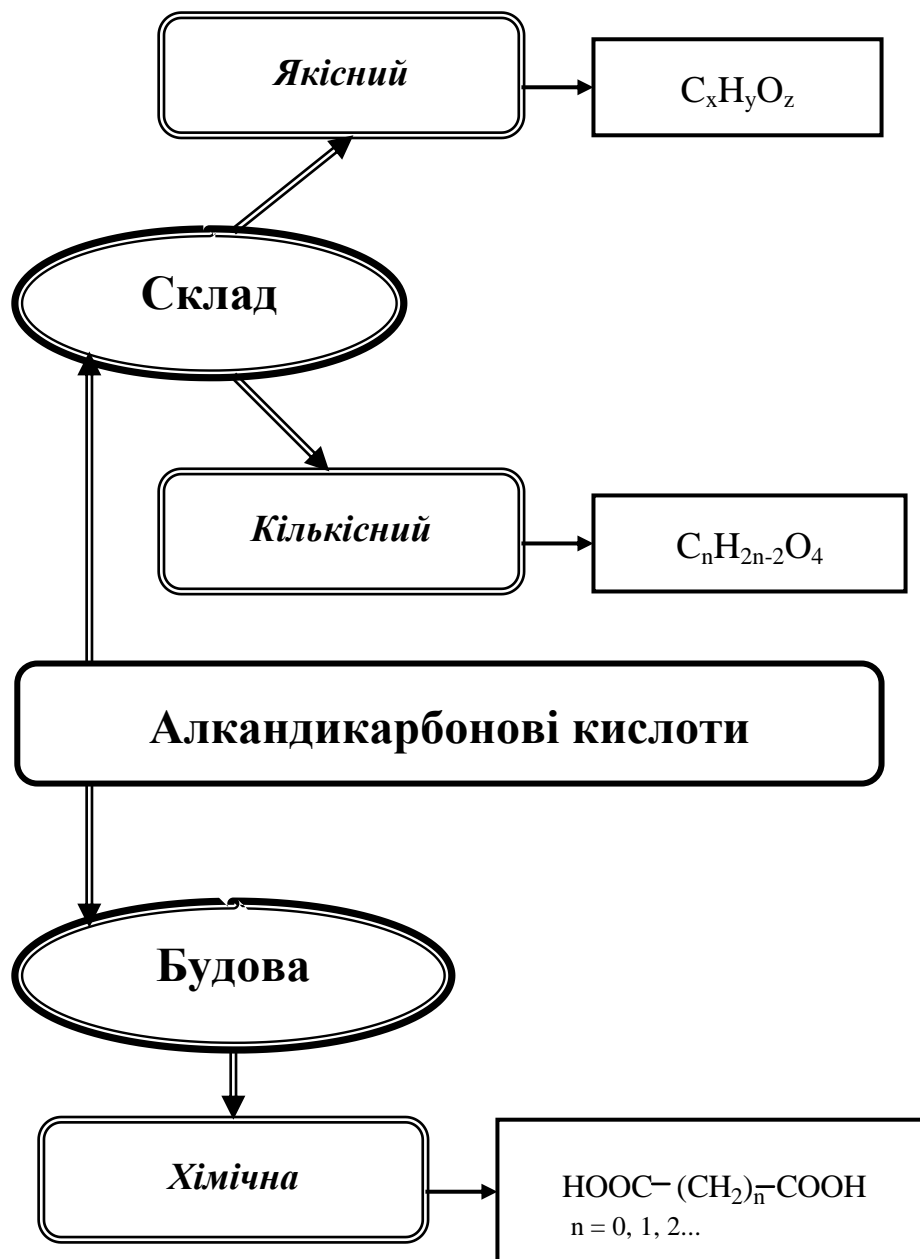
Реагент: CO_2 .



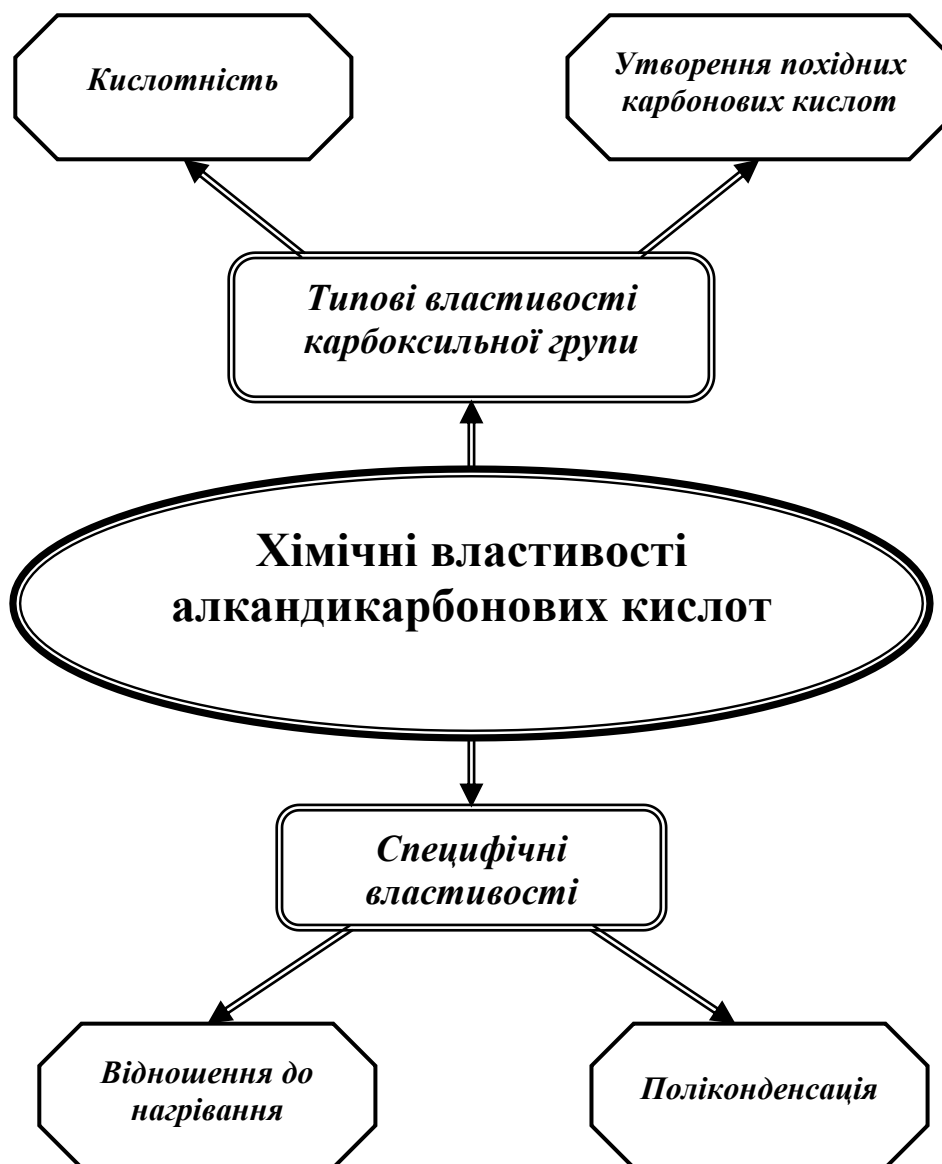










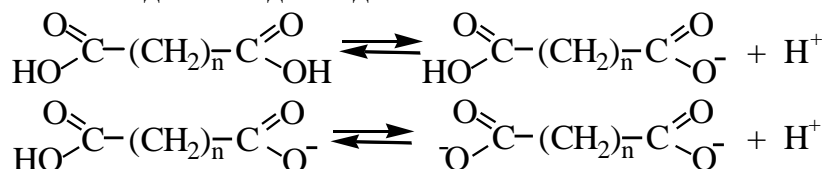


Хімічні властивості алкандикарбонових кислот

Типові властивості карбоксильної групи

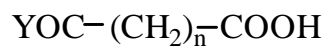
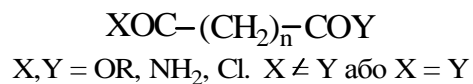
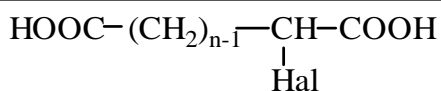
Кислотність

Насичені дикарбонові кислоти при йонізації утворюють моноаніон та діаніон і два види солей:



Константа дисоціації першого ступеню значно вище, ніж другого. Дикарбонові кислоти більш сильні кислоти по першому ступеню, ніж монокарбонові кислоти. Збільшення відстані між карбоксильними групами зменшує першу константу дисоціації. Найбільш сильною кислотою є щавлева кислота ($pK_a = 1,27$). Кислотність глутарової ($pK_a = 4,34$) та адипінової ($pK_a = 4,41$) незначно відрізняється від оцтової кислоти ($pK_a = 4,76$)

Утворення похідних карбонової кислоти



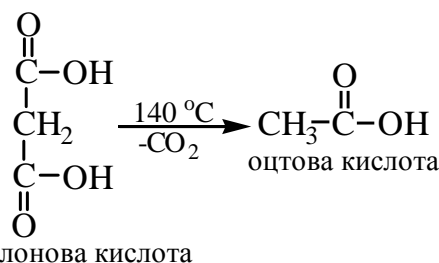
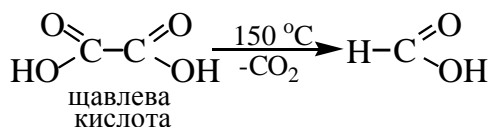
Хімічні властивості алкандикарбонових кислот

Специфічні властивості

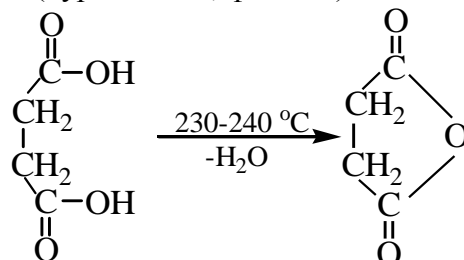
Відношення до нагрівання

Умови: нагрівання.

Продукти реакції залежать від кількості атомів карбону, що розділяють карбоксильні групи:

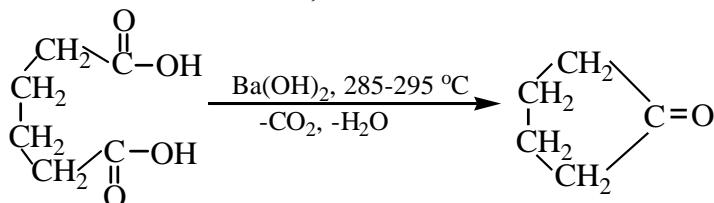


Ангідриди кислот легко утворюються, якщо при цьому виникає п'яти- або шестичленний цикл (бурштинова, фталева):



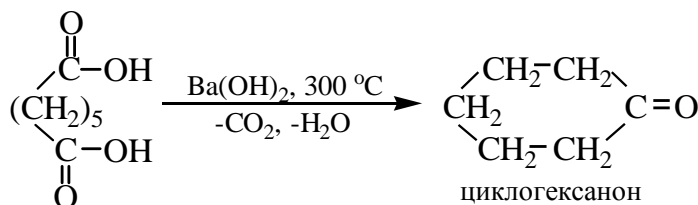
бурштинова кислота бурштиновий ангідрид

У випадку адипінової кислоти ангідрид повинен містити семичленний цикл, ця реакція не відбувається. Замість цього відщеплюється CO_2 і утворюється циклопентанон – кетон, який містить п'ятичленний цикл:



адипінова кислота

циклопентанон



пімелінова кислота

циклогексанон

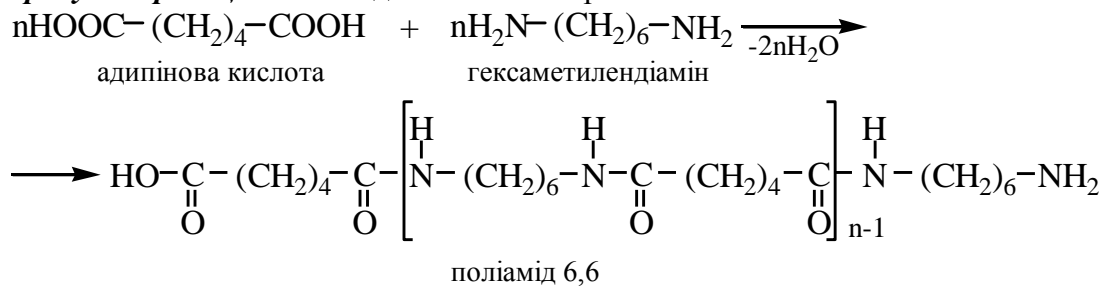
Хімічні властивості алкандикарбонових кислот

Специфічні властивості

Поліконденсація

Реагент: діамін ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$) або багатоатомні спирти ($\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$).

Продукти реакції: поліаміди або поліестери.

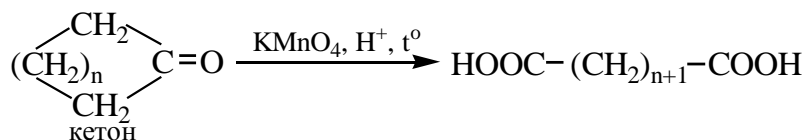
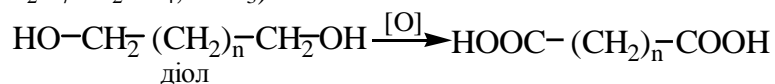


Одержання алкандикарбонових кислот

Типові методи одержання алкандикарбонових кислот

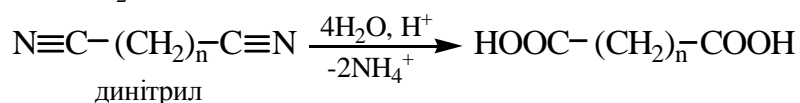
Окиснення діолів

Вихідна речовина: двоатомні спирти.
Реагент: типові окисники (O_2 , Cu ; CuO ; $KMnO_4$; $K_2Cr_2O_7+H_2SO_4$; CrO_3).



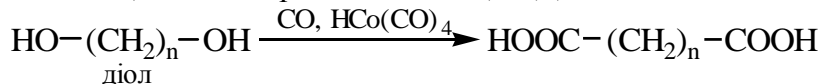
Гідроліз динітрилів

Вихідна речовина: динітрили дикарбонових кислот ($N\equiv C-R-C\equiv N$).
Реагент: H_2O .



Карбонілювання діолів

Вихідна речовина: двоатомні спирти ($HO-R-OH$).
Реагент: CO .
Умови: kat (кобальт карбоніли – $HCo(CO)_4$).



Одержання алкандикарбонових кислот

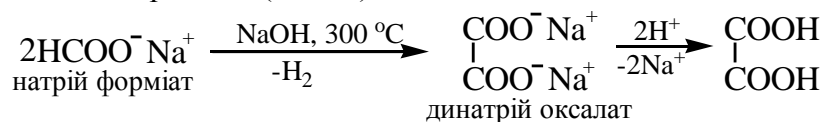
Специфічні методи одержання алкандикарбонових кислот

Одержання щавлевої кислоти

Вихідна речовина: натрій форміат (HCOONa).

Реагент: 1. NaOH. 2. HAn.

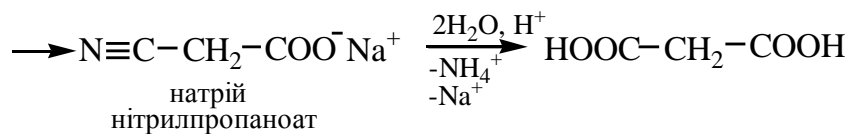
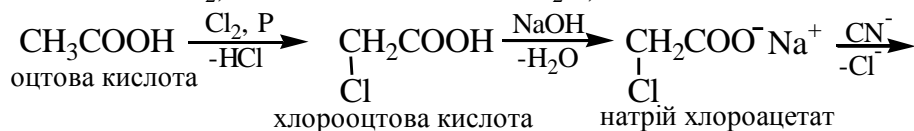
Умови: 1. Нагрівання (300 °C).



Одержання маленової кислоти

Вихідна речовина: оцтова кислота (CH₃COOH).

Реагент: 1. Cl₂, P. 2. NaOH. 3. CN⁻. 4. H₂O, H⁺.



Одержання алкандикарбонових кислот

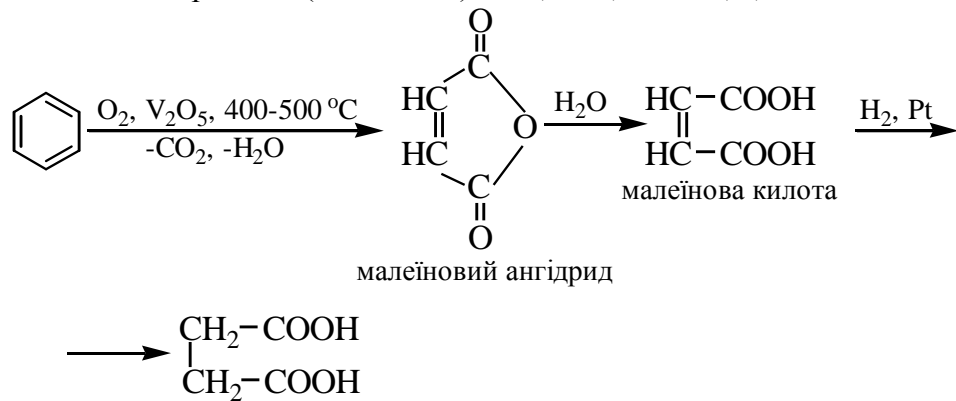
Специфічні методи одержання алкандикарбонових кислот

Одержання бурштинової кислоти

Вихідна речовина: бензен.

Реагент: 1. O₂. 2. H₂.

Умови: 1. нагрівання (400-500 °C), kat (V₂O₅). 2. kat (Pt).

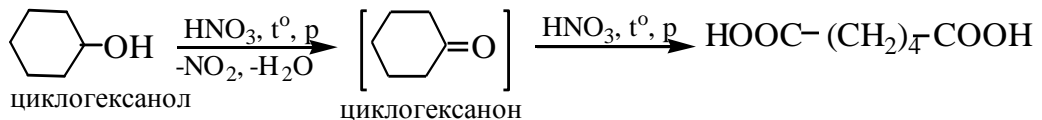


Одержання адипінової кислоти

Вихідна речовина: циклогексанол.

Реагент: HNO₃.

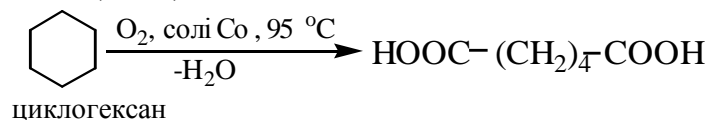
Умови: нагрівання, тиск.



Вихідна речовина: циклогексан.

Реагент: O₂.

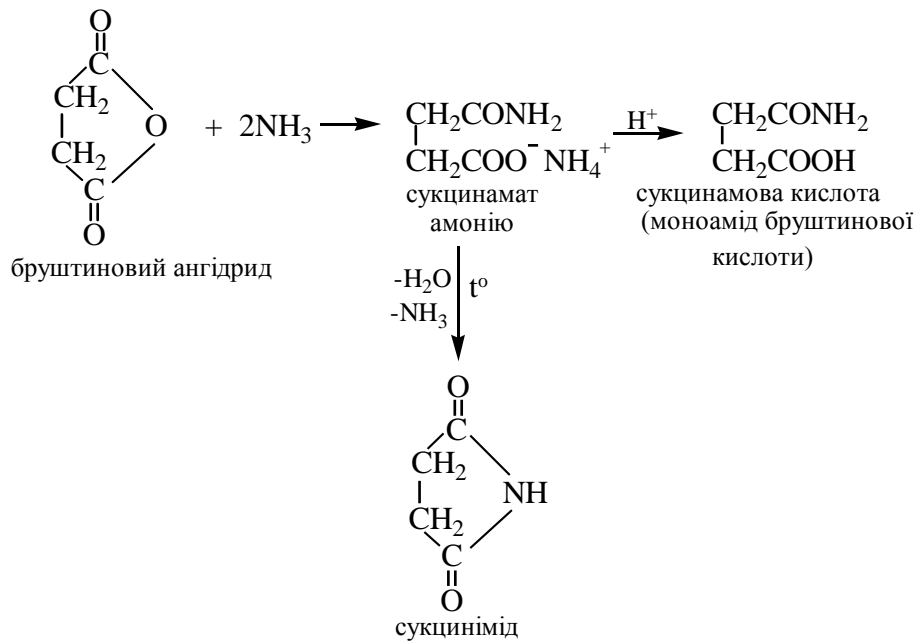
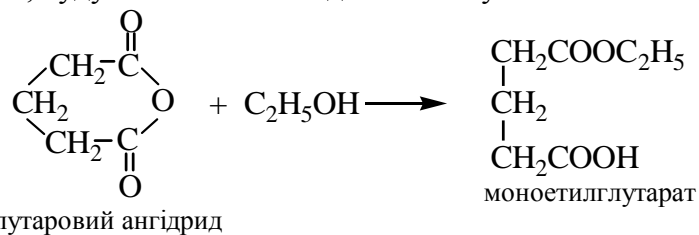
Умови: нагрівання (95 °C), kat (солі Co).



Похідні алкандикарбонових кислот

Властивості циклічних ангідридів

Циклічні ангідриди вступають в ті ж самі реакції, що і інші ангідриди. Однак, так як, в цих випадках обидві частинки входять до складу однієї молекули, то і ацильне похідне і карбонова кислота, які утворюються, будуть частинками однієї молекули:



Похідні алкандикарбонових кислот

Синтез карбонових кислот за допомогою малонового естеру

Цей метод ґрунтується на підвищеній кислотності α -атомів гідрогену малонового естеру та легкості декарбоксилування малонової та заміщеної малонової кислоти.

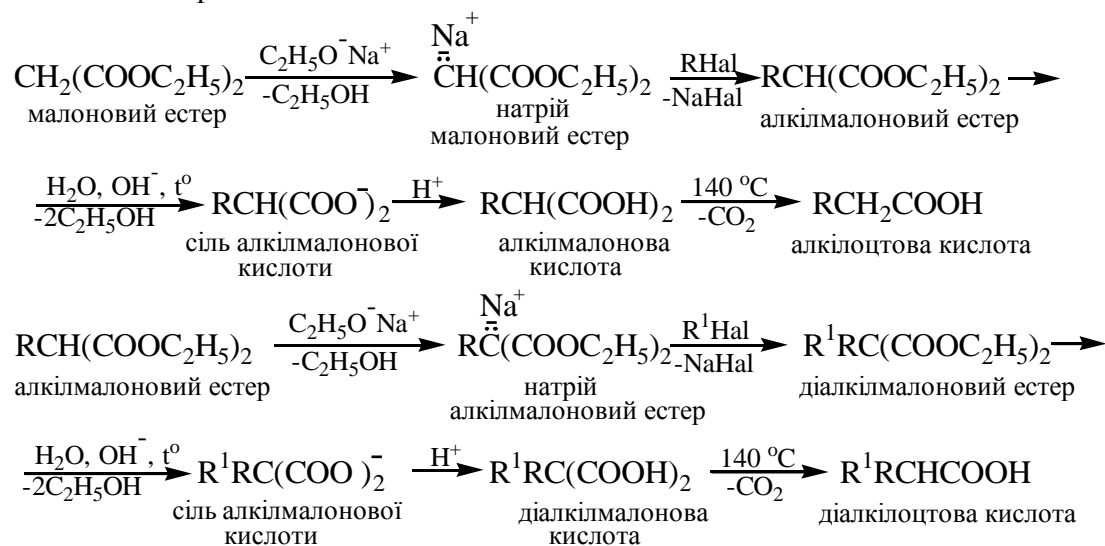
1. **Реагент:** $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+$.

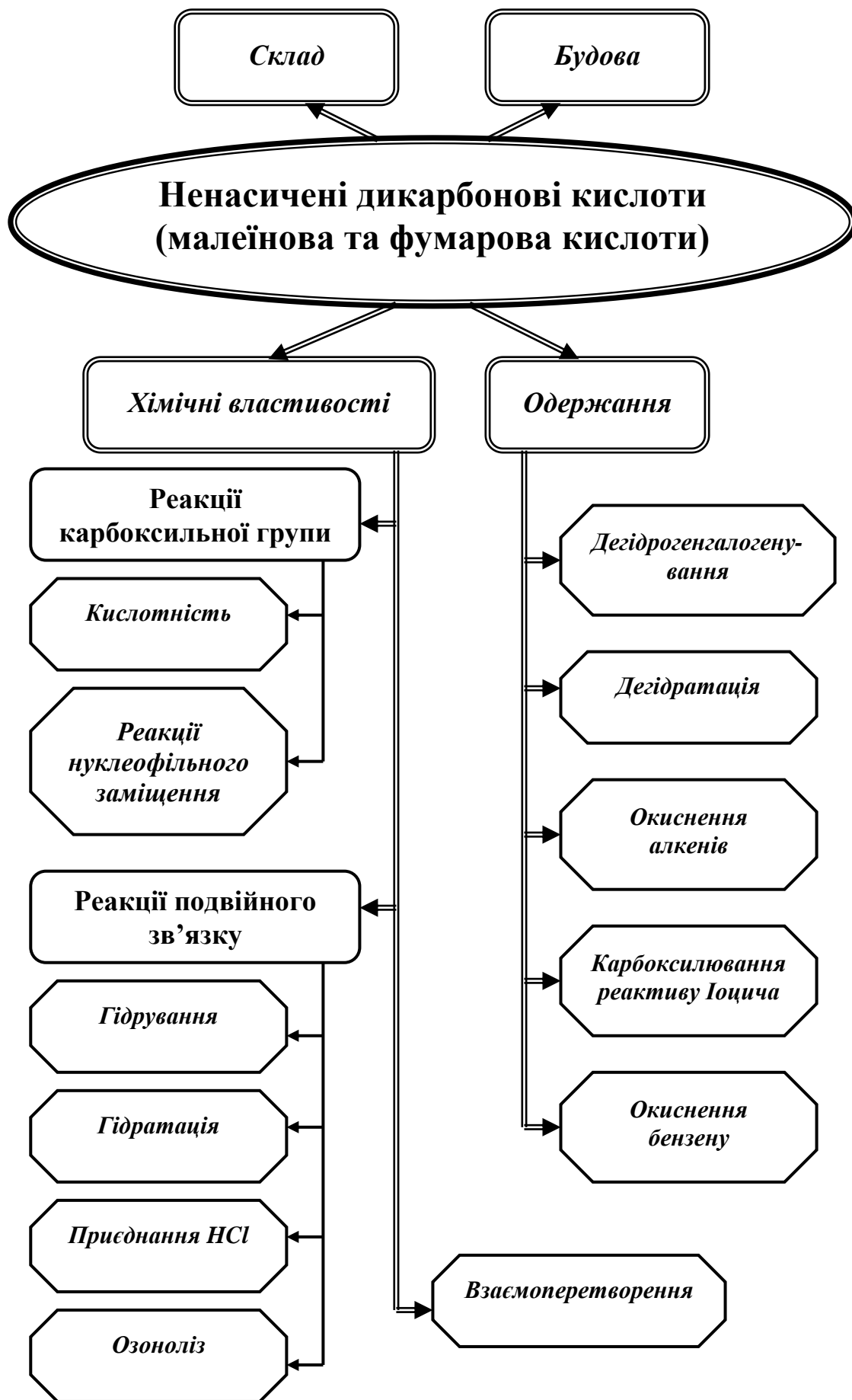
2. **Реагент:** RHal (R^1Hal).

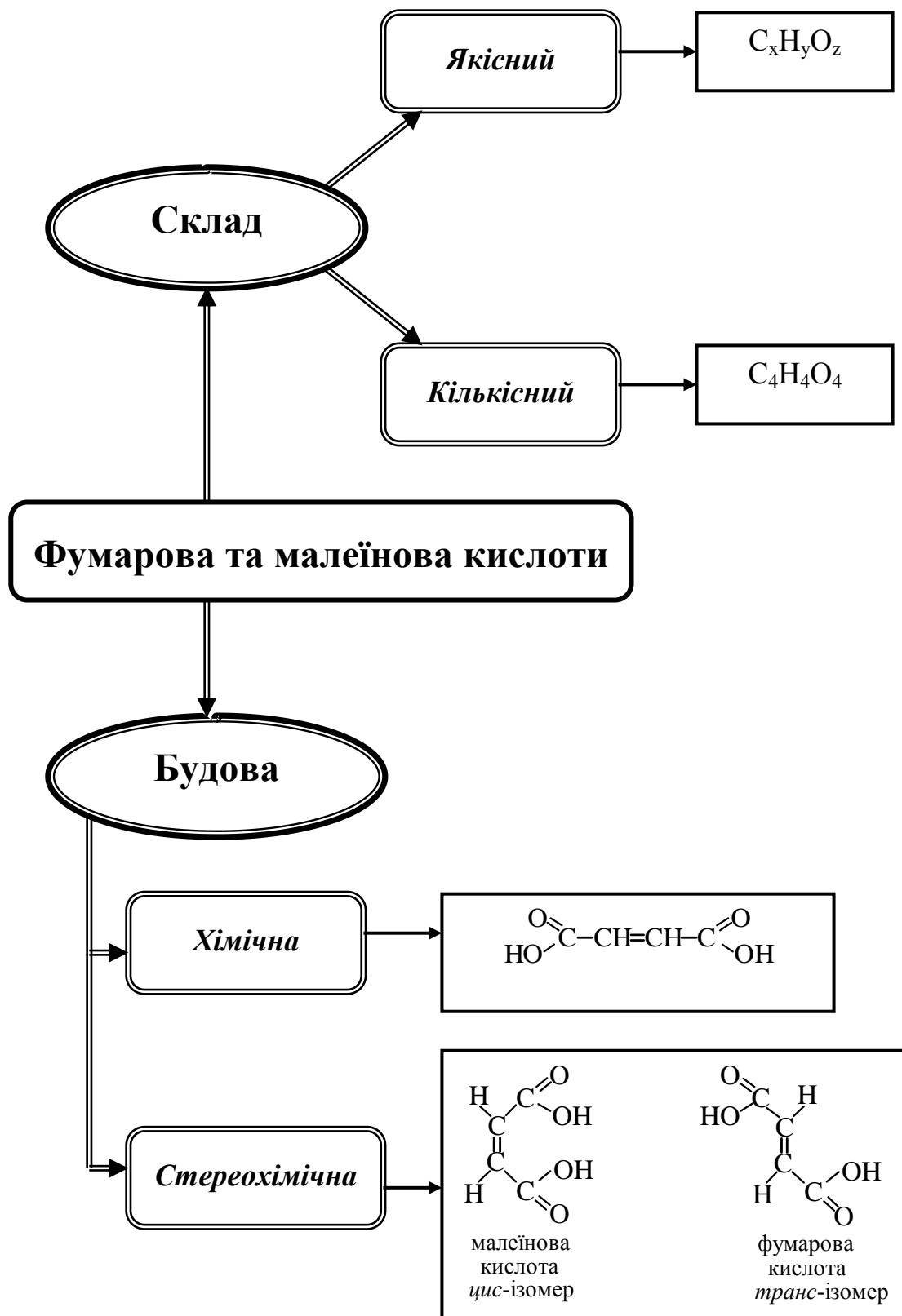
3. **Реагент:** NaOH (розч.).

4. **Реагент:** H_2O (H^+).

5. **Умови:** нагрівання.





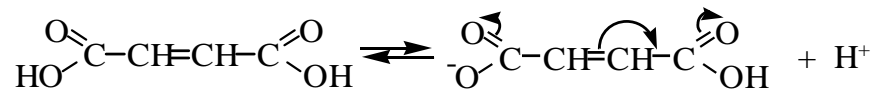


Хімічні властивості фумарової та малеїнової кислот

Реакції карбоксильної групи

Кислотність

Ненасичені дикарбонові кислоти – більш сильні кислоти в порівнянні з насиченими тому, що взаємний вплив двох карбоксильних груп за системою π -зв'язків переноситься значно сильніше:

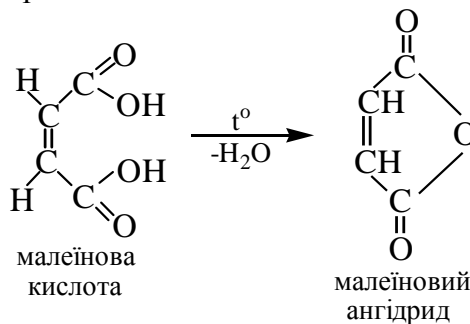


Реакції нуклеофільного заміщення

Виявляють усі властивості дикарбонових кислот

Утворення ангідриду

Умови: нагрівання.



Фумарова кислота ангідрид не утворює

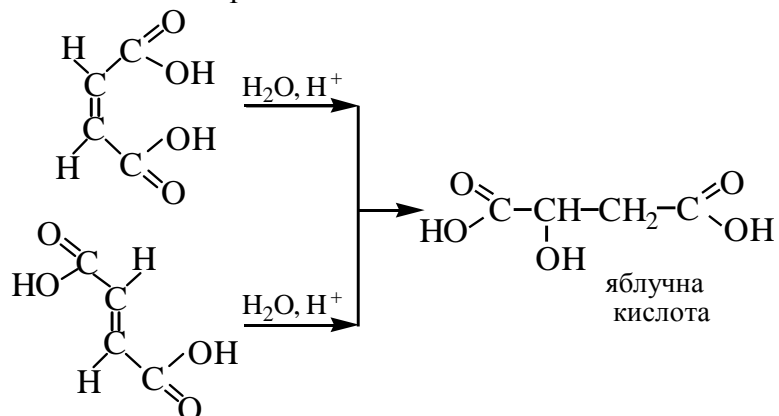
Хімічні властивості фумарової та малеїнової кислот

Реакції подвійного зв'язку

Гідратація

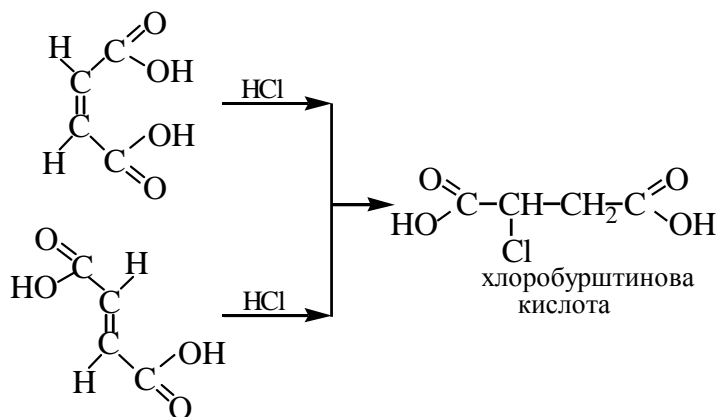
Реагент: H_2O .

Умови: кисле середовище.



Приєднання HCl

Реагент: HCl .

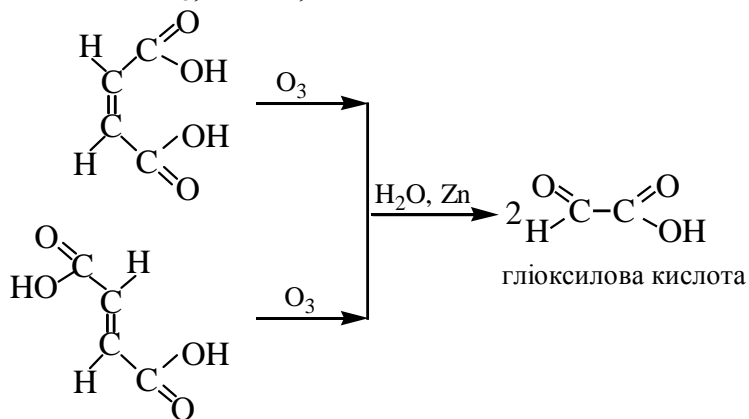


Хімічні властивості фумарової та малеїнової кислот

Реакції подвійного зв'язку

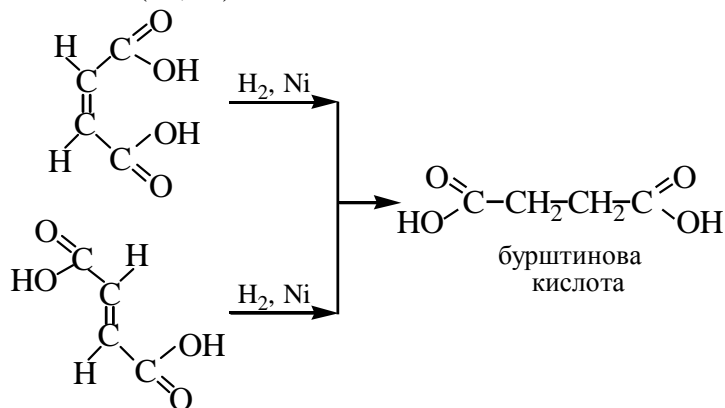
Озонуліз

Реагент: 1. O₃, 2. H₂O, Zn.



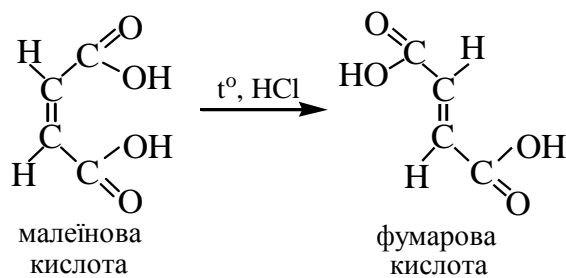
Гідрювання

Реагент: H₂.
Умови: kat (Ni, Pt).



Взаємоперетворення

Кип'ятіння водних розчинів малеїнової кислоти, які містять HCl:



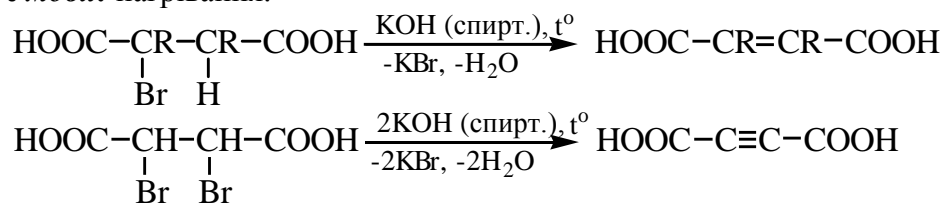
Одержання ненасичених дикарбонових кислот

Дегідрогенгалогенування

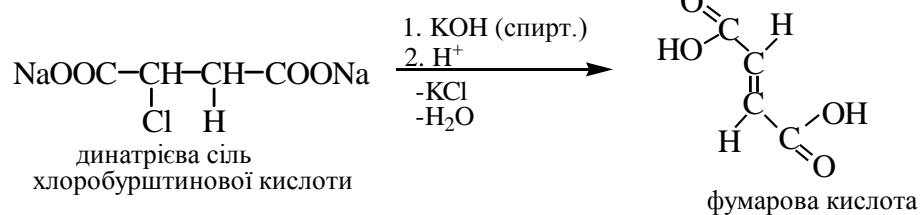
Вихідна речовина: α-галогенодикарбонові та α,α-дигалогенодикарбонові кислоти

Реагент: KOH (спирт.)

Умови: нагрівання.



Вихідна речовина: сіль хлоробурштинової кислоти.

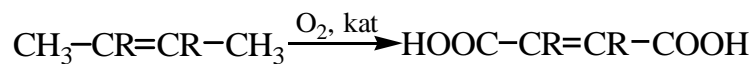


Окиснення алкенів

Вихідна речовина: алкени.

Реагент: O₂.

Умови: kat.

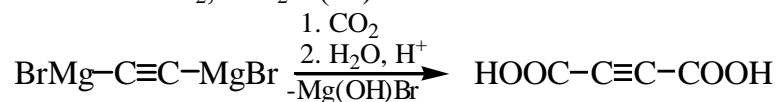


Одержання ненасичених дикарбонових кислот

Карбоксилювання реактиву Іюцича

Вихідна речовина: реактив Іюцича.

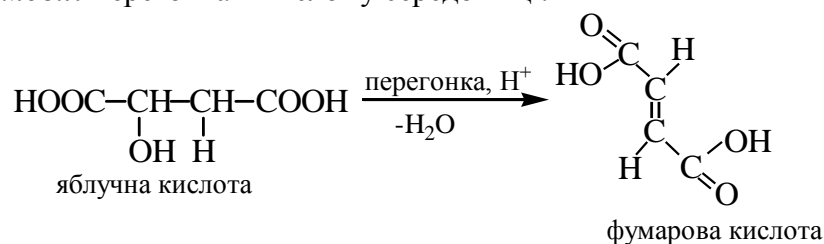
Реагент: 1. CO₂, 2. H₂O (H⁺).



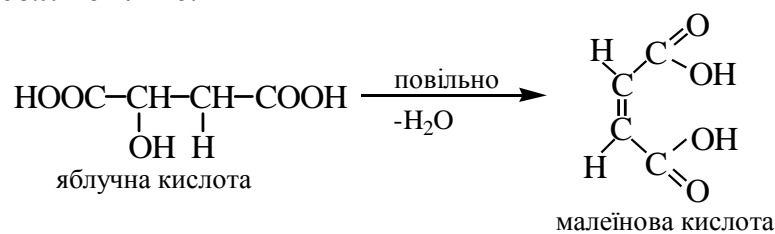
Дегідратація

Вихідна речовина: яблучна кислота.

Умови: перегонка в кислому середовищі.



Умови: повільно.

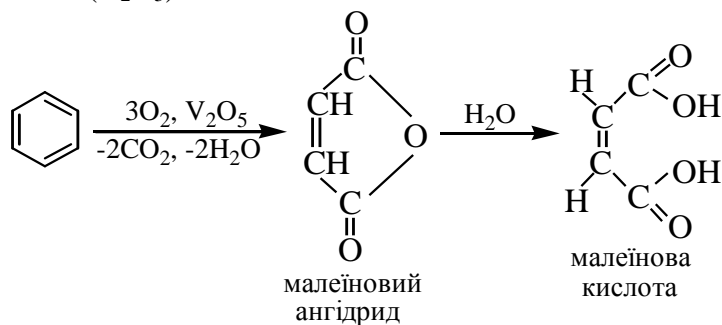


Окиснення бензену

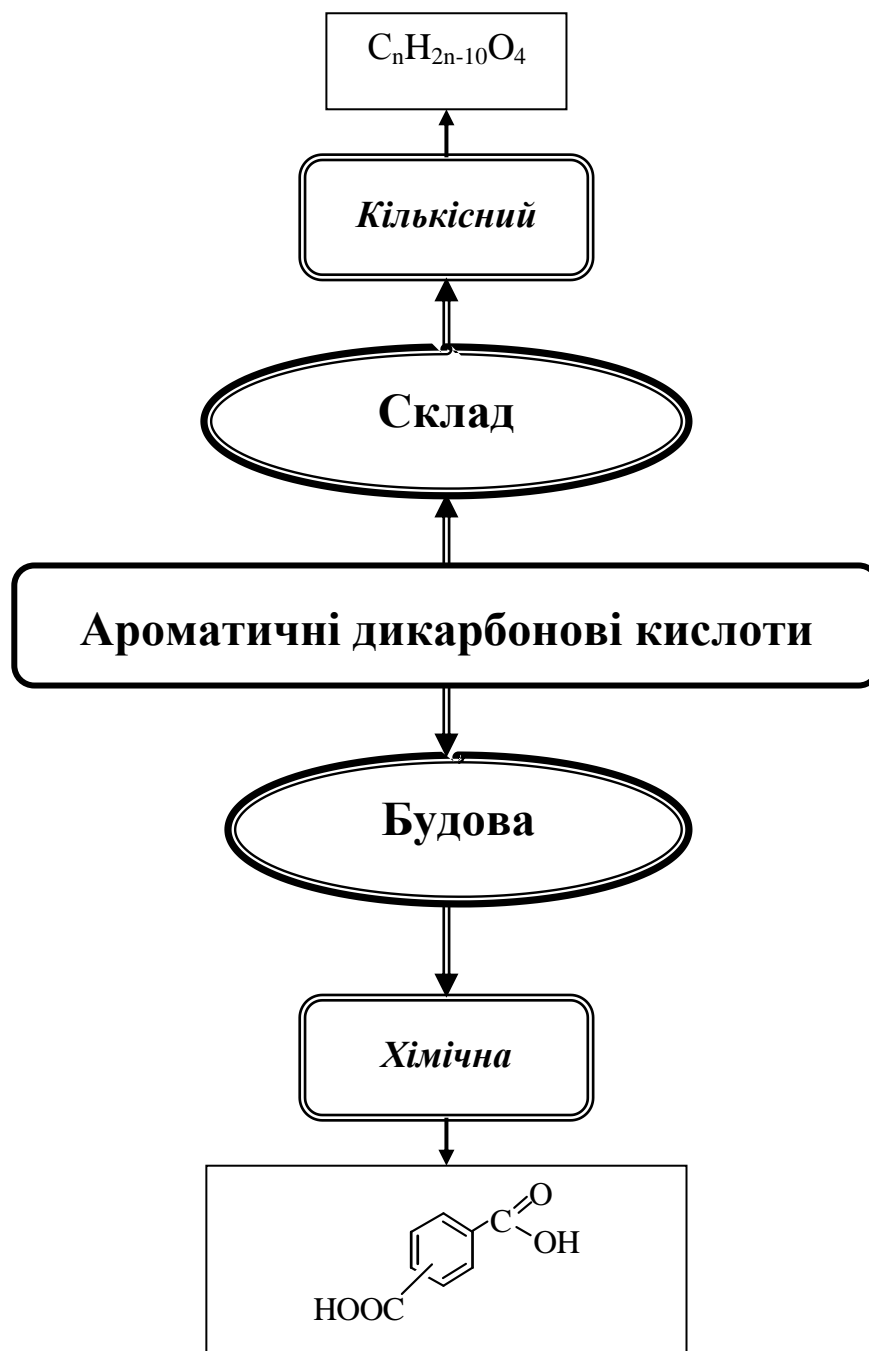
Вихідна речовина: бензен.

Реагент: O₂.

Умови: kat (V₂O₅).







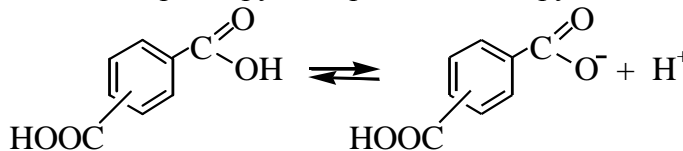


Хімічні властивості ароматичних дикарбонових кислот

Властивості карбоксильної групи

Кислотність

Ароматичні дикарбонові кислоти сильніші за монокарбонові, що пояснюється впливом електронакцепторної другої карбоксильної групи:

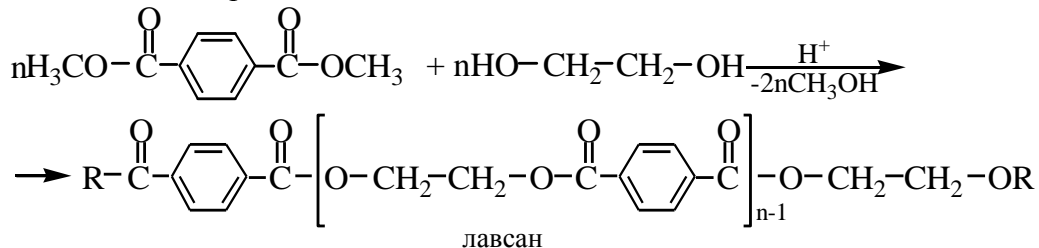


Утворення похідних карбонових кислот

Виявляють усі властивості дикарбонових кислот

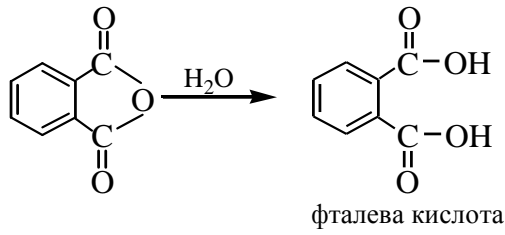
Поліконденсація

Умови: кисле середовище.



Вихідна речовина: фталевий ангідрид.

Реагент: H₂O.



Гідроліз фталевого ангідриду

Одержання фталевої кислоти

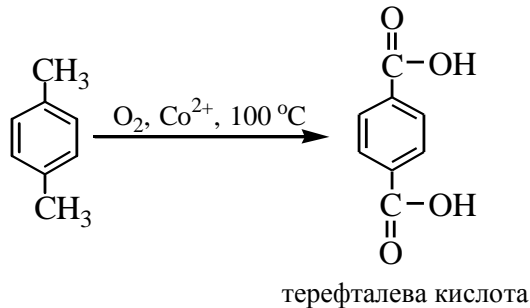
**Одержання ароматичних
дикарбонових кислот**

Одержання терефталевої кислоти

*Окиснення *n*-ксилену*

Вихідна речовина: *n*-ксилен.

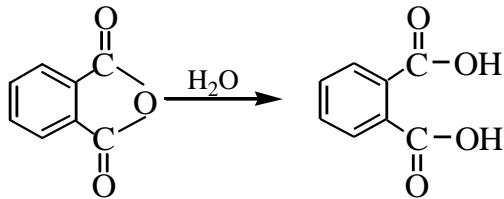
Умови: нагрівання (100 °С), kat (солі кобальту).



Хімічні властивості фталевого ангідриду

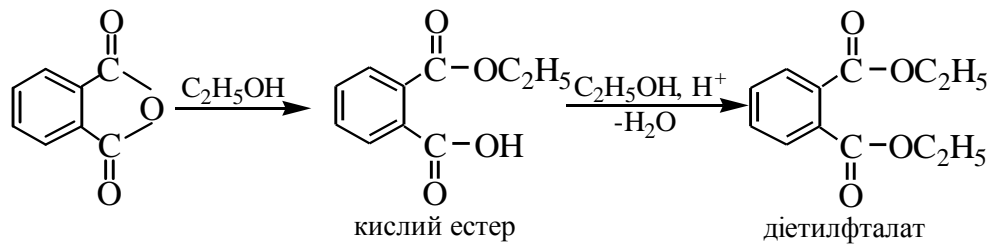
Гідроліз

Реагент: H_2O .



Алкохоліз

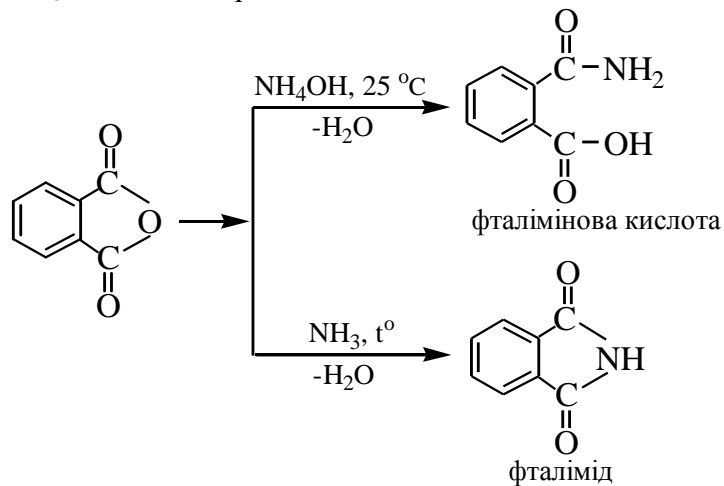
Реагент: ROH .



Амоноліз

Реагент: NH_4OH . Умови: 25°C .

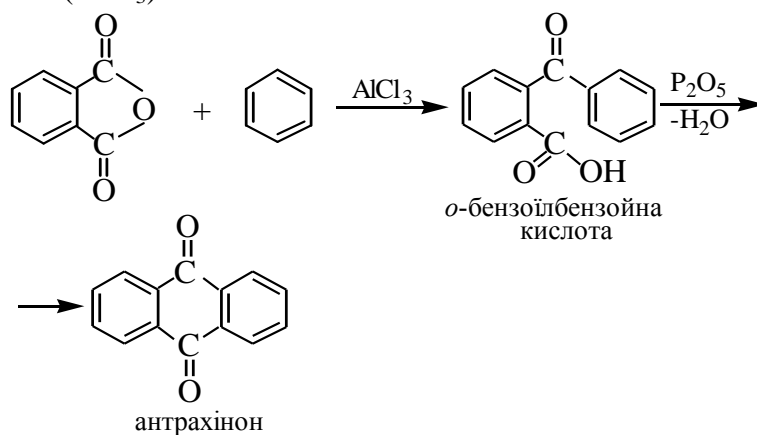
Реагент: NH_3 . Умови: нагрівання.



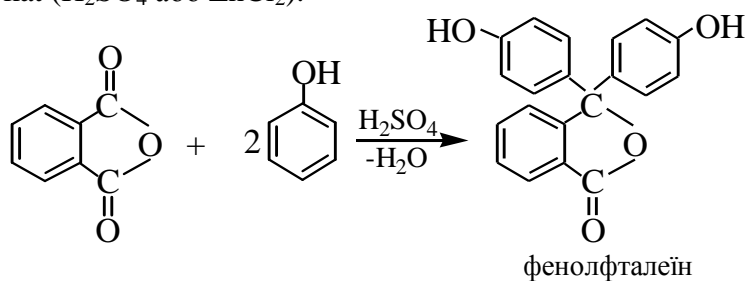
Хімічні властивості фталевого ангідриду

Реакція Фріделя-Крафтса

Реагент: бензен.
Умови: kat (AlCl_3).



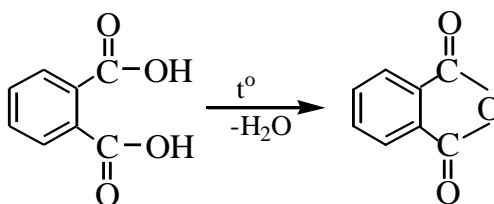
Реагент: фенол.
Умови: kat (H_2SO_4 або ZnCl_2).



Одержання фталевого ангідриду

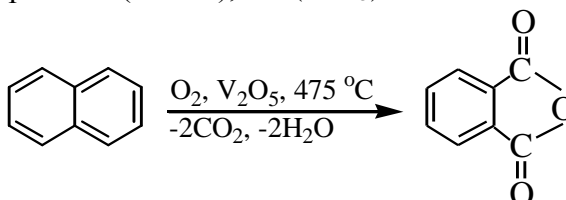
Дегідратація фталевої кислоти

Вихідна речовина: фталева кислота.
Умови: нагрівання.



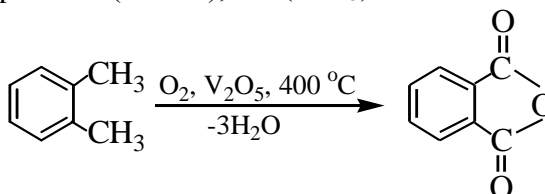
Окиснення нафталену

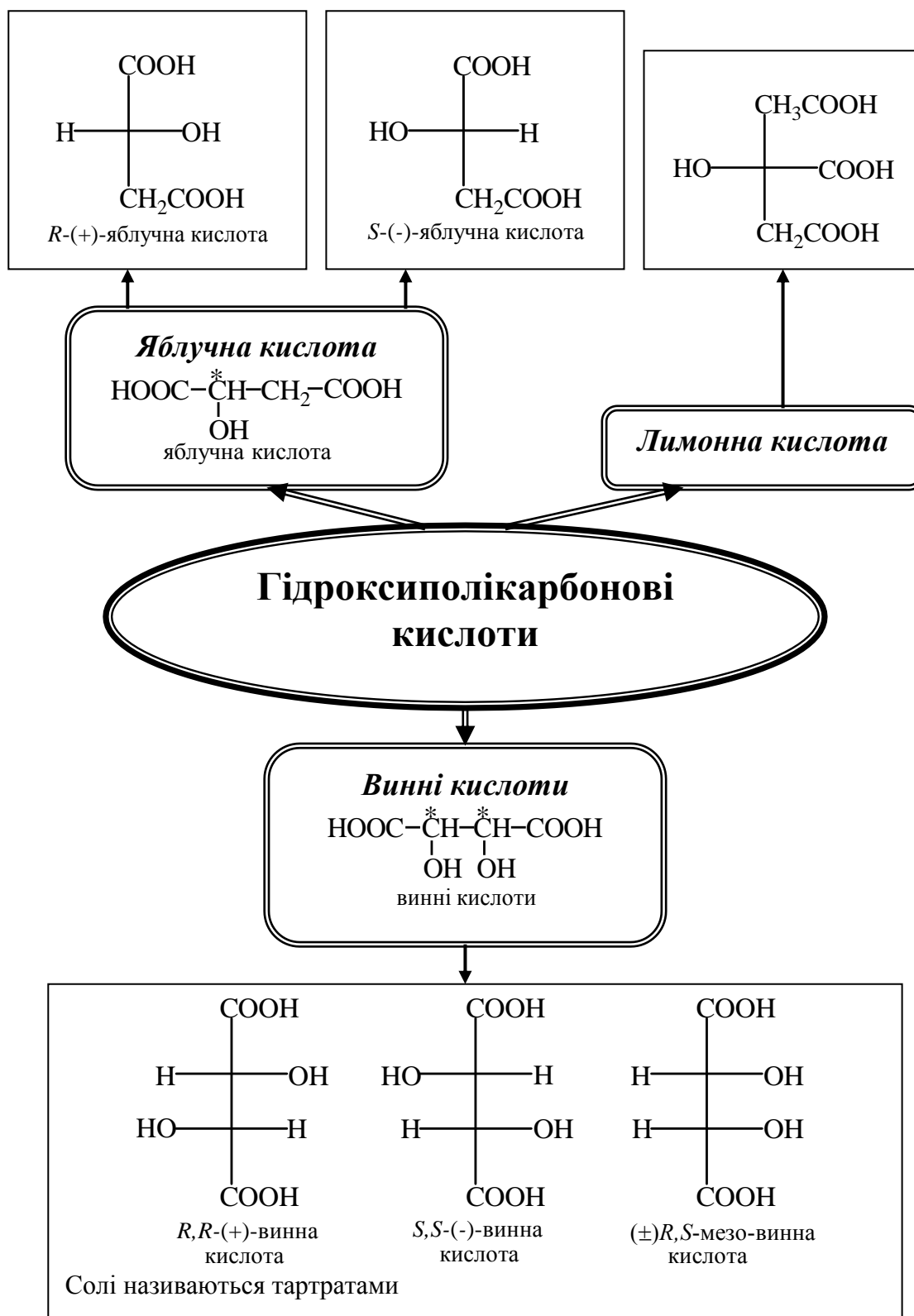
Вихідна речовина: нафтален.
Реагент: O_2 .
Умови: нагрівання (475°C), kat (V_2O_5).

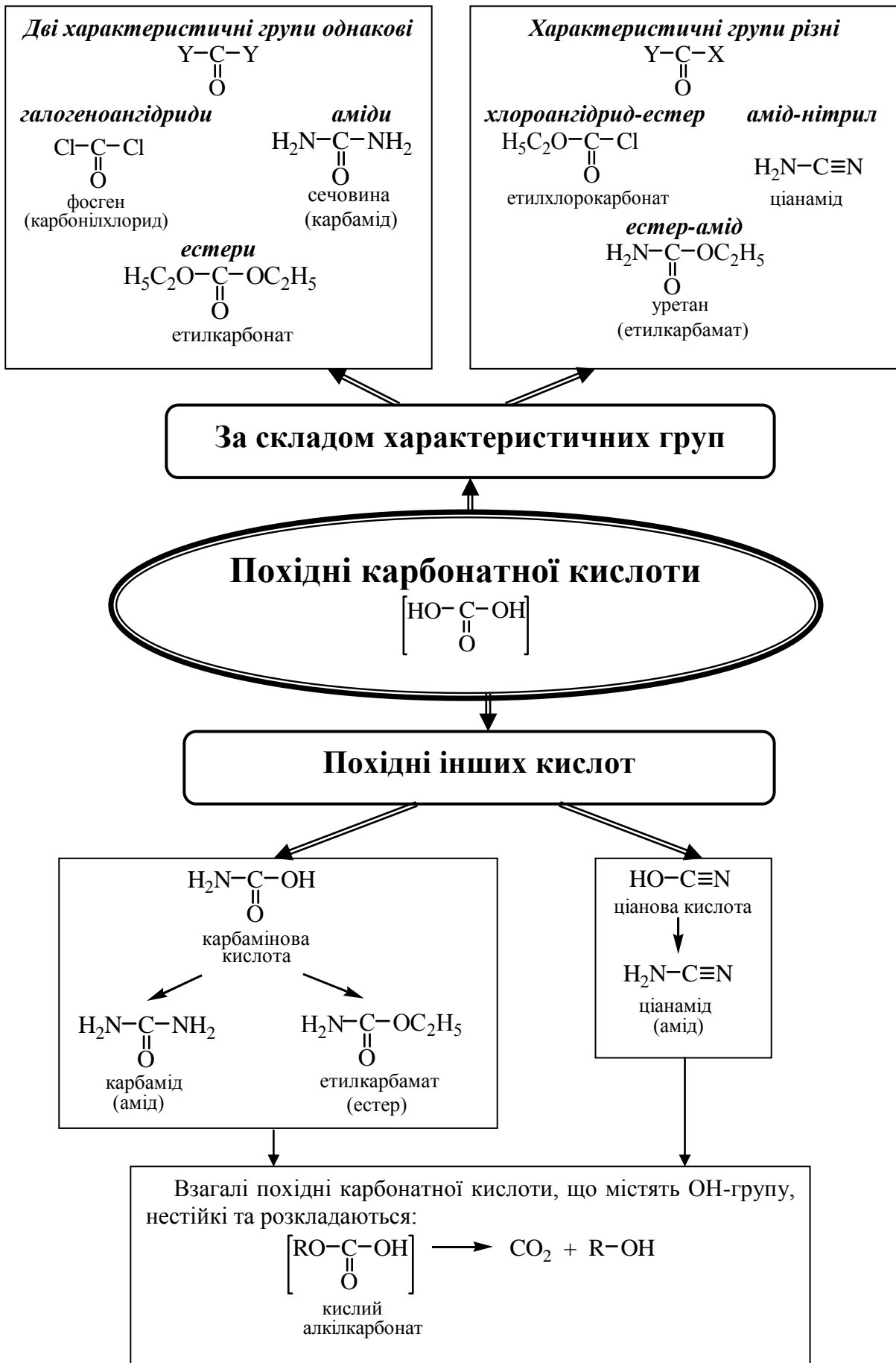


Окиснення о-ксилену

Вихідна речовина: о-ксилен.
Реагент: O_2 .
Умови: нагрівання (400°C), kat (V_2O_5).





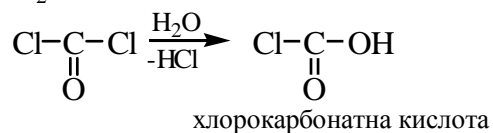




Хімічні властивості фосгену

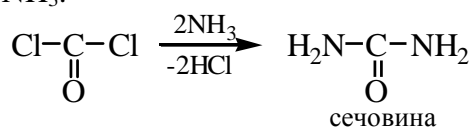
Гідроліз

Реагент: H_2O .



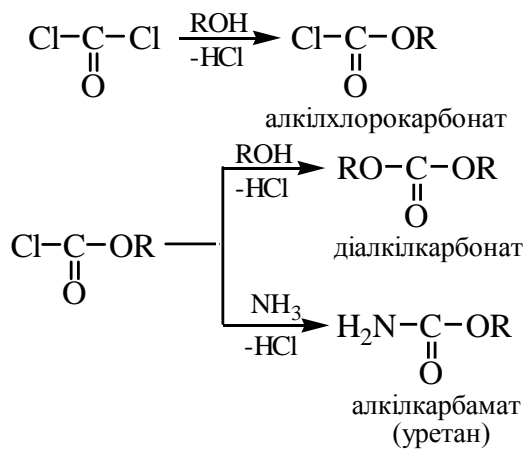
Амоноліз

Реагент: NH_3 .



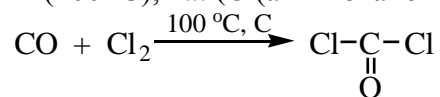
Алкохоліз

Реагент: ROH .



Вихідні речовини: CO та Cl₂.

Умови: нагрівання (100 °C), kat (C (активоване вугілля).

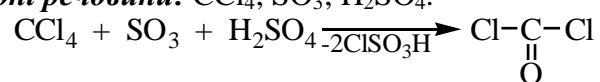


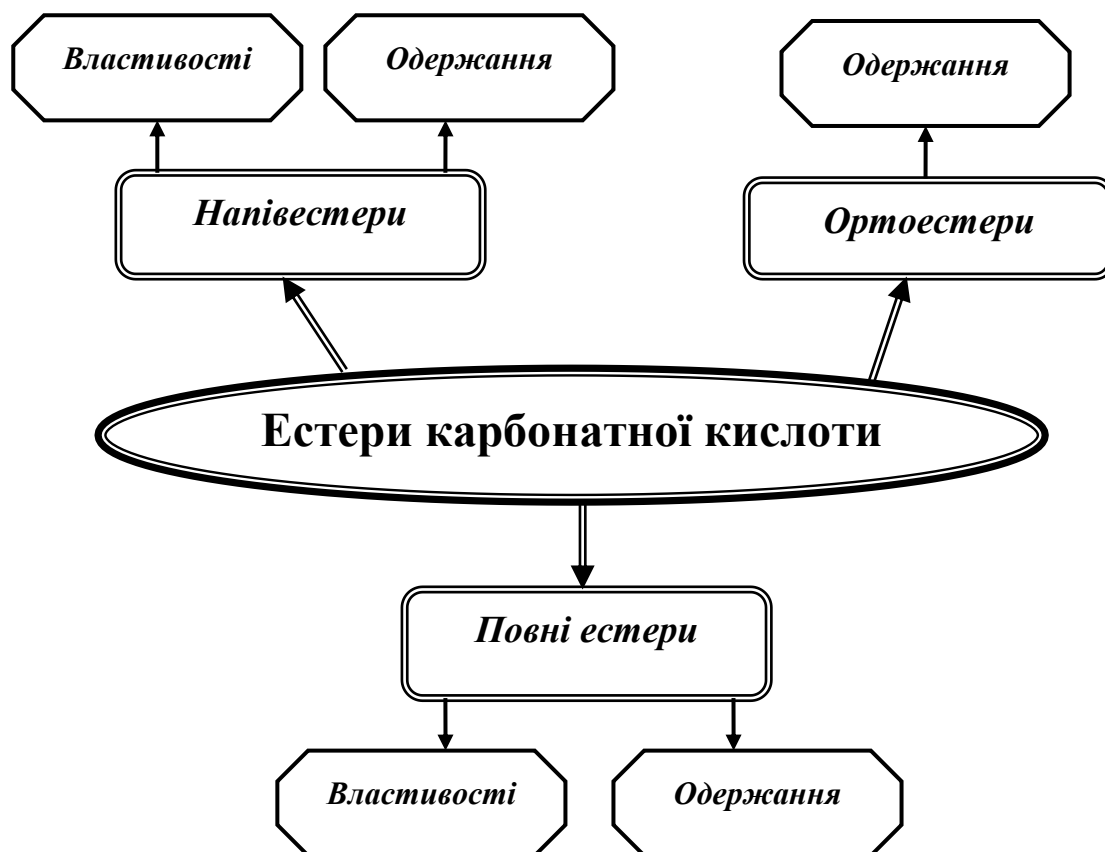
Промисловий метод

Одержання фосгену

Лабораторний метод

Вихідні речовини: CCl₄; SO₃; H₂SO₄.



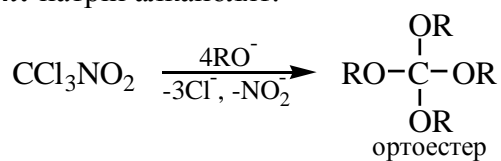


Ортоестери карбонатної кислоти

Одержання

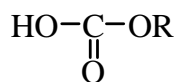
Вихідна речовина: хлорпікрин.

Реагент: натрій алканолят.



Напівестери карбонатної кислоти

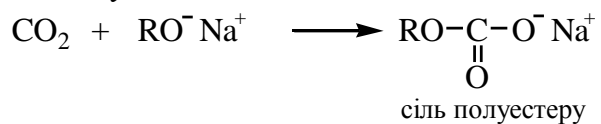
Властивості



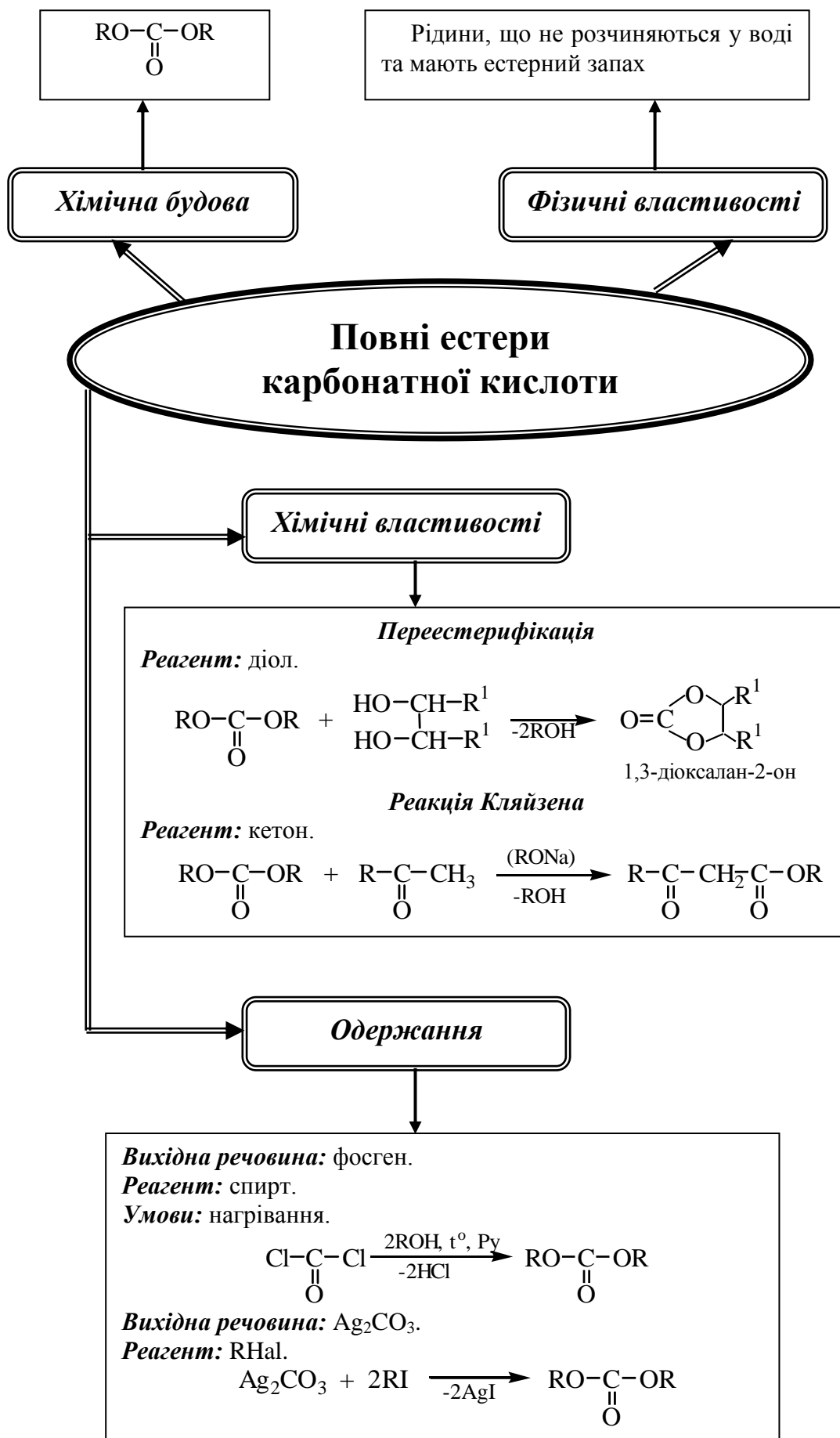
алкіл(арил)карбонати

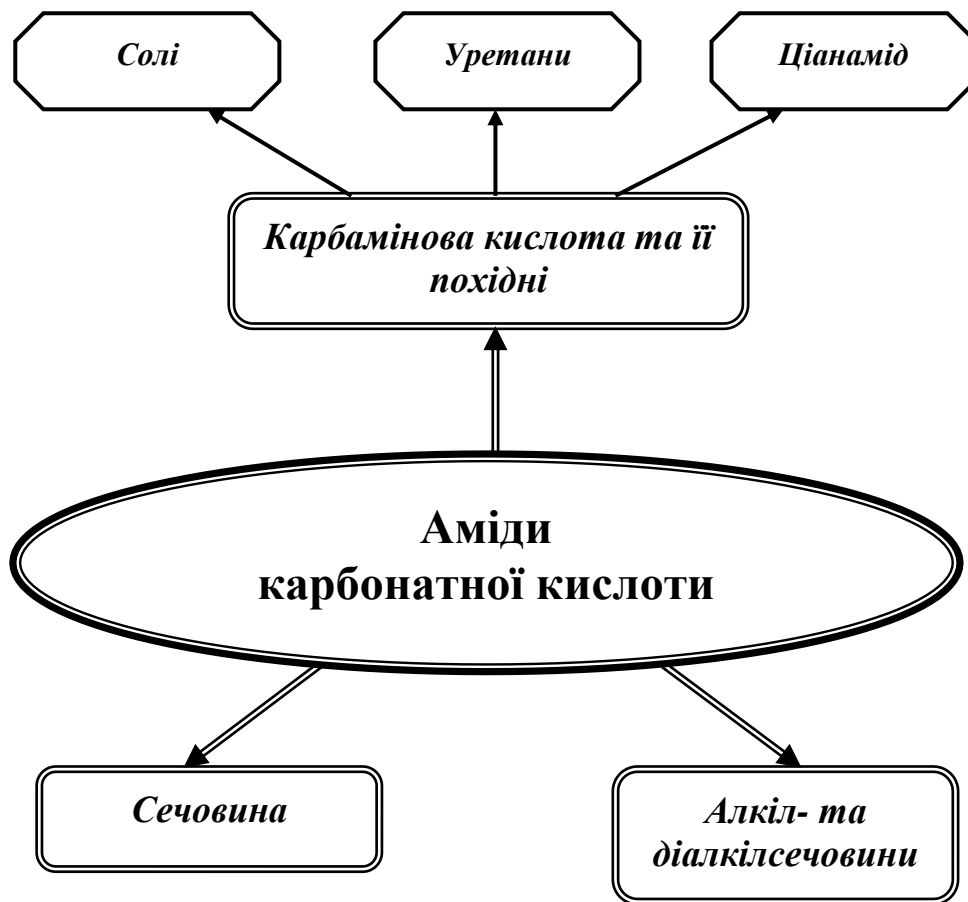
Нестійкі сполуки, можуть бути одержані тільки у вигляді солей

Вихідна сполука: CO₂ та RO⁻Na⁺.

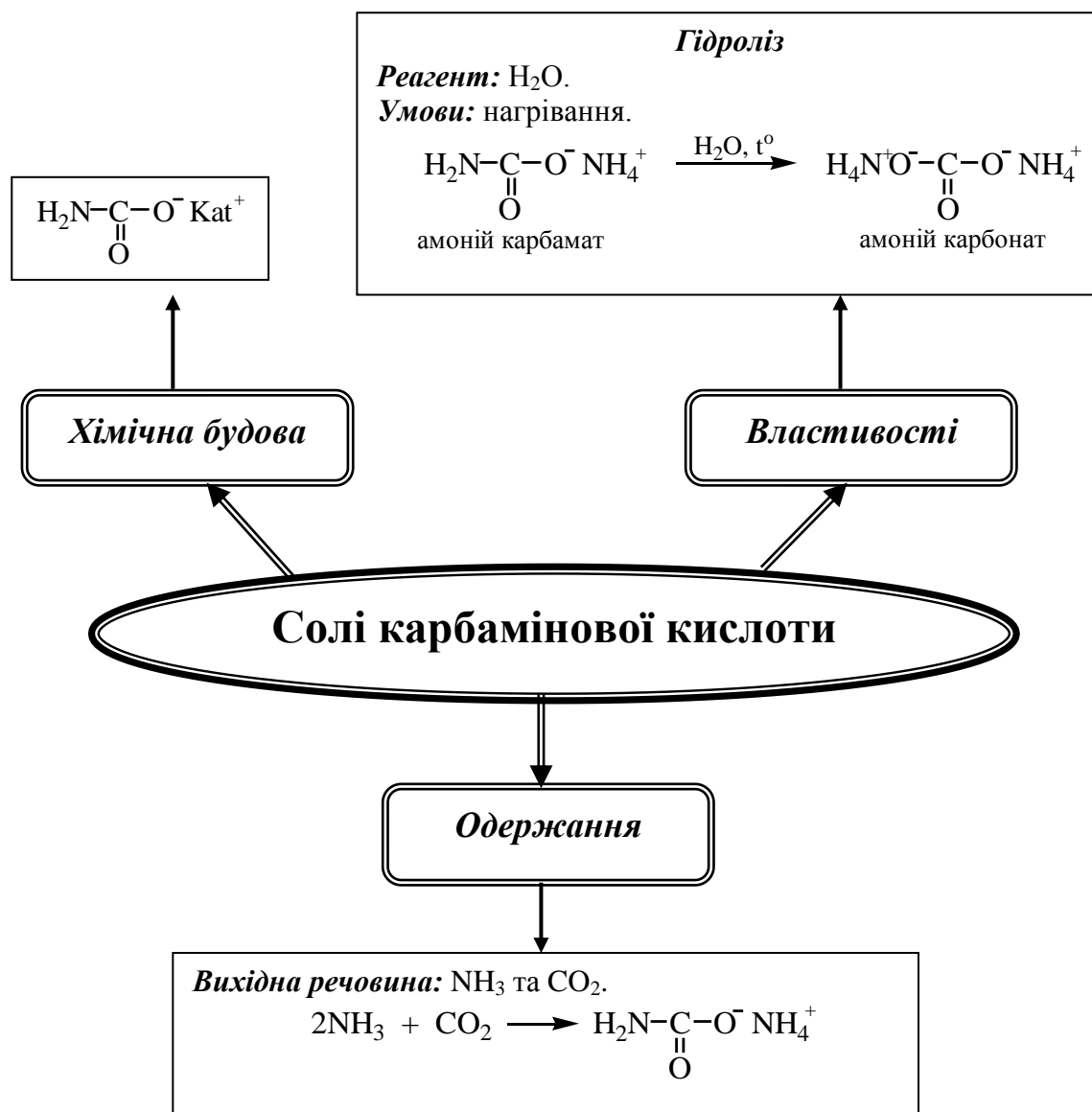


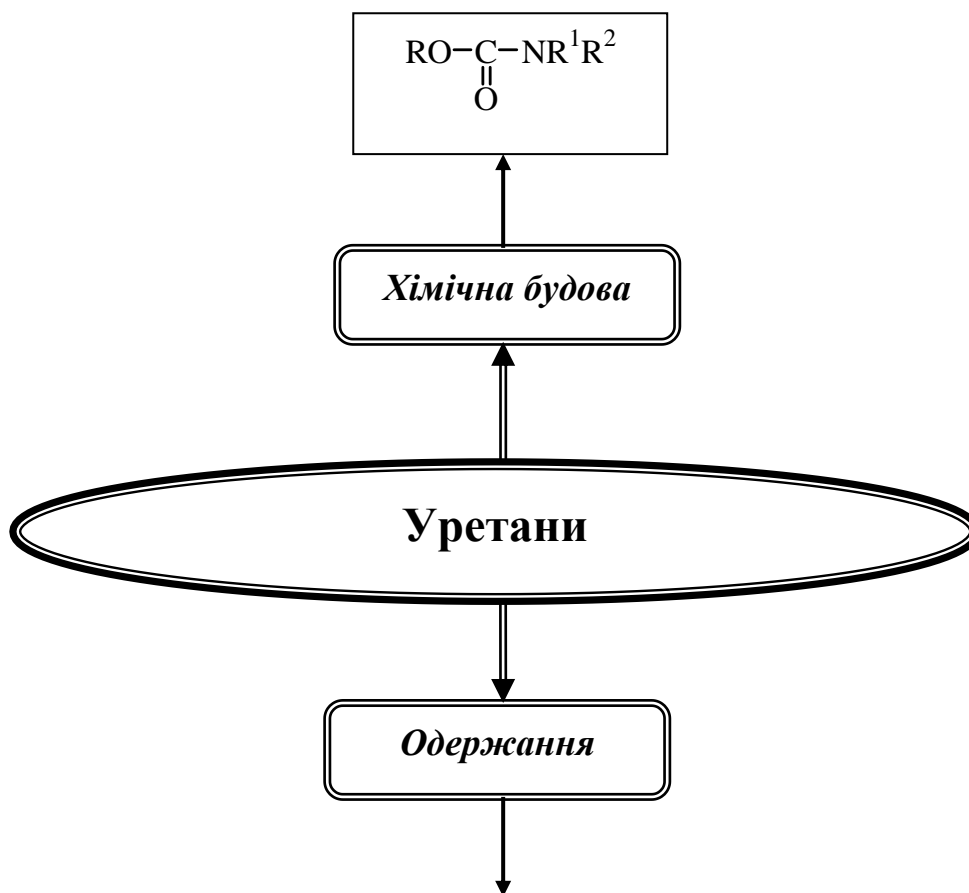
Одержання





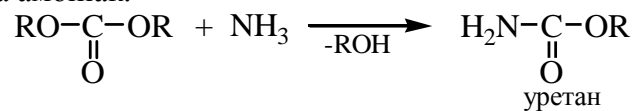




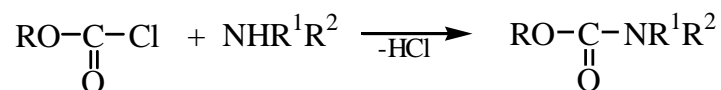


З естерів

Вихідна речовина: естери хлоромурашиної або карбонатної кислоти та амоніак.



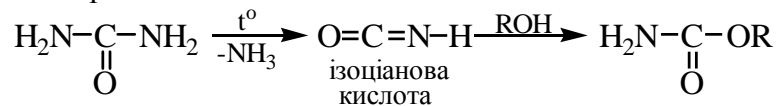
Вихідна речовина: естери хлорокарбонатної кислоти та амоніак або аміни.

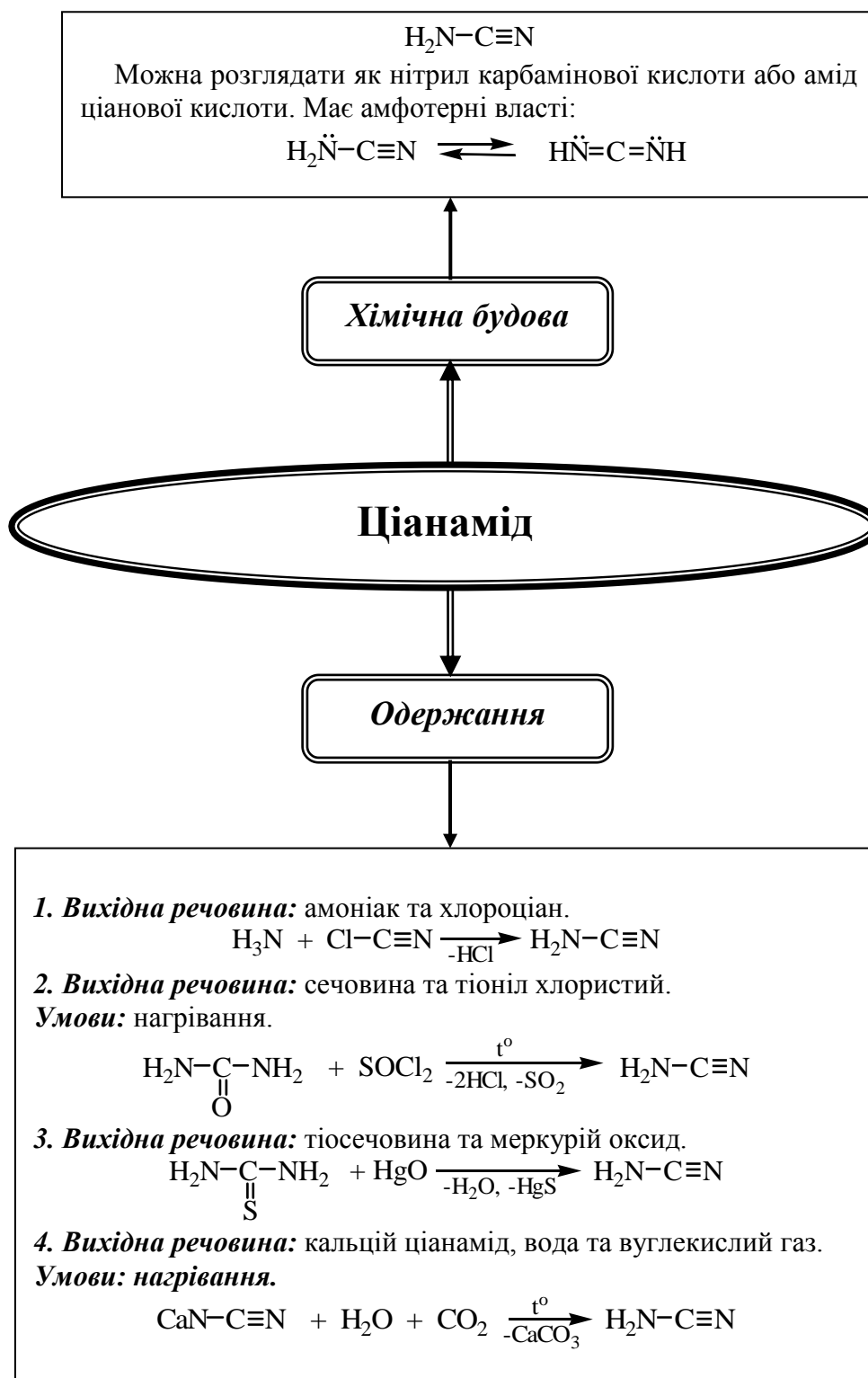


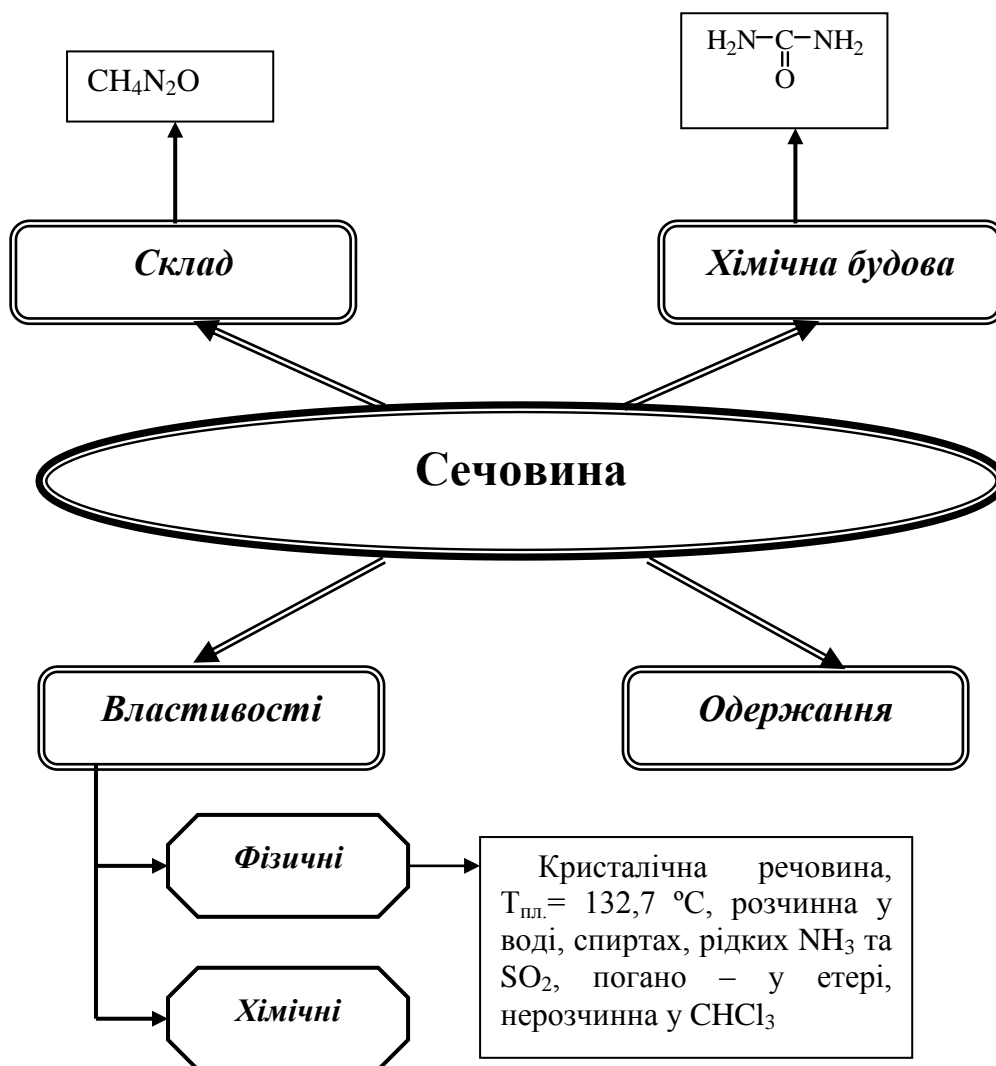
З сечовини

Вихідна речовина: сечовина, спирт.

Умови: нагрівання.





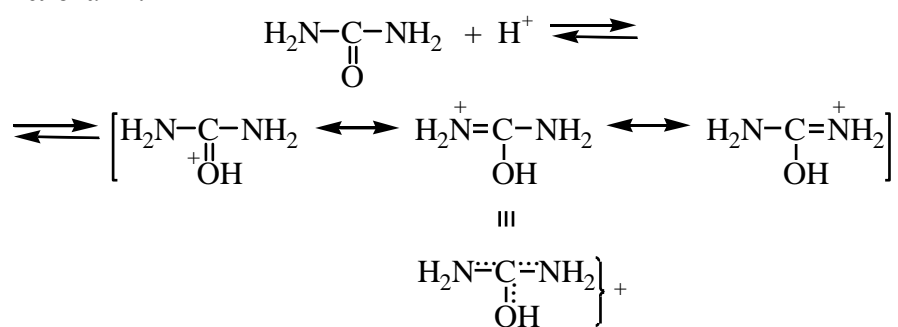




Хімічні властивості сечовини

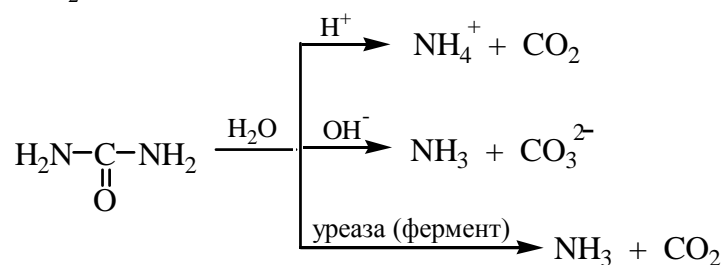
Основність

Сечовина – слабка основа, яка утворює солі з сильними кислотами:



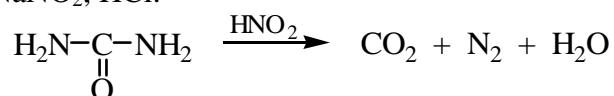
Гідроліз

Реагент: H_2O .



Взаємодія з нітратною(III) кислотою

Реагент: NaNO_2 , HCl .

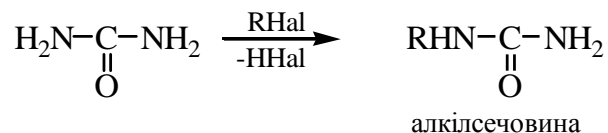


Використовується для руйнування надлишку нітратної(III) кислоти

Хімічні властивості сечовини

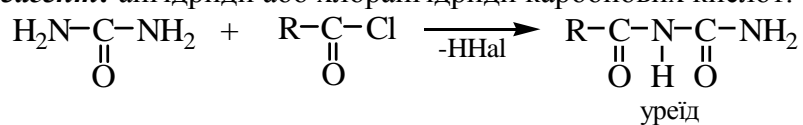
Алкилуванн

Реагент: RHal.



Ацилювання

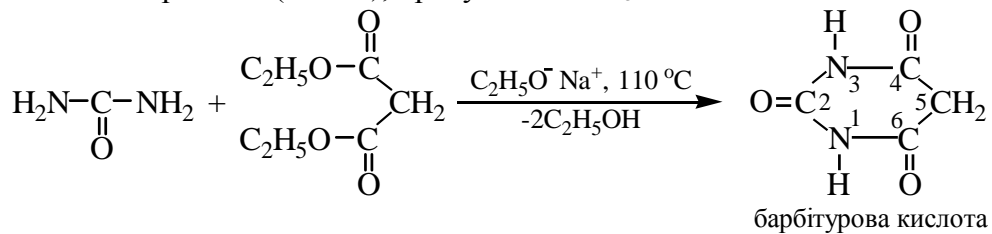
Реагент: ангідриди або хлорангідриди карбонових кислот.



Взаємодія з малоновим естером

Реагент: малоновий естер.

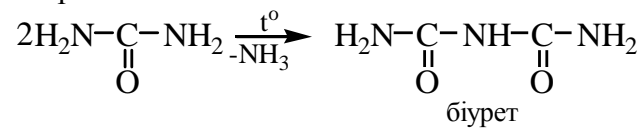
Умови: нагрівання (110 °C), присутність C₂H₅ONa.



Хімічні властивості сечовини

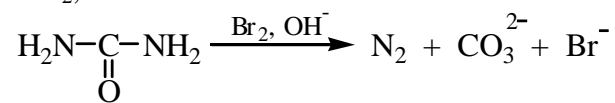
Відношення до нагрівання

Умови: нагрівання.



Взаємодія з солями броматної(I) кислоти

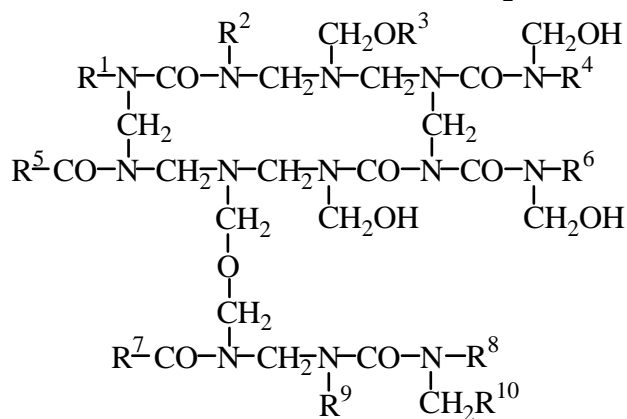
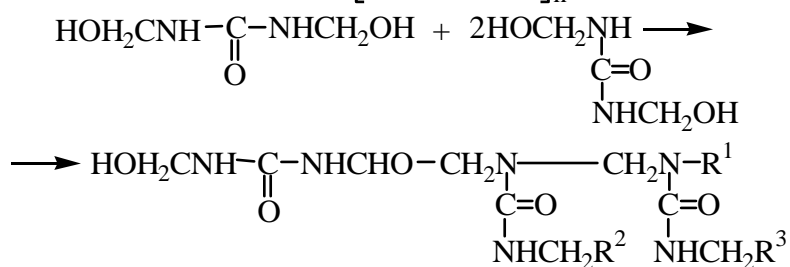
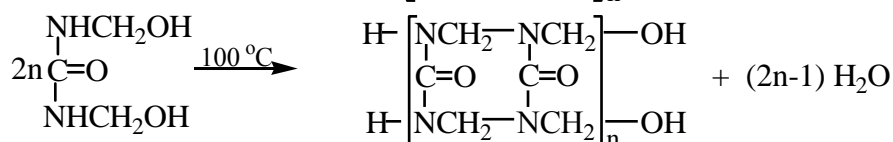
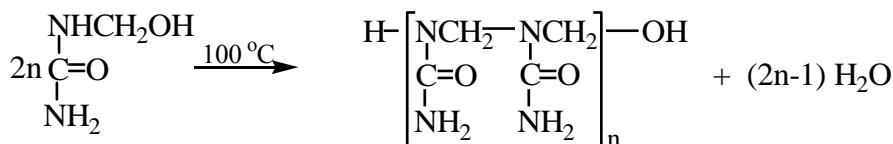
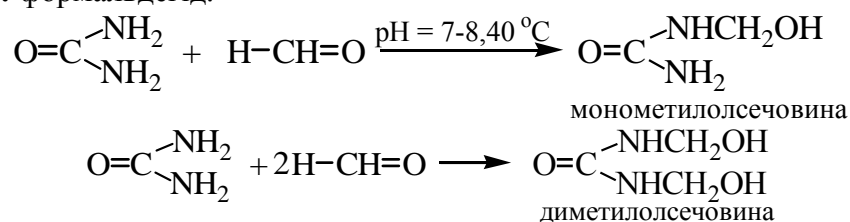
Реагент: Br₂, NaOH.



Хімічні властивості сечовини

Поліконденсація

Реагент: формальдегід.

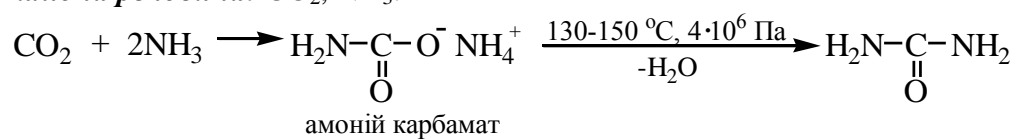


сечовиноформальдегідна смола

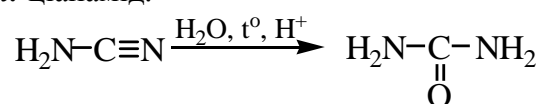
Одержання сечовини

Промислові методи

Вихідна речовина: CO₂, NH₃.



Вихідна речовина: ціанамід.



Алкіл- та діалкілсечовини

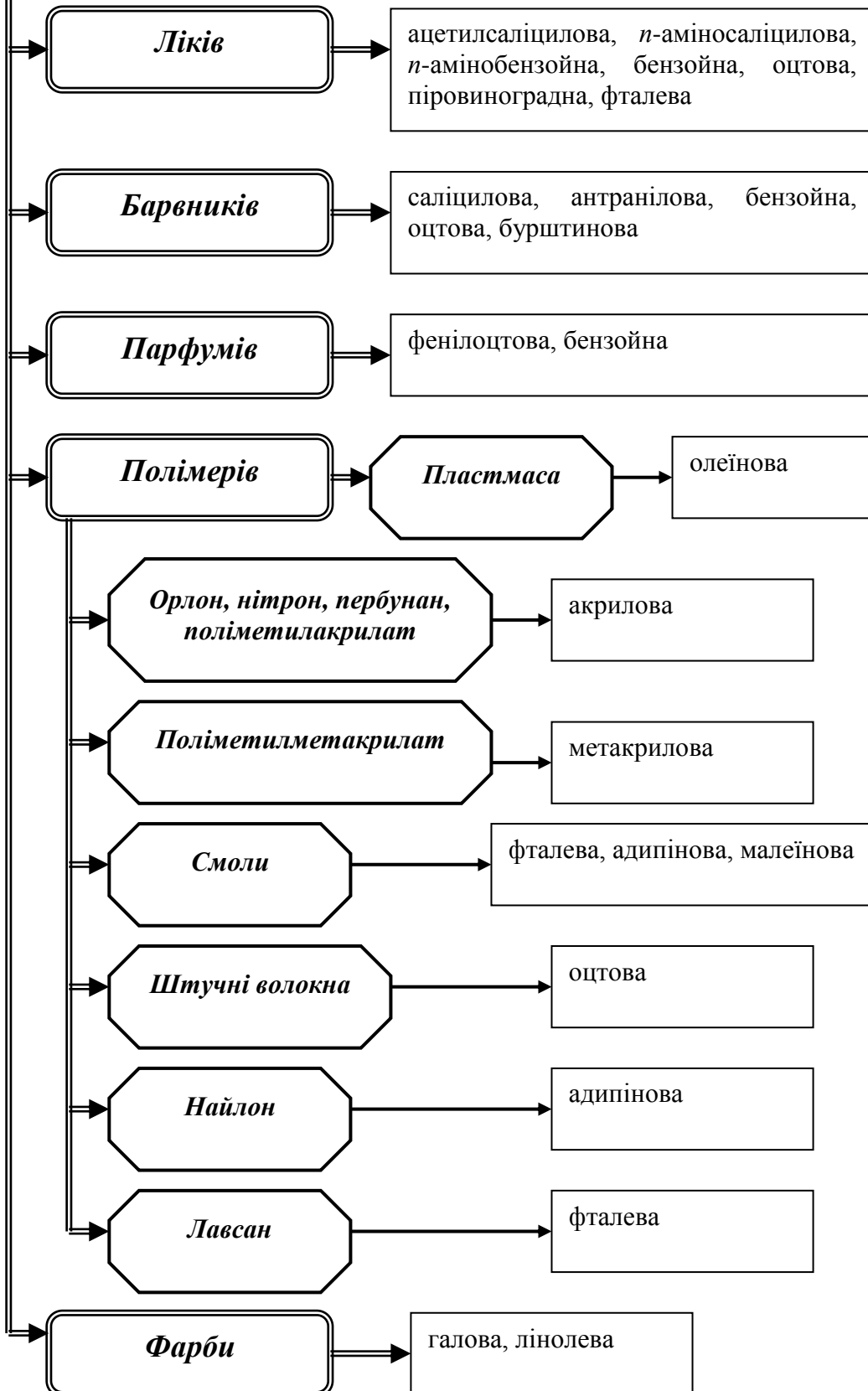
Одержання

Одержуються при нагріванні алкілованих амонійних ціанатів або фосгену і алкіламінів

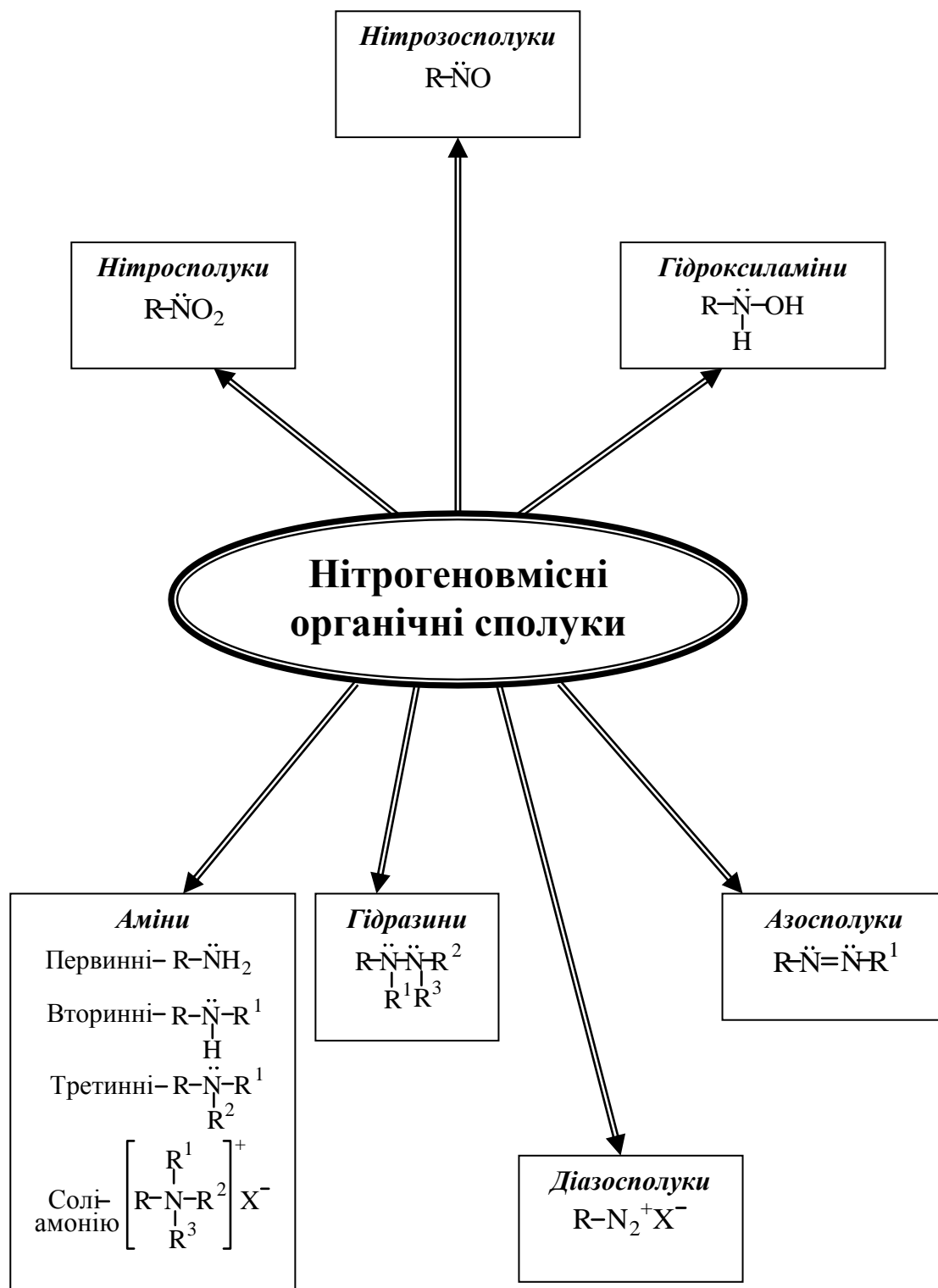




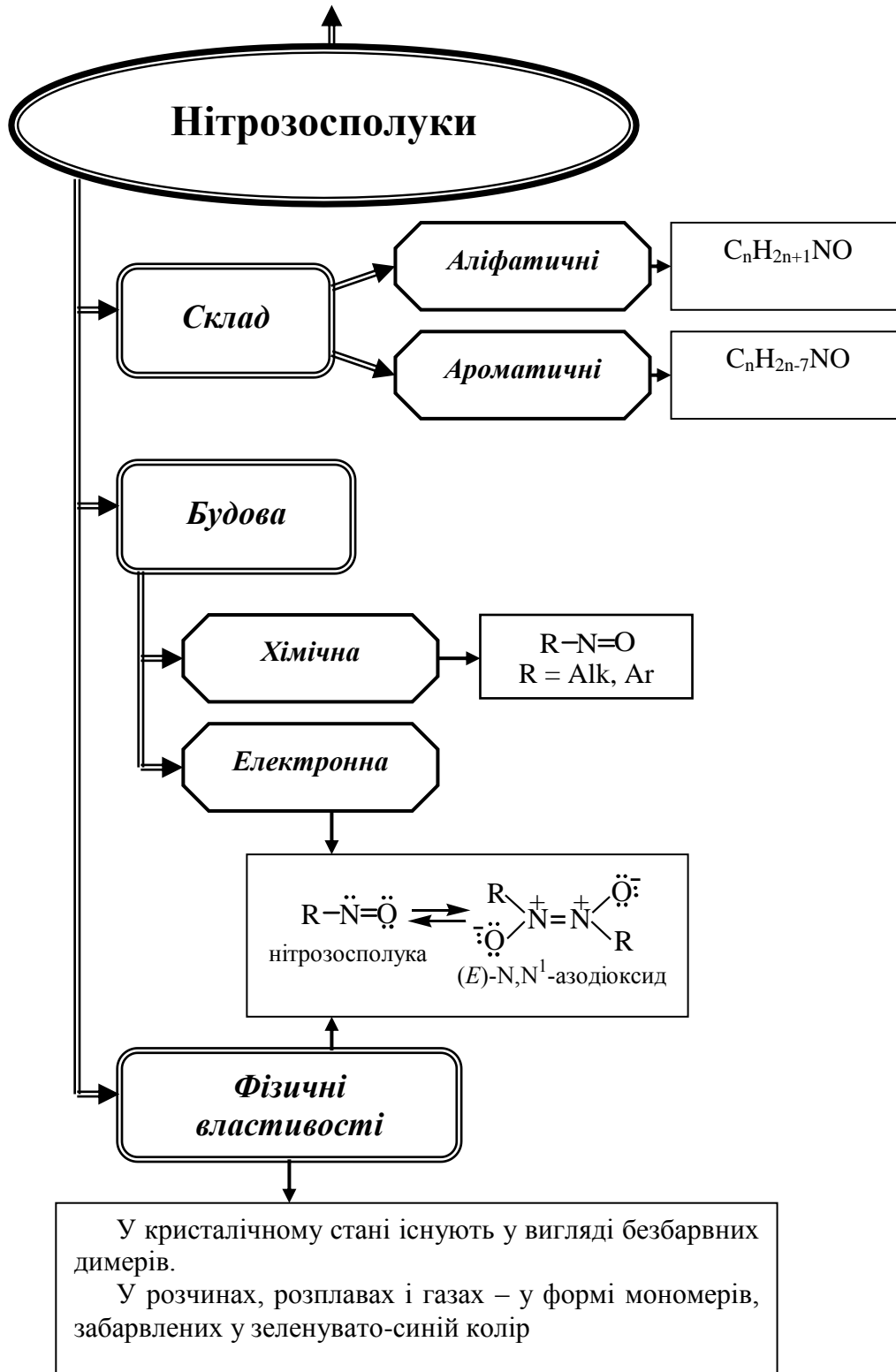
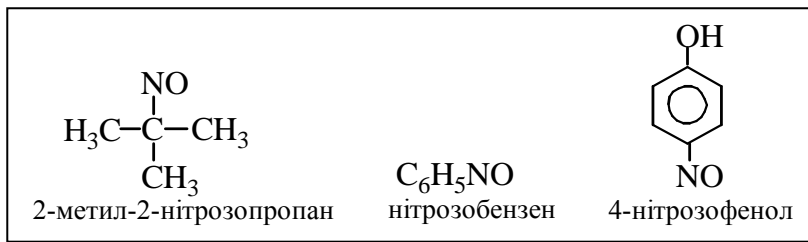
Застосування карбонових кислот у виробництві

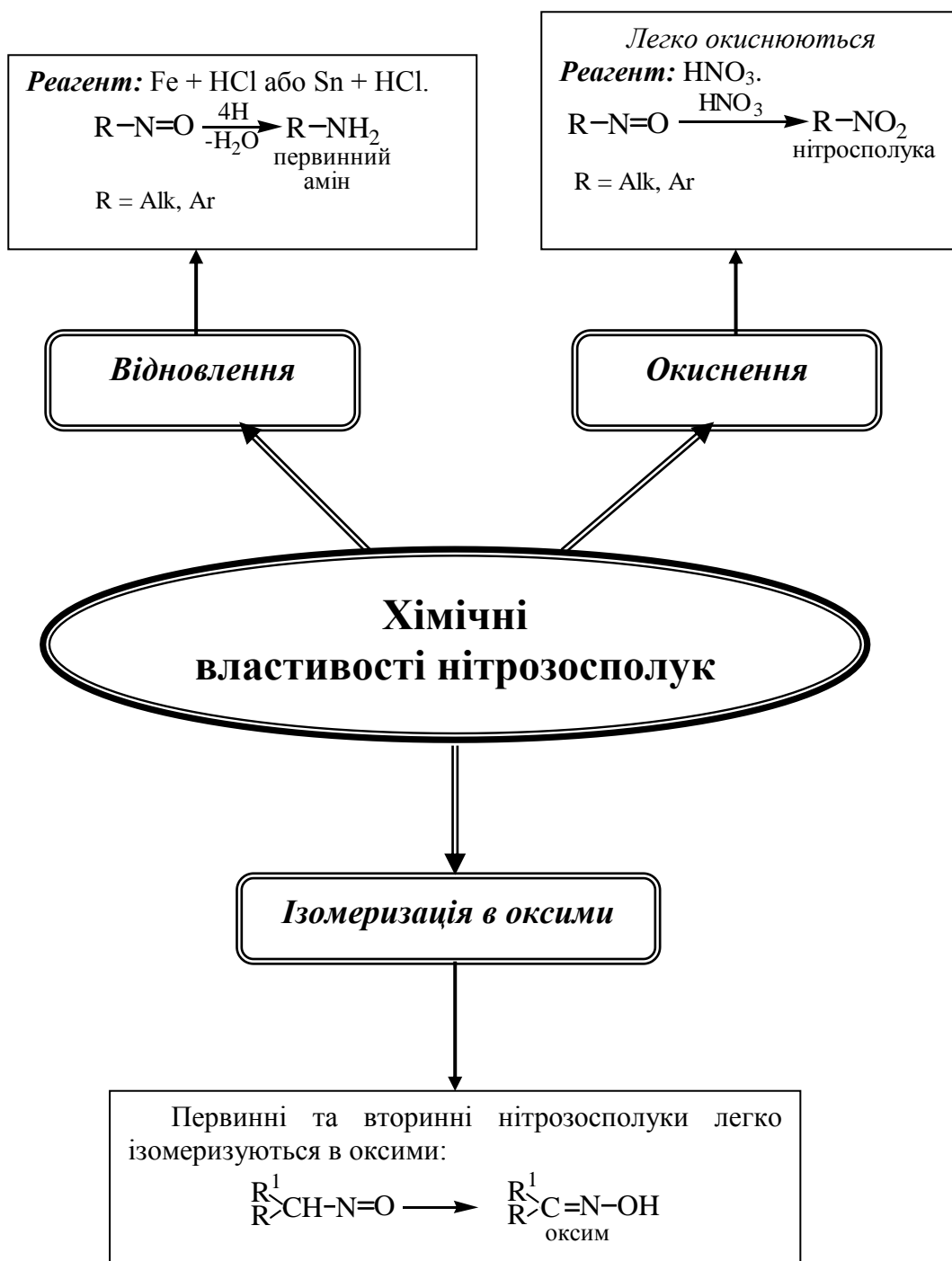


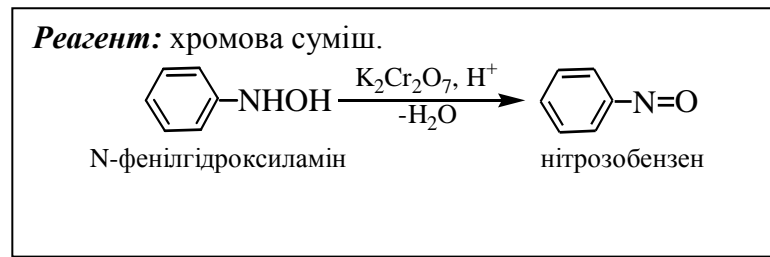








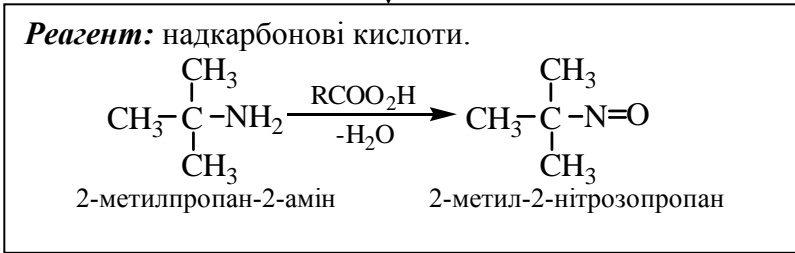




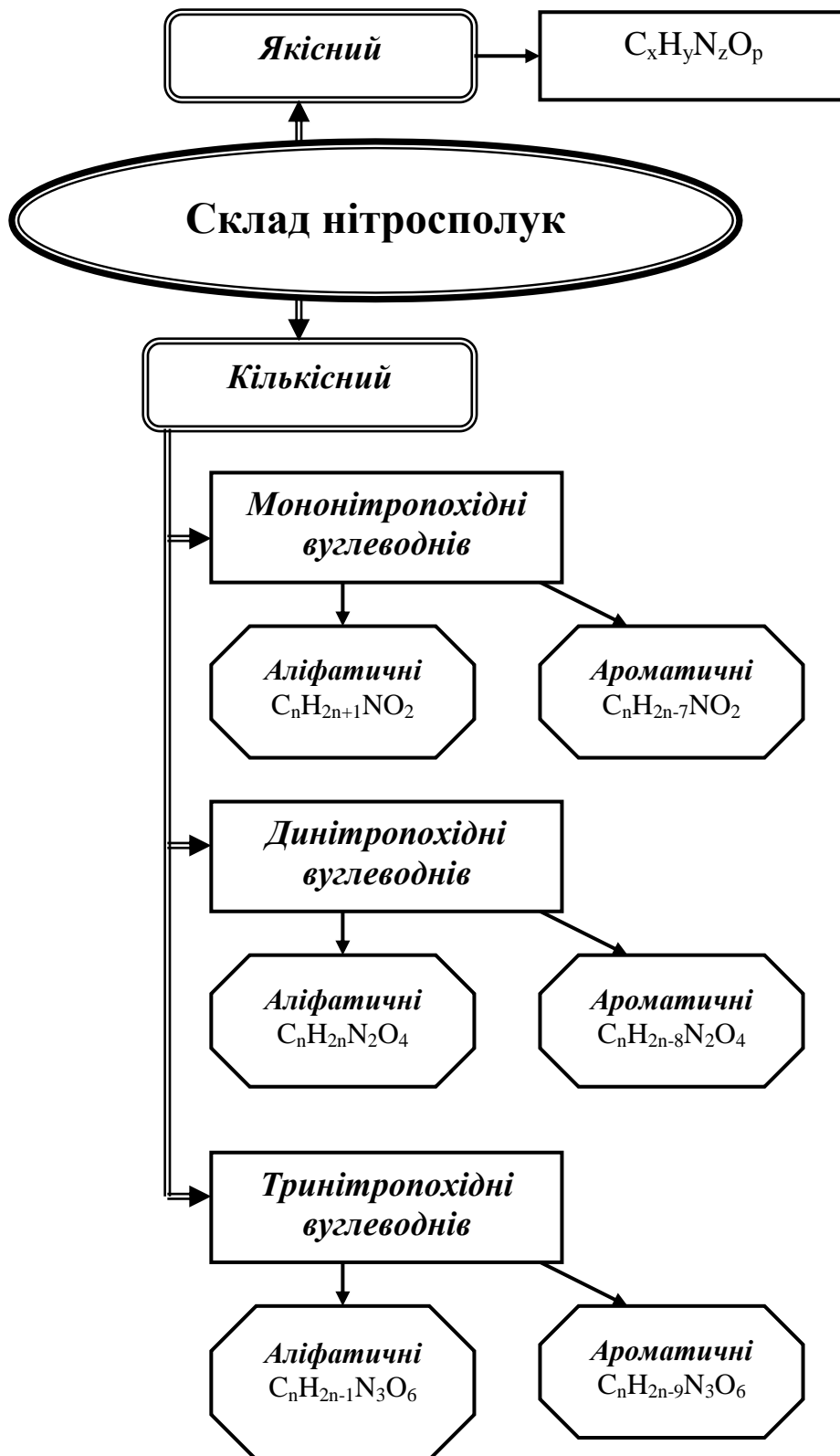
Окиснення N-заміщених гідроксиламінів

Методи синтезу нітрозосполук

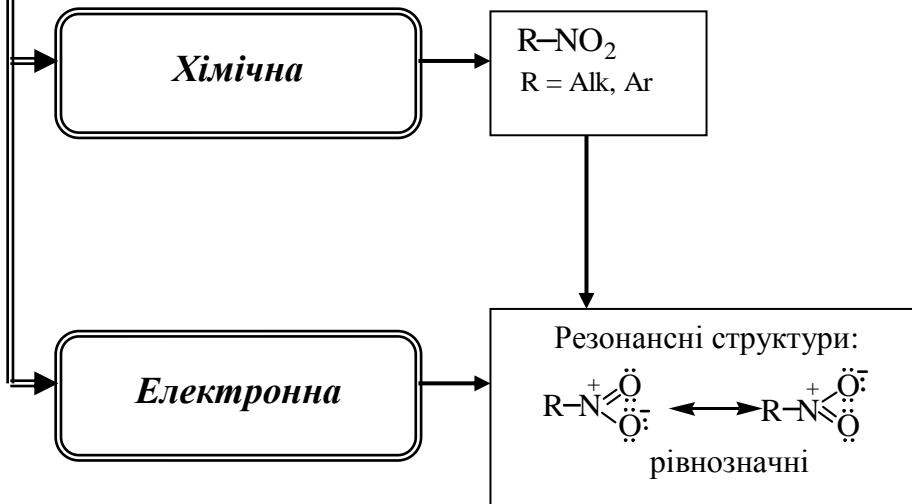
Окиснення первинних амінів



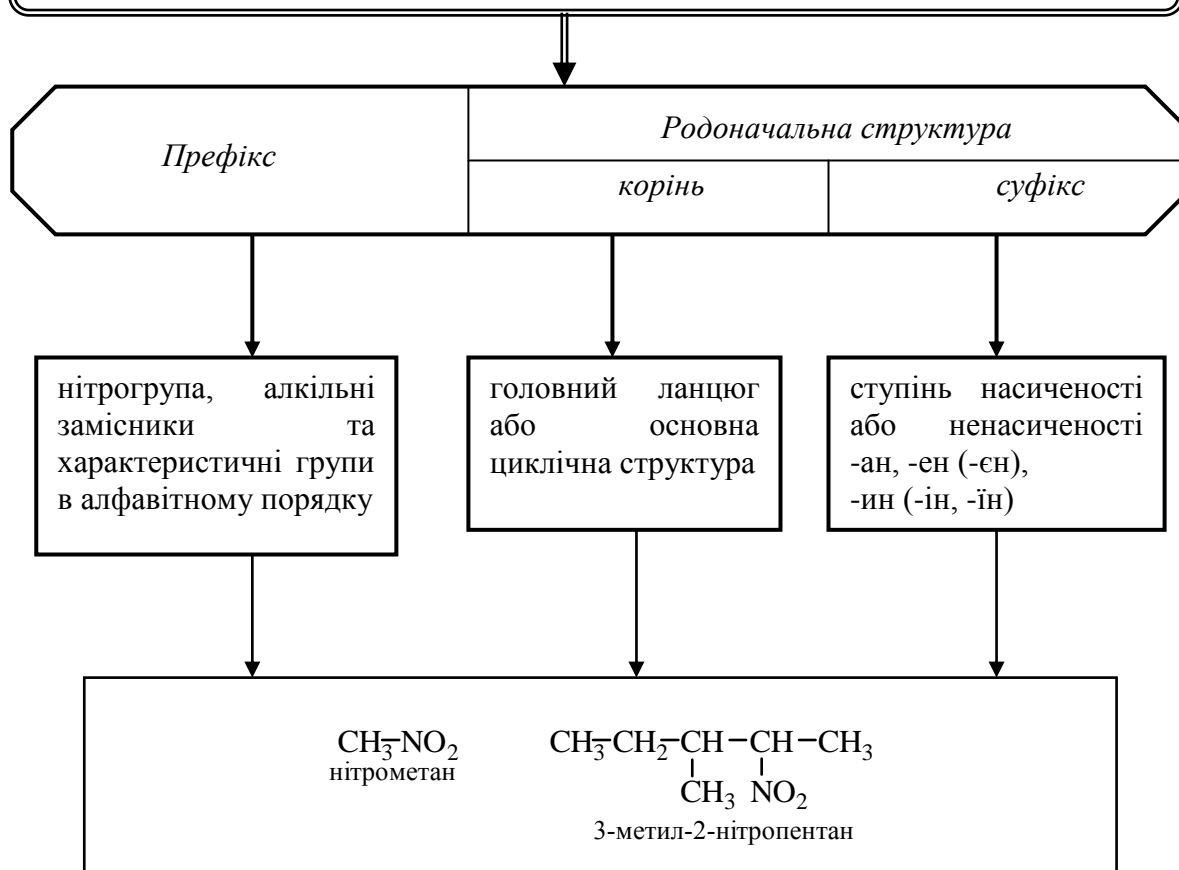




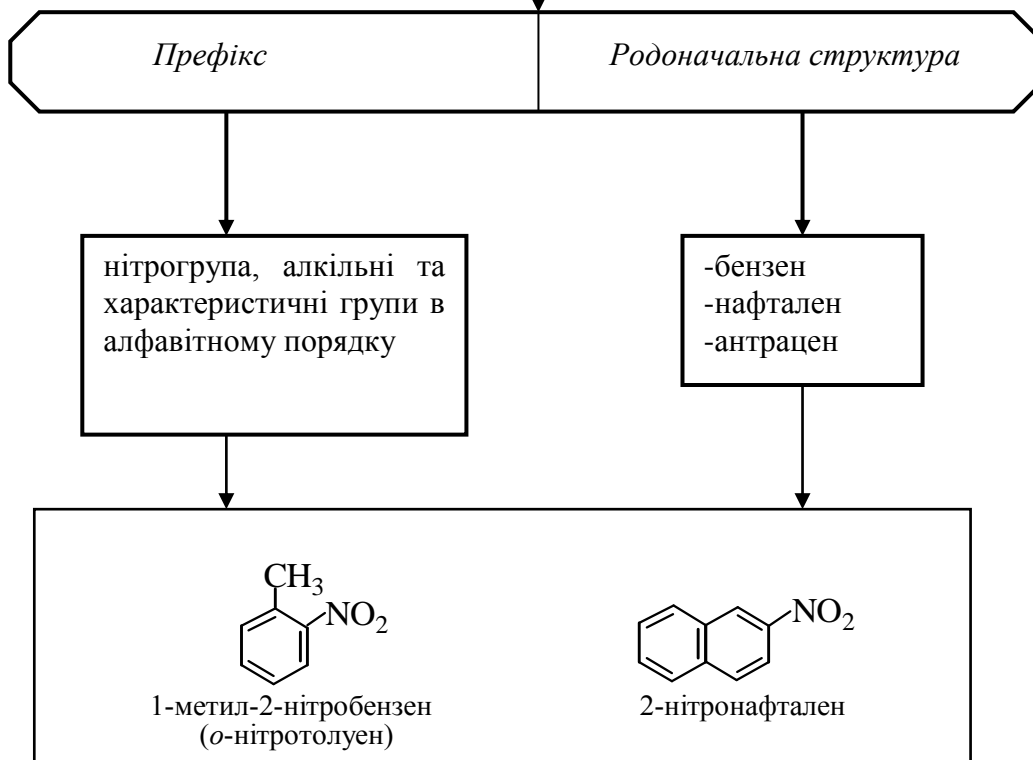
Будова нітросполук



Номенклатура IUPAC аліфатичних нітросполук



Номенклатура IUPAC ароматичних нітросполук







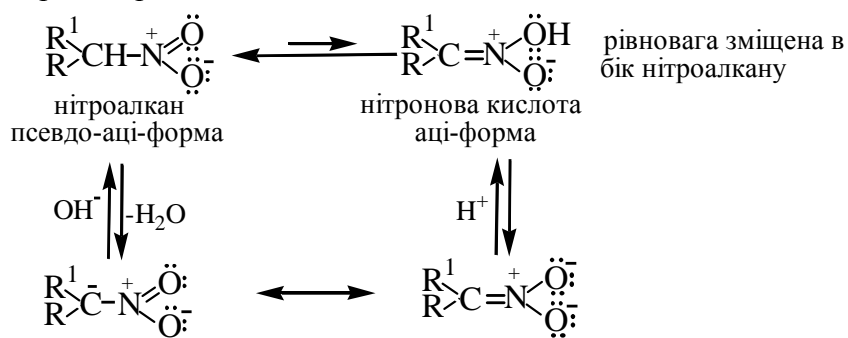
Хімічні властивості нітросполук

Таутомерія і утворення солей

*Первинні
нітросполуки*

*Вторинні
нітросполуки*

Нітросполуки, що містять в α -положенні атом гідрогену є таутомерними речовинами:



При підкисленні спочатку утворюється розчинна у воді нітронова кислота, яка потім перетворюється у нерозчинний у воді нітроалкан

Хімічні властивості нітросполук

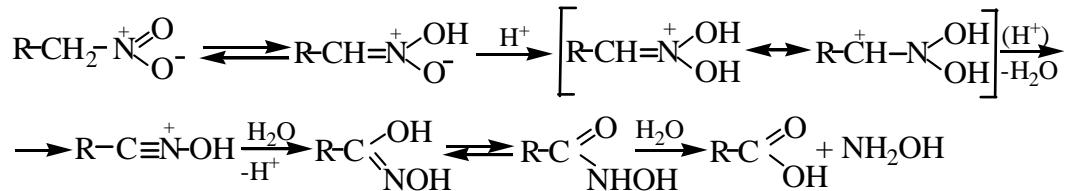
Гідроліз

Первинні нітросполуки

Реагент: HCl (конц.), H₂SO₄ (w=85%).

Умови: підвищена температура.

Відбувається перегрупування з утворенням карбонових кислот та гідроксиламіну:



Проміжні продукти реакції – гідроксамові кислоти.

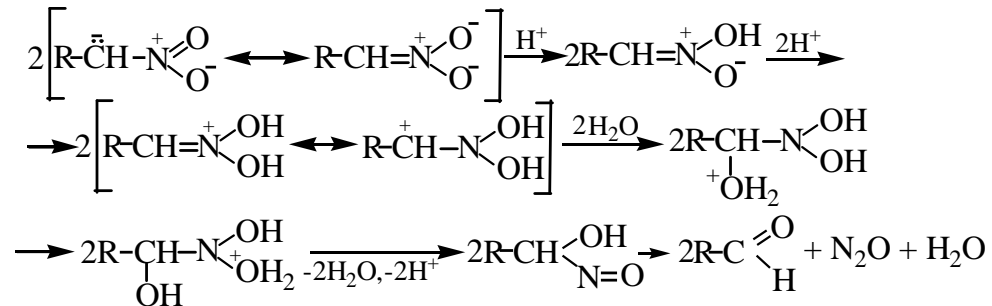
В промисловості таким чином одержують гідроксиламін

Солі первинних нітроалканів

Реагент: розведена мінеральна кислота.

Умови: кімнатна температура.

Перегрупування з утворенням альдегідів:



Вторинні нітроалкани

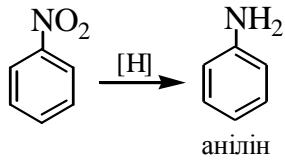
При аналогічних перетвореннях утворюють кетони

Хімічні властивості нітросполук

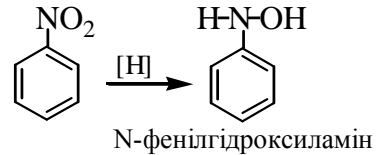
Відновлення

Залежить від pH середовища та відновника

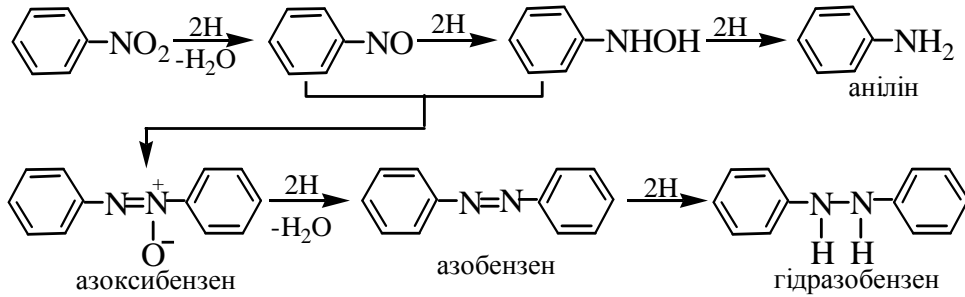
Реагент: H_2 .
Умови: $pH < 7$, кат (Fe; Sn; $SnCl_2$).



Реагент: $Zn+HCl$;
Умови: $pH = 7$.



Реагент: $Zn+NaOH$.
Умови: $pH > 7$.

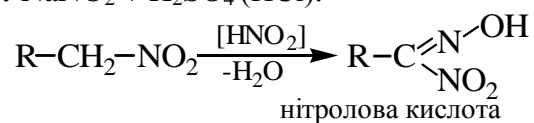


Хімічні властивості нітросполук

Взаємодія з нітратною(III) кислотою

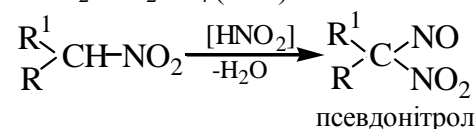
Первинні нітросполуки

Реагент: $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (HCl).



Вторинні нітросполуки

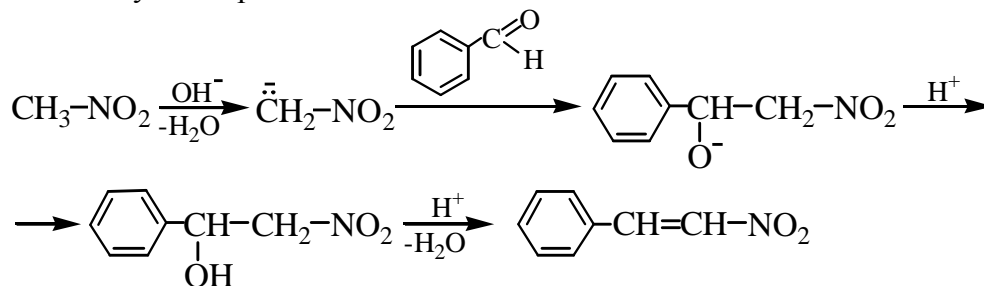
Реагент: $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (HCl).

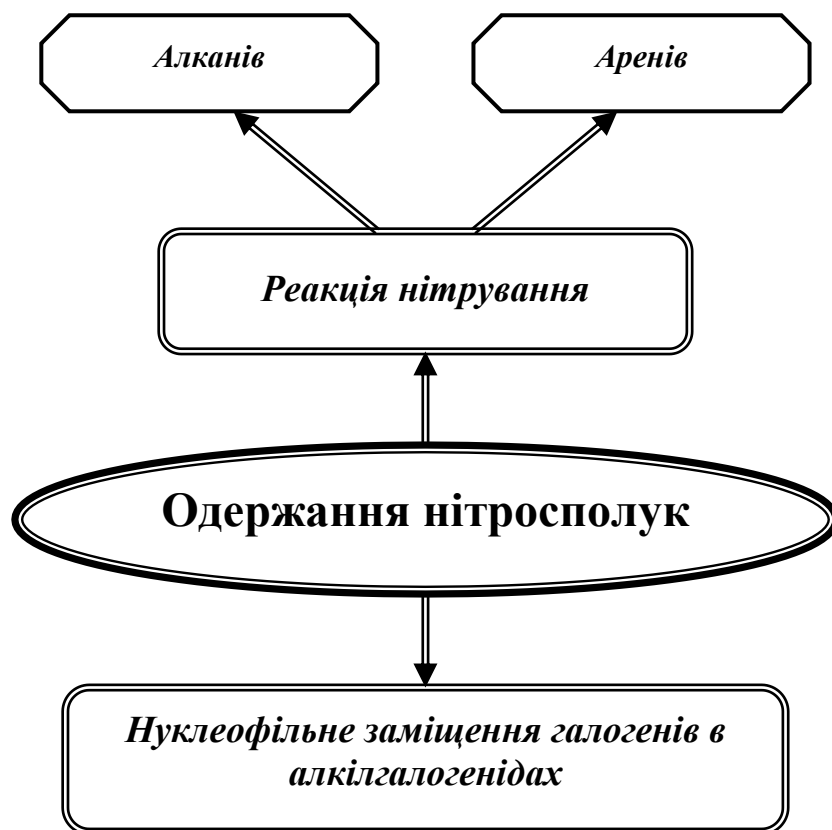


Конденсація з карбонільними сполуками

За типом альдольної конденсації первинні та вторинні нітроалкани приєднуються до альдегідів та кетонів. В більшості випадків реакція завершується відщепленням води, що приводить до α,β -ненасичених нітросполук.

Умови: лужне середовище.



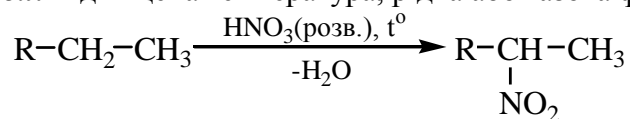


Одержання нітросполук

Реакція нітрування

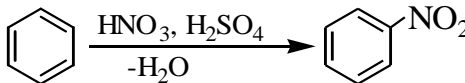
Нітрування алканів

Реагент: HNO_3 (розв.) або оксиди нітрогену.
Умови: підвищена температура, рідка або газова фаза.



Нітрування аренів

Реагент: HNO_3 (димляча) або HNO_3 (конц.) + H_2SO_4 (конц.).

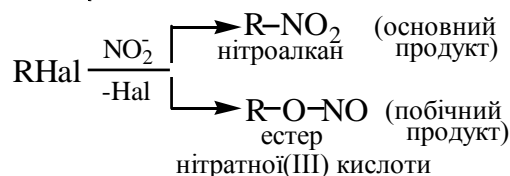


Нуклеофільне заміщення галогенів в алкілгалогенідах ($\text{S}_{\text{N}}2$)

Первинні або вторинні алкілгалогеніди

Реагент: NaNO_2 .

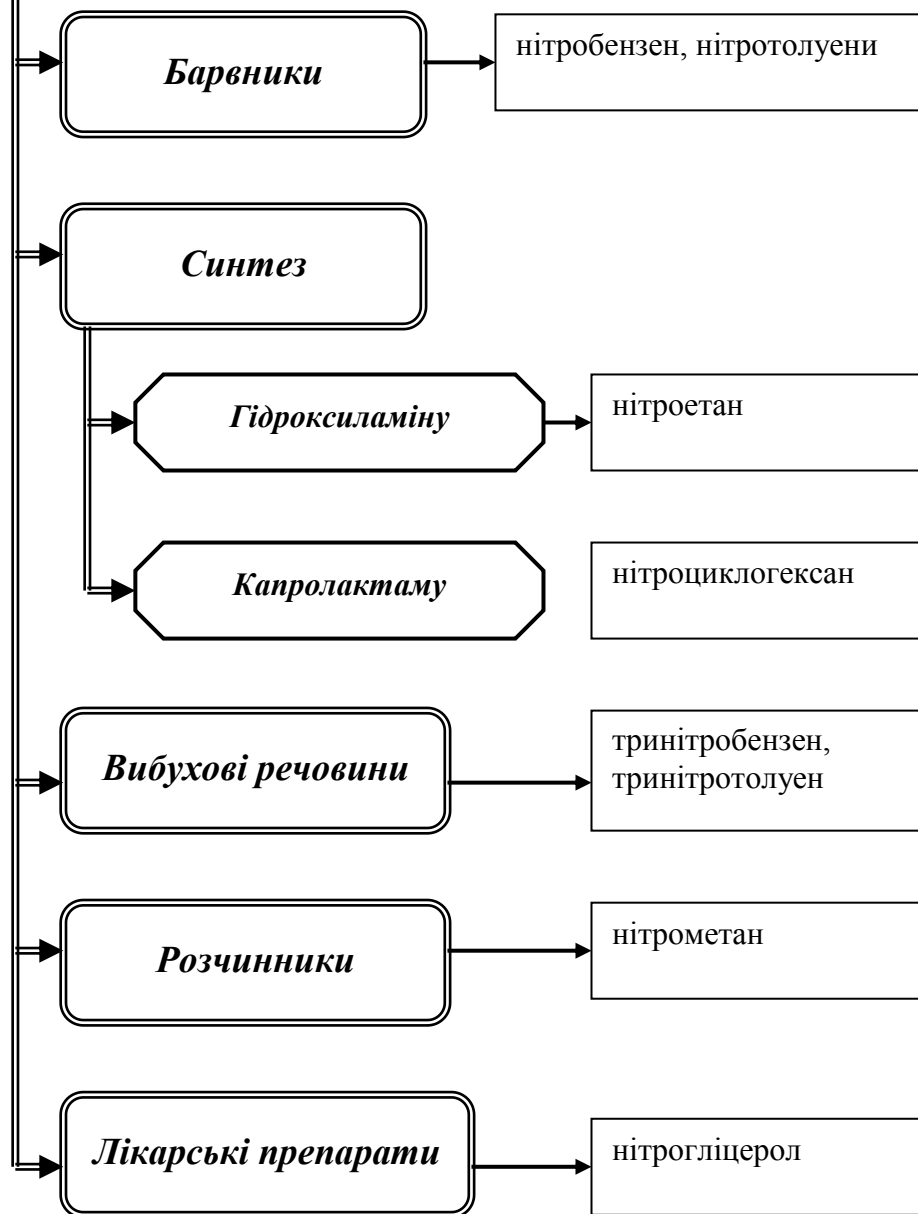
Розчинник: ДМСО або ДМФА.

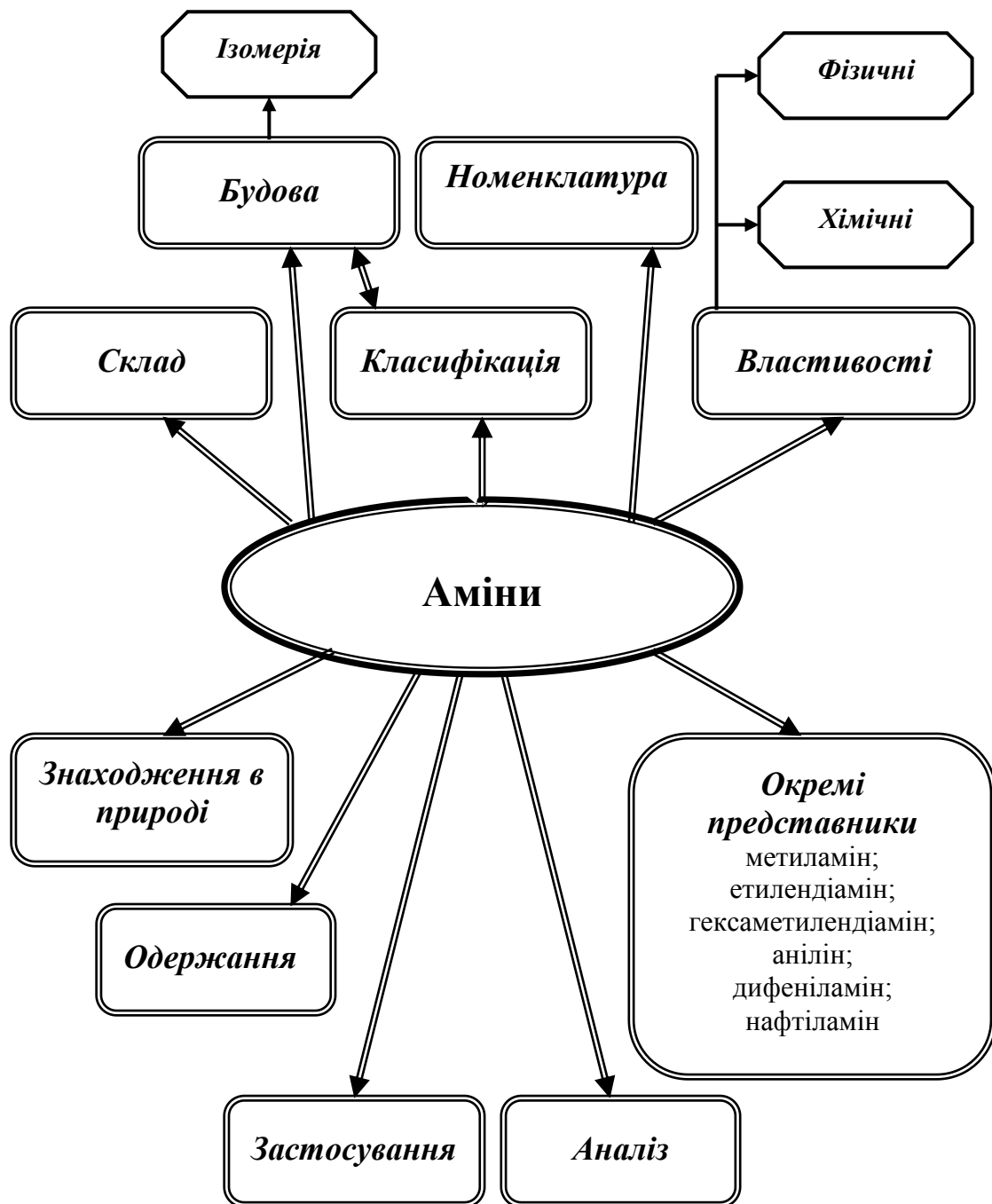


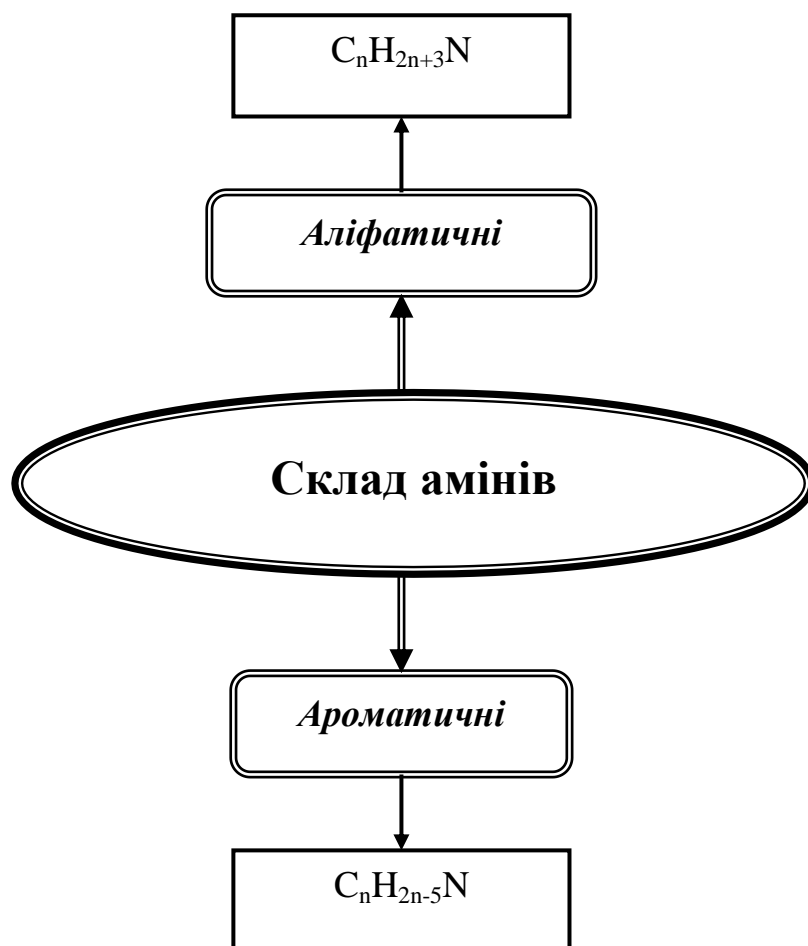
Третинні алкілгалогеніди: основний продукт реакції – естери нітратної(III) кислоти та алкени

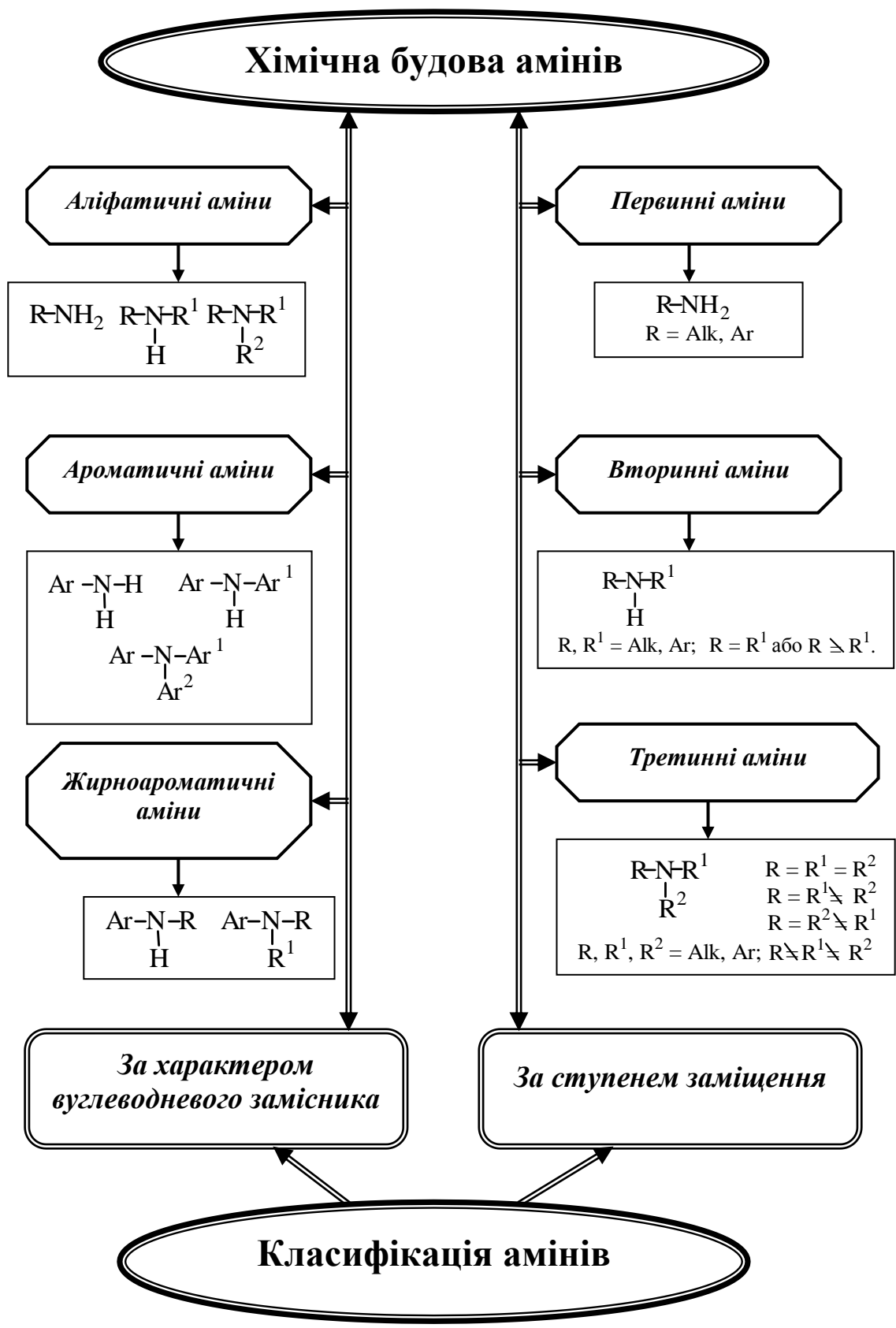


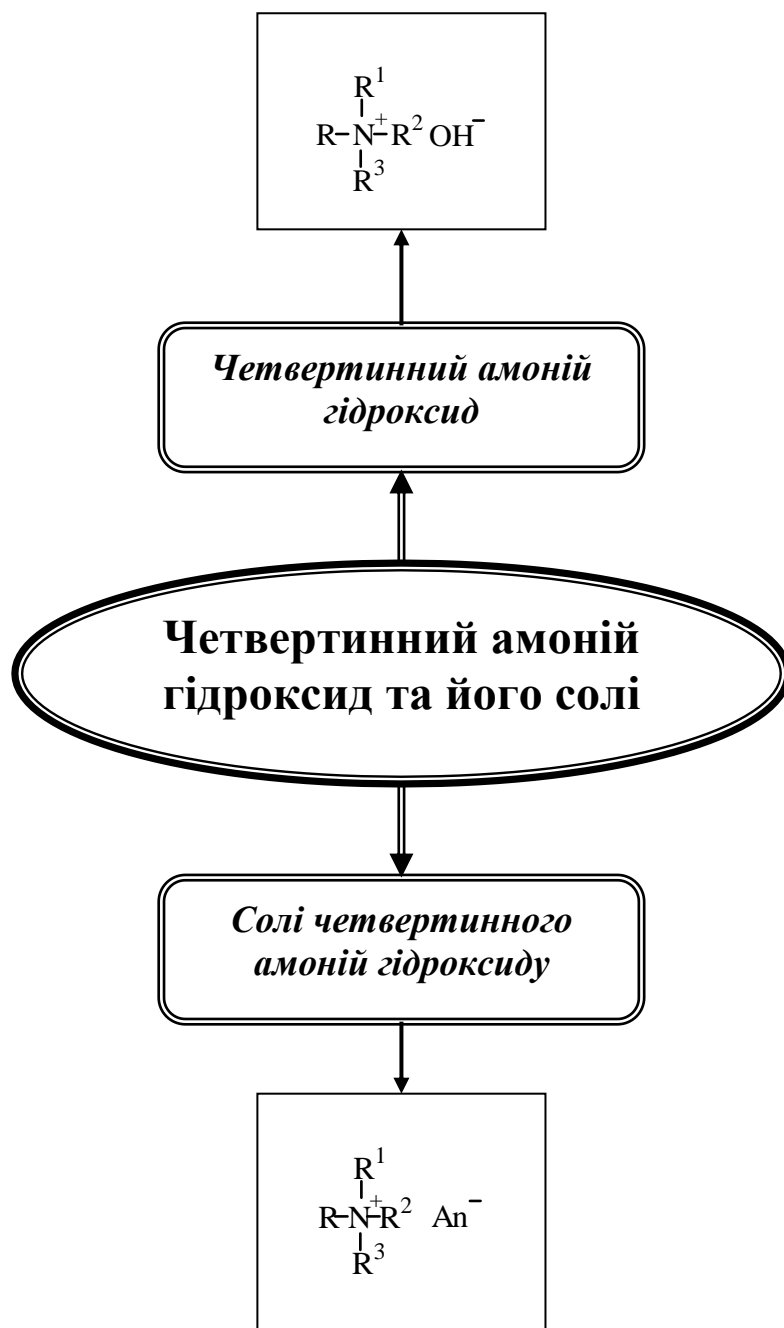
Застосування нітросполук

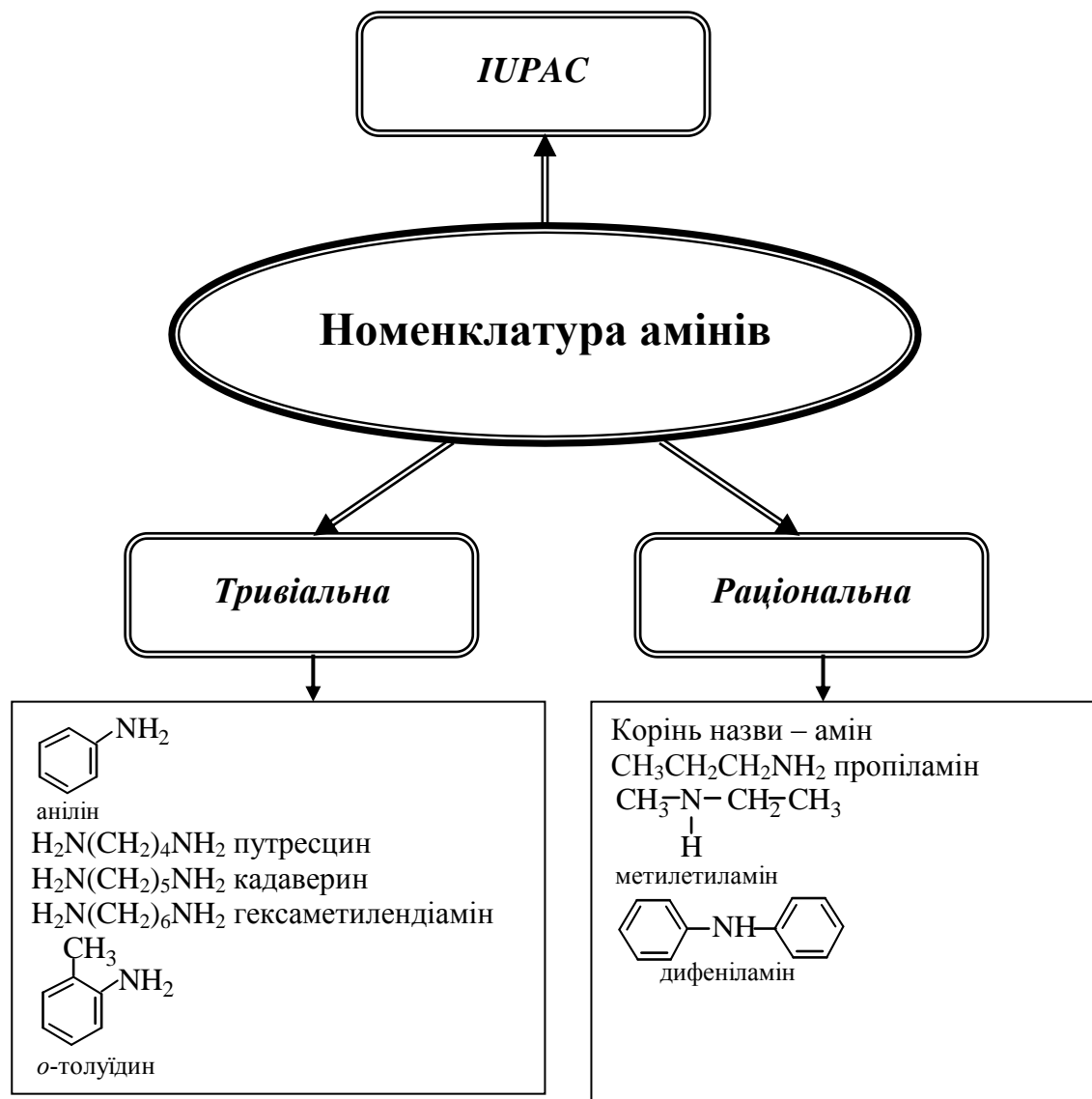




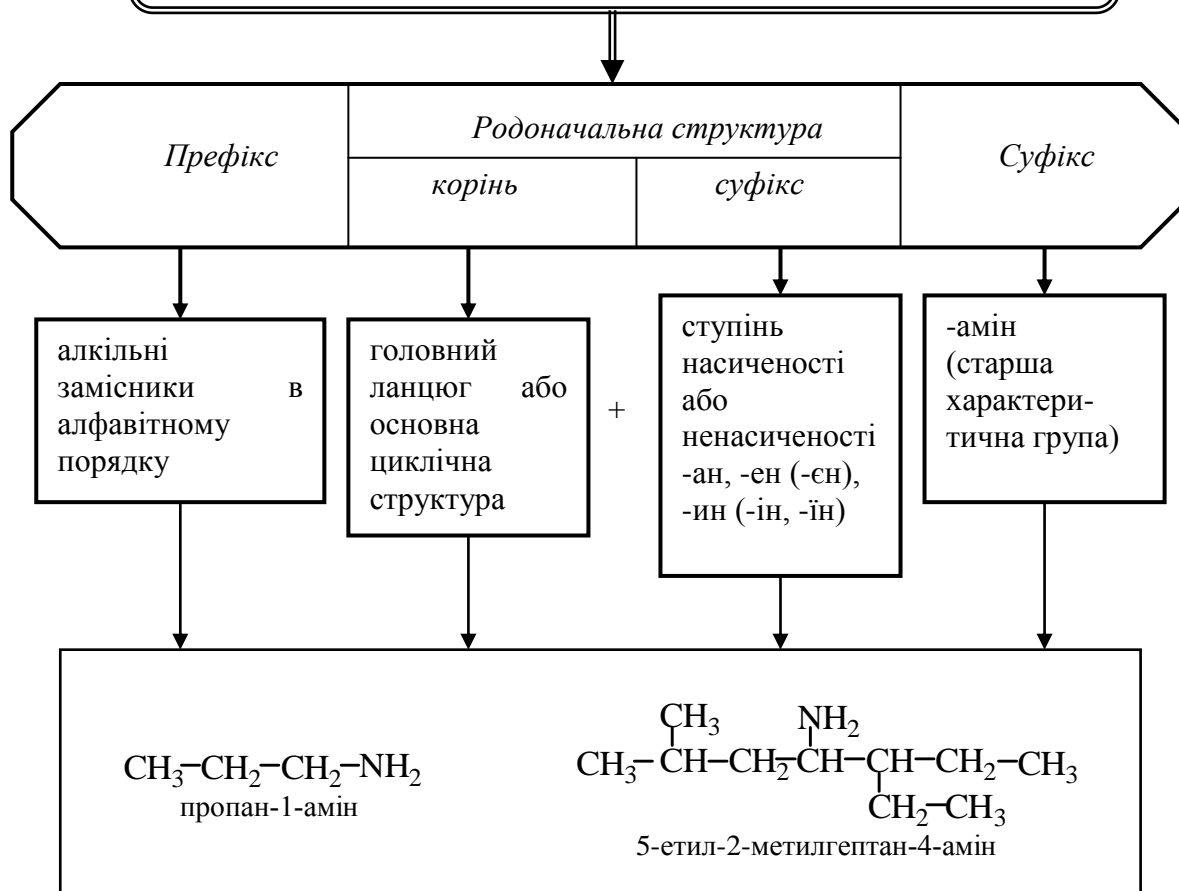








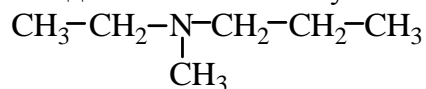
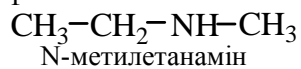
Номенклатура IUPAC аліфатичних амінів



Номенклатура IUPAC вторинних та третинних амінів

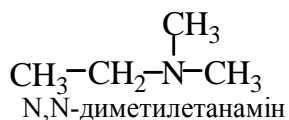


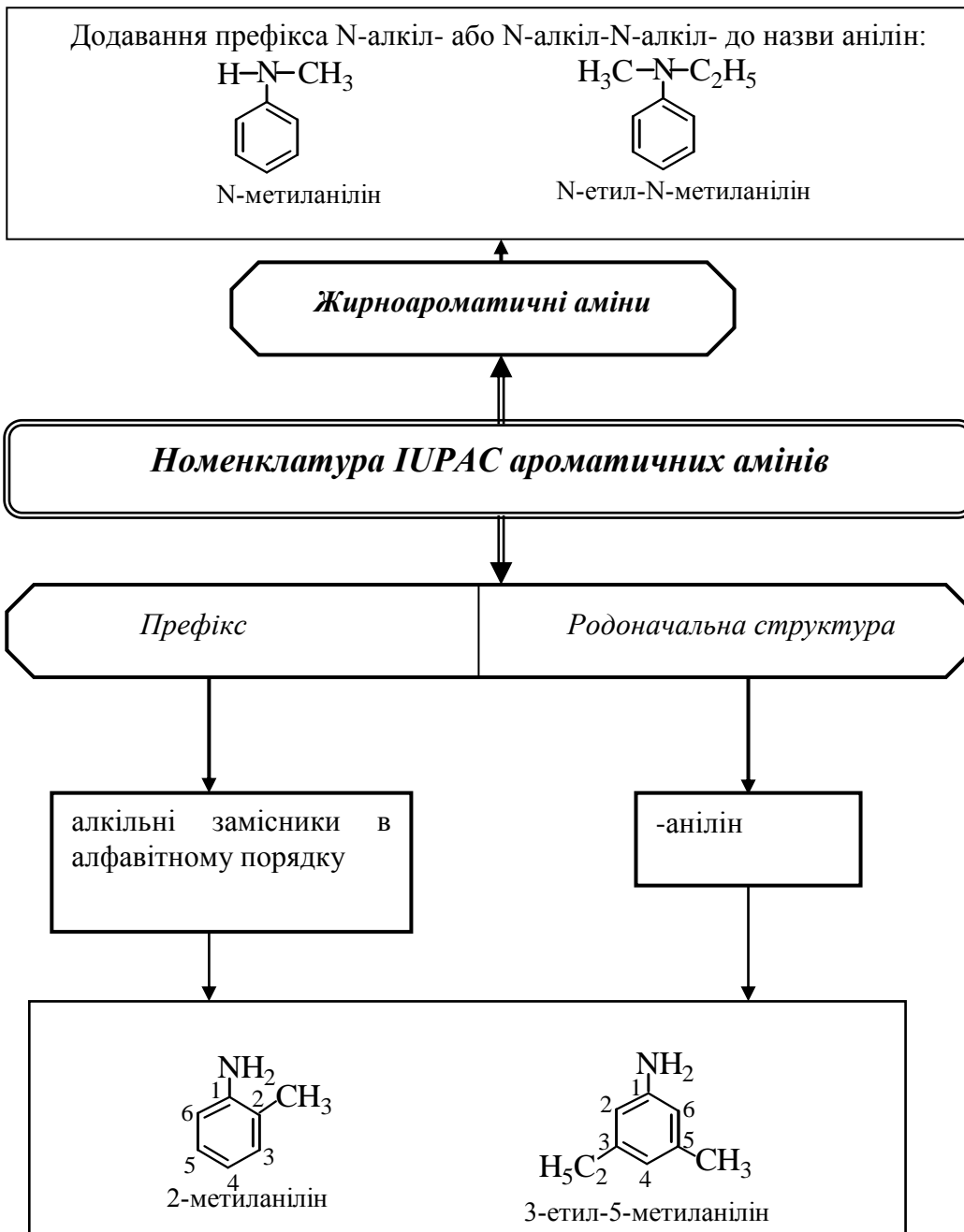
Назви вторинних та третинних амінів несиметричної будови RR^1NH ($R \neq R^1$) RR^1R^2N та R_2R^1N ($R \neq R^1 \neq R^2$) утворюють шляхом додавання префікса N-алкіл- або N-алкіл-N-алкіл до назви алканаміну:



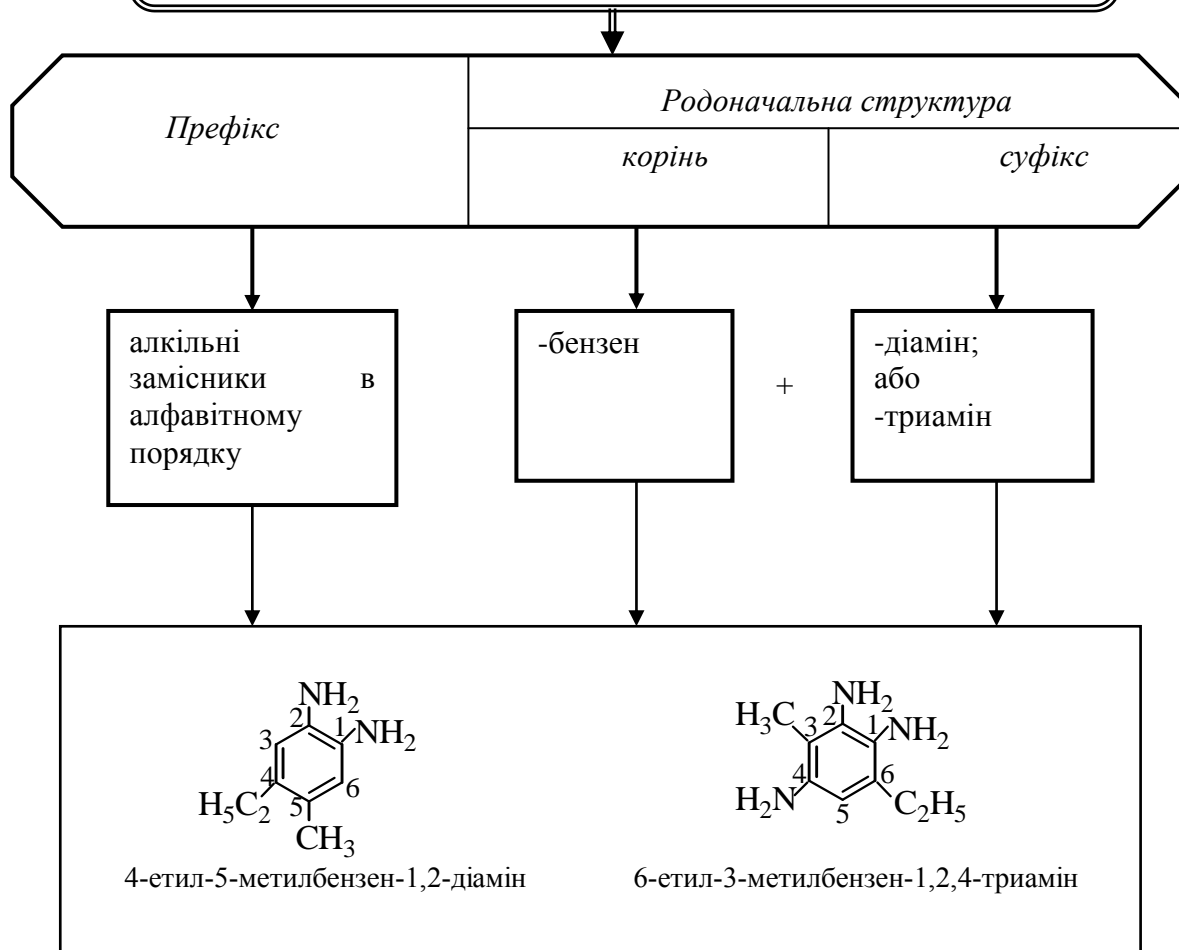
N-етил-N-метилпропан-1-амін

Якщо два замісника однакові, то назви третинних амінів утворюються наступним чином:





Номенклатура IUPAC ароматичних амінів, що містять кілька аміногруп

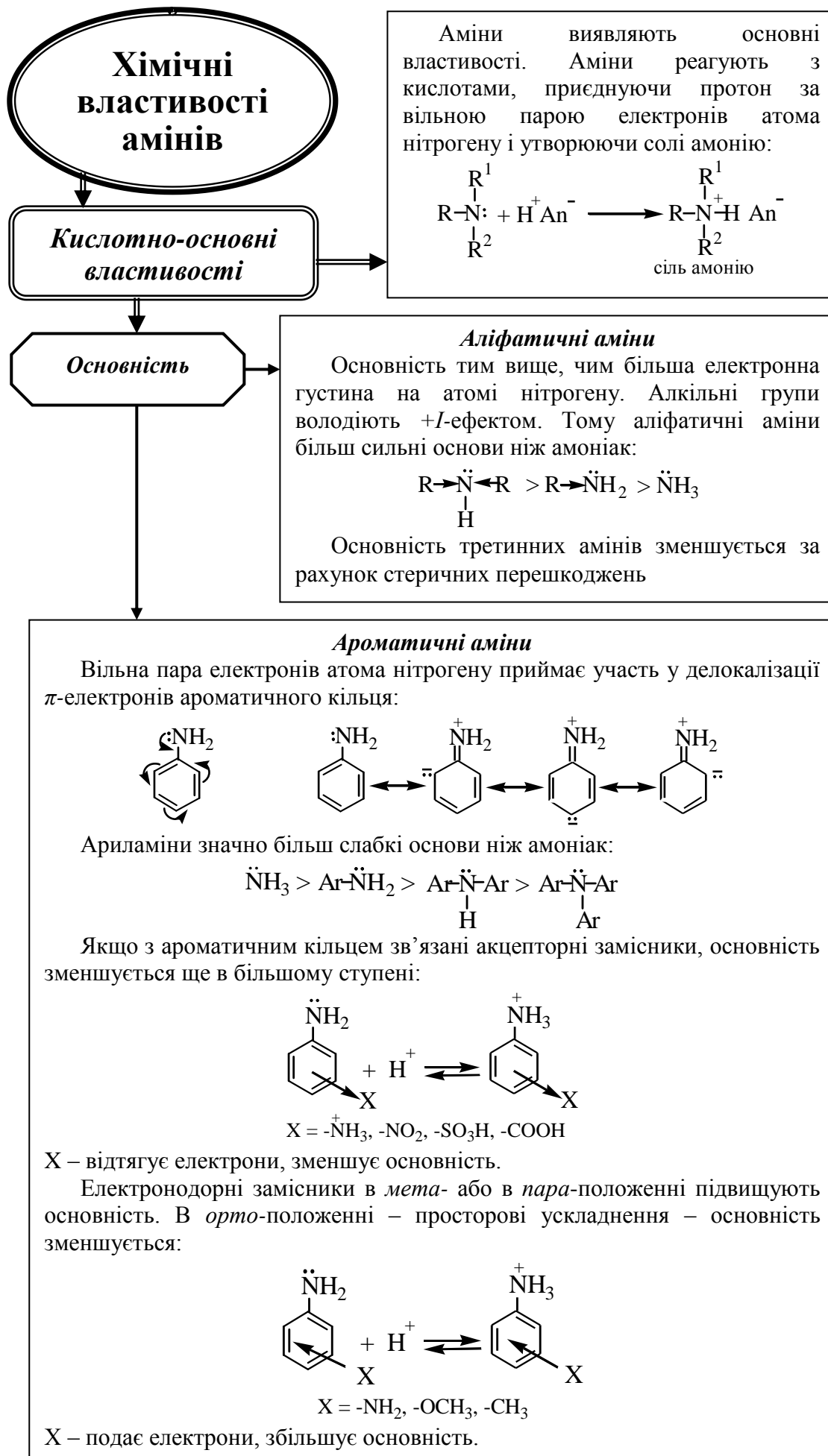


Формули та назви амінів [36]

Структурна формула	Систематична назва	Радикально-функціональна назва	“Азанова” назва
Первинні аміни			
CH_3NH_2	метанамін	метиламін	метилазан
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	етанамін	етиламін	етилазан
<i>n</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	пропан-1-амін	пропіламін	пропілазан
<i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	пропан-2-амін	ізопропіламін	ізопропілазан
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	анілін	феніламін	фенілазан
Вторинні аміни			
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	-	диметиламін	диметилазан
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	-	діетиламін	діетилазан
$\text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_5$	<i>N</i> -метилетанамін	етил(метил)амін	етил(метил)азан
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	<i>N</i> -метиланілін	метил(феніл)амін	метил(феніл)азан
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	-	дифеніламін	дифенілазан
Третинні аміни			
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-	триметиламін	триметилазан
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	-	триетиламін	триетилазан
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_5$	<i>N,N</i> -диметилетанамін	етил(диметил)амін	етил(диметил)азан
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$	<i>N</i> -етил- <i>N</i> -метилетанамін	діетил(метил)амін	діетил(метил)азан
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N-}n\text{-C}_3\text{H}_7$	<i>N</i> -етил- <i>N</i> -метилпропан-1-амін	етил(метил)пропіламін	етил(метил)пропілазан
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$	<i>N,N</i> -диметиланілін	диметил(феніл)амін	диметил(феніл)азан
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NC}_6\text{H}_5$	<i>N</i> -етил- <i>N</i> -метиланілін	етил(метил)феніламін	етил(метил)фенілазан
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	-	трифеніламін	трифенілазан







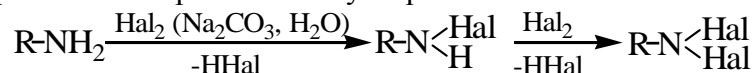
Хімічні властивості амінів

Взаємодія з галогенами

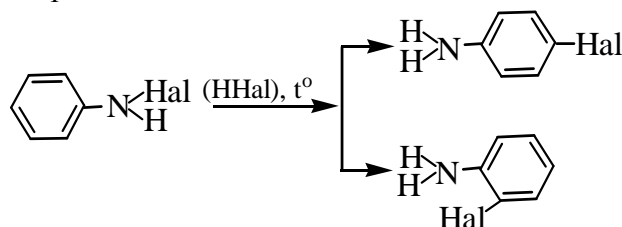
Реагент: Hal₂ (Cl₂; Br₂).

Умови: pH > 7.

Первинні та вторинні аміни утворюють N-галогеноаміни:



N-галогеноариламіни перегруповуються з утворенням *n*- та *o*-галогеноариламінів:

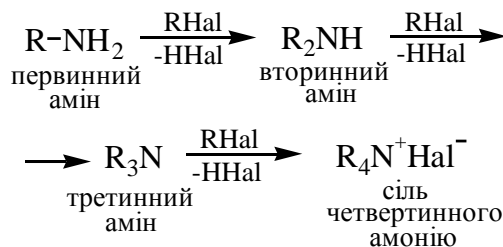


Нуклеофільні властивості

Алкілування алкілгалогенідами

Аміни, подібно амоніаку, можуть реагувати з алкілгалогенідами, причому утворюється амін, наступного більш вищого класу. Алкілгалогенід вступає в реакцію нуклеофільного заміщення, а амін виступає як нуклеофільний реагент.

Реагент: R-Hal.



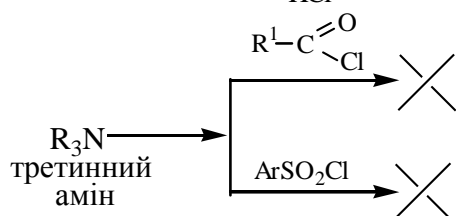
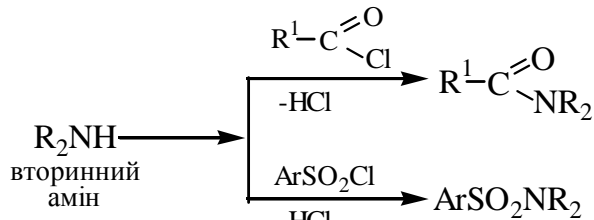
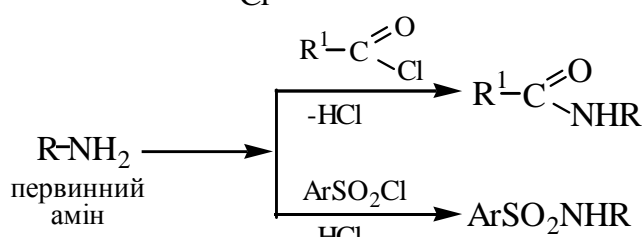
Амін може бути аліфатичним (первинним, вторинним або третинним) або ароматичним

Хімічні властивості амінів

Нуклеофільні властивості

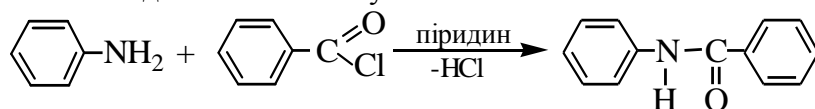
Ацилювання галогеноангідридами карбонових кислот

Реагент: $R^1-C(=O)-Cl$; $ArSO_2Cl$; $(R^1CO)_2O$.

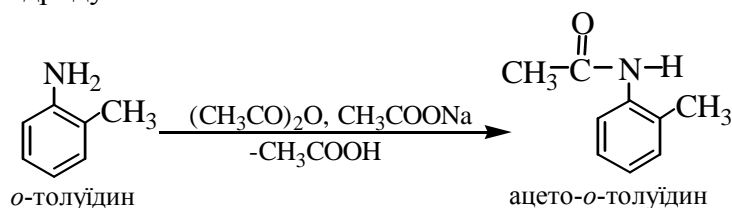


Первинні та вторинні аміни можуть реагувати з хлороангідридами карбонових кислот та сульфокислот, утворюючи заміщені амідні сполуки, в яких атом хлору заміщений на групу -NHR або -NR₂. Третинні аміни не взаємодіють.

Заміщені амідні ароматичних карбонових кислот або сульфокислот одержують за методом Шоттена-Баумана:



Ацилювання ароматичних амінів звичайно проводять з використанням оцтового ангідриду:

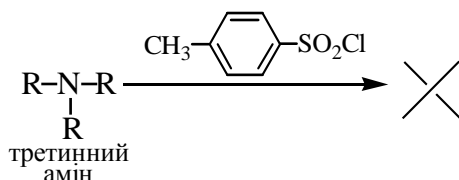
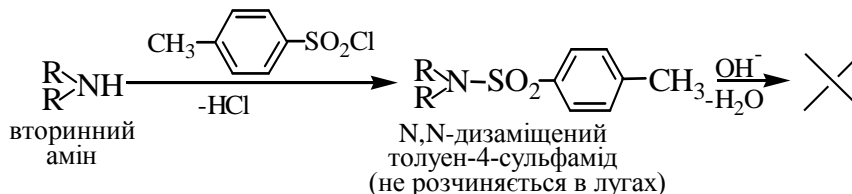
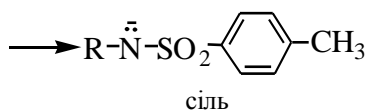
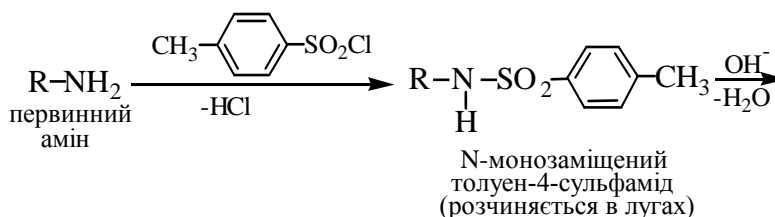


Хімічні властивості амінів

Нуклеофільні властивості

Тозилування (розділення за Хінсбергом)

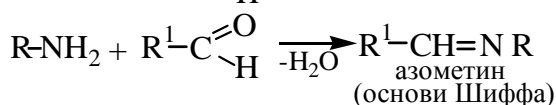
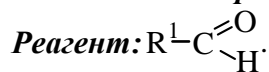
Реагент: $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Cl}$ - тозилхлорид.



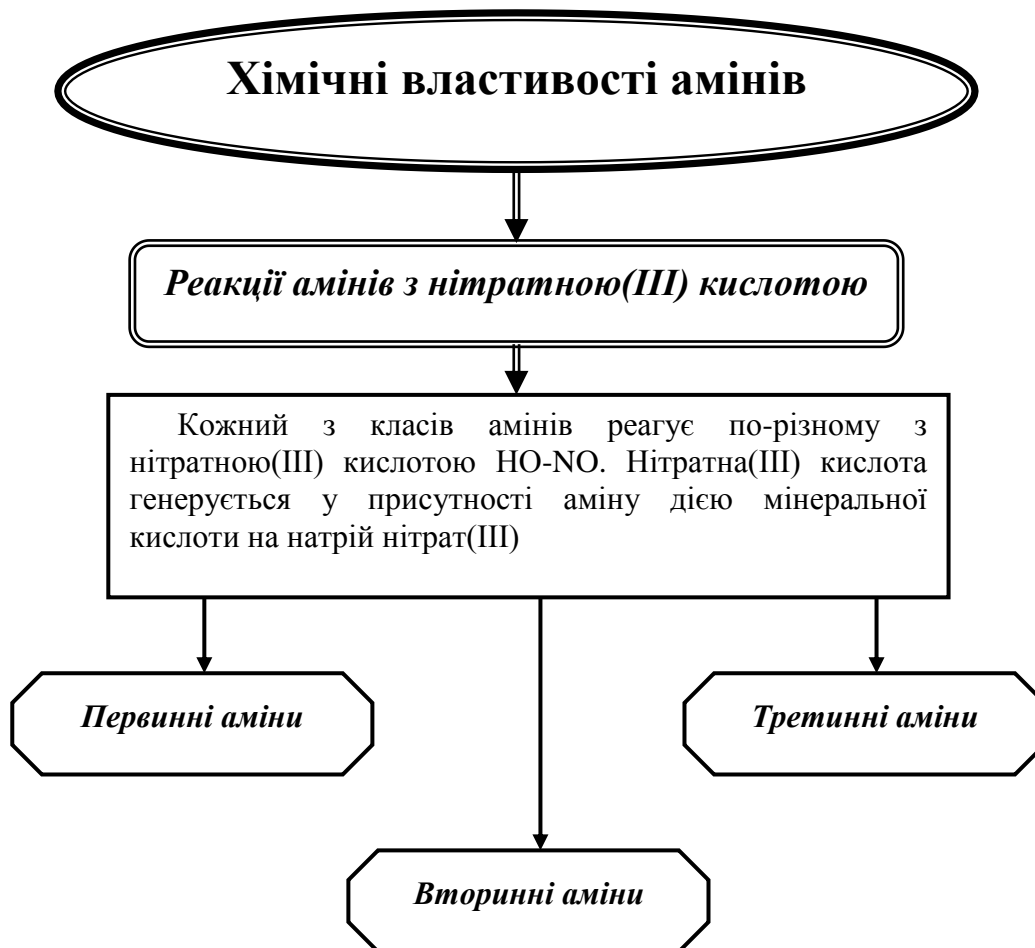
На основі різної поведінки в цих реакціях можливо розділення первинних, вторинних та третинних амінів. Після гідролізу сульфамідів, який каталізується кислотами, аміни можна знову виділити

Утворення азометинів (конденсація з альдегідами)

Первинні аміни



Азометини використовують для очищення та ідентифікації альдегідів



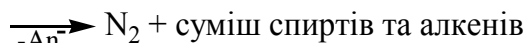
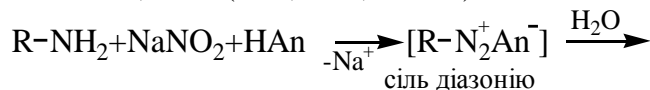
Хімічні властивості амінів

Реакції амінів з нітратною(III) кислотою

Первинні аміни

Аліфатичні аміни

Реагент: NaNO₂, HAn (HCl; HBr; H₂SO₄).

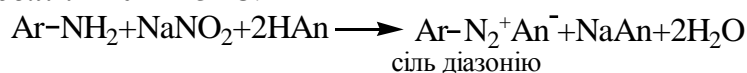


Аліфатичні солі діазонію нестійкі сполуки і легко розкладаються з утворенням складної суміші органічних речовин

Ароматичні аміни

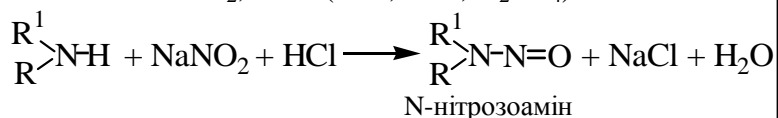
Реагент: NaNO₂, HAn (HCl; HBr; H₂SO₄).

Умови: t° = 0 ÷ + 3 °C.



Вторинні аліфатичні та ароматичні аміни

Реагент: NaNO₂, HAn (HCl; HBr; H₂SO₄).

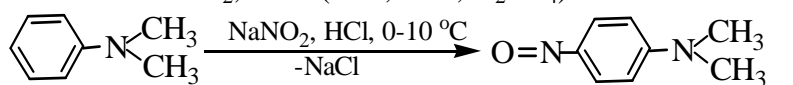


N-нітрозосполуки – нейтральні сполуки жовтого кольору, які не розчиняються в розведених водних розчинах мінеральних кислот

Третинні аміни

Ароматичні

Реагент: NaNO₂, HAn (HCl; HBr; H₂SO₄).

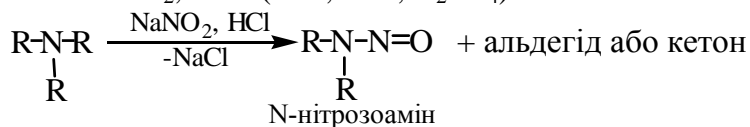


n-нітрозо-N,N-диметиланілін

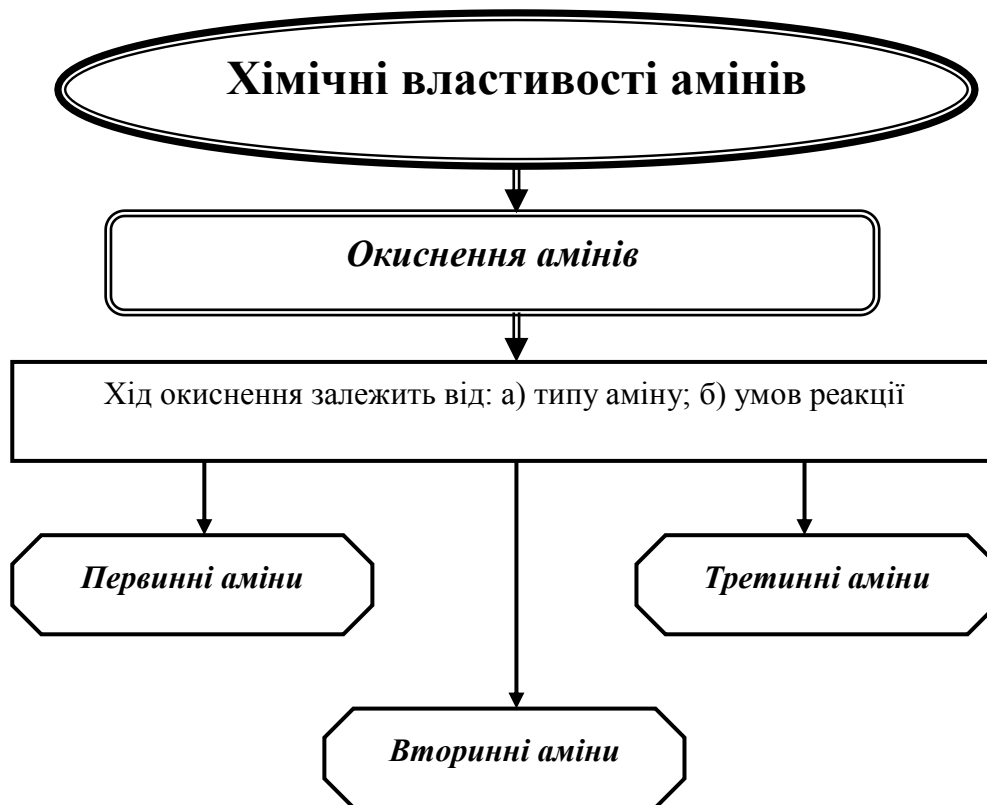
Третинні ароматичні аміни вступають в реакцію заміщення в ароматичне кільце з утворенням сполук, в яких нітрозогрупа (-N=O) зв'язана з атомом карбону. Нітрування в кільце – реакція електрофільного заміщення в ароматичному ряді

Аліфатичні

Реагент: NaNO₂, HAn (HCl; HBr; H₂SO₄).



Третинні аліфатичні аміни утворюють N-нітрозопохідні вторинних амінів, а група, що відщеплюється від атома нітрогену, виділяється у вигляді альдегіду або кетону



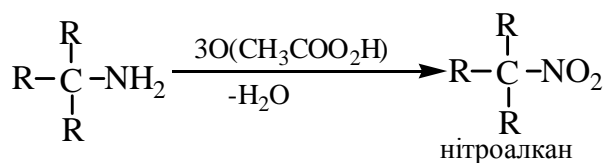
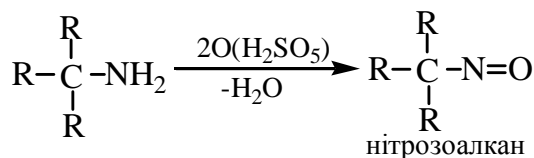
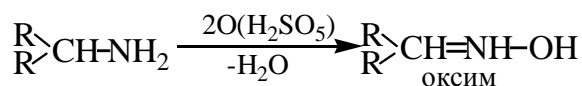
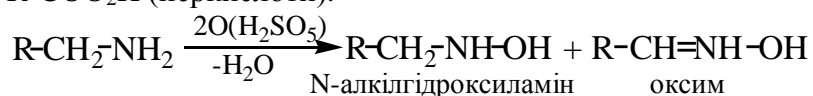
Хімічні властивості амінів

Окиснення амінів

Первинні аміни

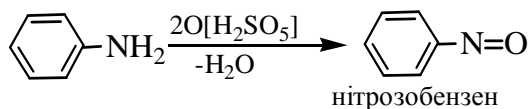
Аліфатичні аміни

Реагент: H_2SO_5 (моноперсульфатна кислота, кислота Каро);
 $\text{R-COO}_2\text{H}$ (перкислоти).

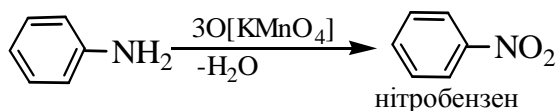


Ароматичні аміни

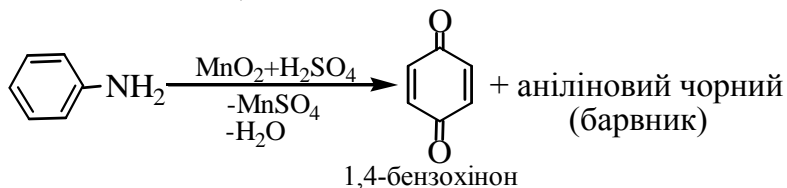
Реагент: H_2SO_5 .



Реагент: KMnO_4 ; H_2O_2 .



Реагент: H_2CrO_4 ; $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

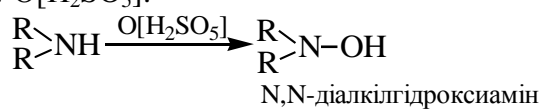


Хімічні властивості амінів

Окиснення амінів

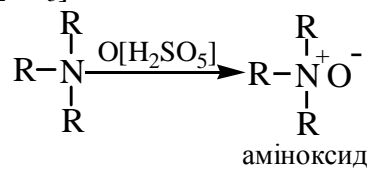
Вторинні аміни

Реагент: $O[H_2SO_5]$.



Третинні аміни

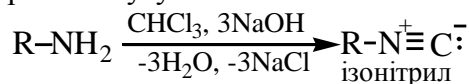
Реагент: $O[H_2SO_5]$.



Вихідна речовина: первинний амін.

Реагент: CHCl_3 .

Умови: спиртовий розчин лугу.

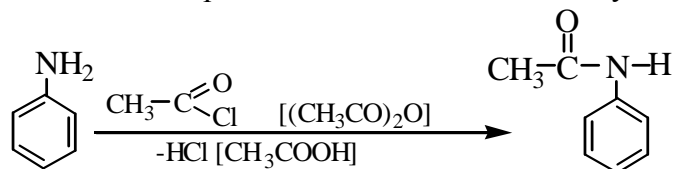


Ізонітрильна реакція

Хімічні властивості амінів

Реакції заміщення в бенzenовому кільці ароматичних амінів

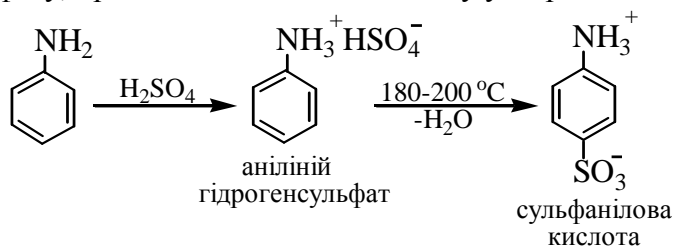
При електрофільному заміщенні в бенzenовому кільці групи $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$ виступають як замісники першого роду – сильні активуючі групи та *орто*-, *пара*-орієнтанти. В кислому середовищі $-\text{NH}_2$ -група перетворюється в $-\text{NH}_3^+$ -групу, яка є замісником другого роду – сильно дезактивуюча група і *мета*-орієнтат. Тому нітрування і галогенування необхідно проводити з використанням ацильованого аміну:

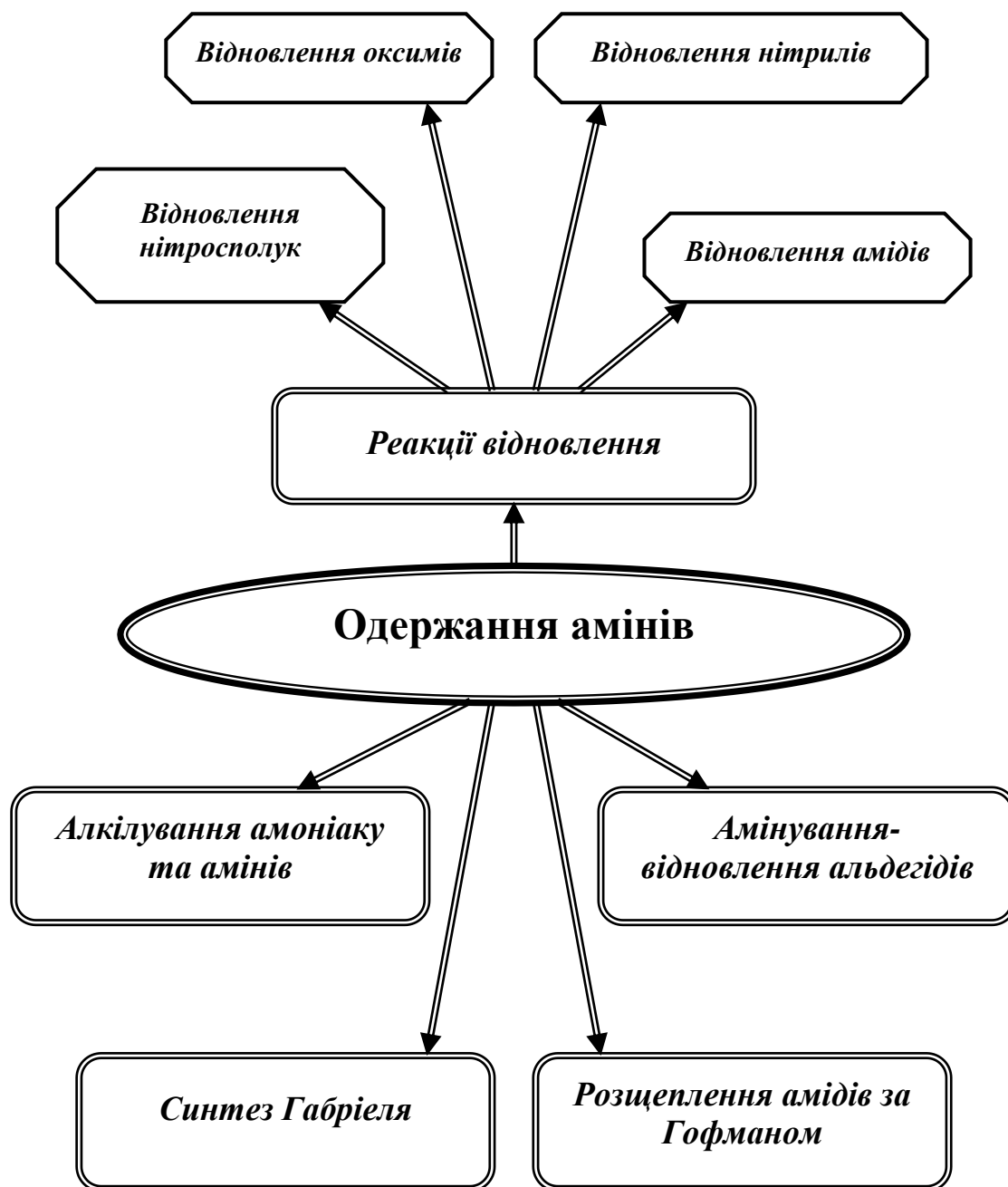


1. Ацилювання знижує реакційну здатність кільця і захищає $-\text{NH}_2$ -групу від окиснення. *Орто*-, *пара*-орієнтація зберігається.

2. При нітруванні ацетильованого аміну утворюються *орто*-, *пара*-ізомери. При нітруванні вільного аміну утворюється 2/3 *мета*-і 1/3 *пара*-ізомеру, так як у кислому середовищі $-\text{NH}_2$ -група перетворюється в $-\text{NH}_3^+$ -групу.

3. Аміни звичайно сульфують запіканням його солі, анілінній гідрогенсульфату, при $180\text{-}200^\circ\text{C}$. В основному утворюється *пара*-ізомер:





Одержання амінів

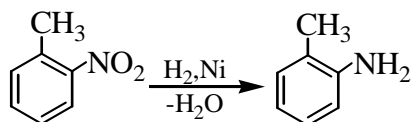
Реакції відновлення

Відновлення нітросполук

Каталітичне відновлення

Реагент: H_2 .

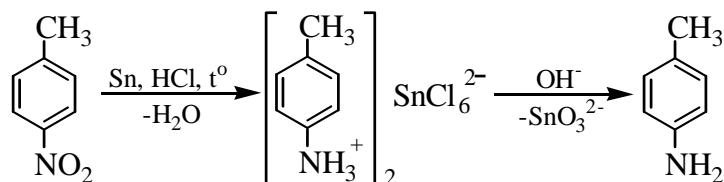
Умови: kat (Ni).



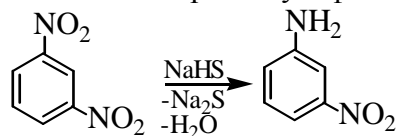
Цей метод неможливо використовувати, якщо в молекулі містяться інші групи, що легко відновлюються (наприклад, $C=C$)

Хімічне відновлення

Реагент: Met + HAn.



Якщо необхідно відновити тільки одну з декількох груп, які присутні у сполуці, то часто використовують натрій гідрогенсульфід або амоній гідрогенсульфід:

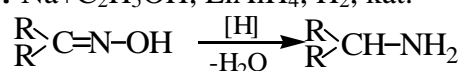


Одержання амінів

Реакції відновлення

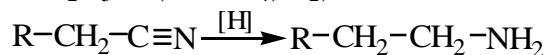
Відновлення оксимів

Реагент: Na+C₂H₅OH; LiAlH₄; H₂, kat.



Відновлення нітрилів

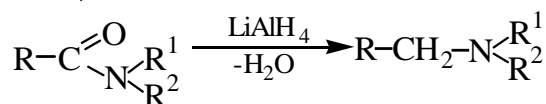
Реагент: Na+C₂H₅OH; LiAlH₄; H₂, kat.



Утворюються первинні аміни, які містять на один атом карбону більше, ніж алкілгалогенід, з якого одержують нітрил

Відновлення амідів

Реагент: LiAlH₄.



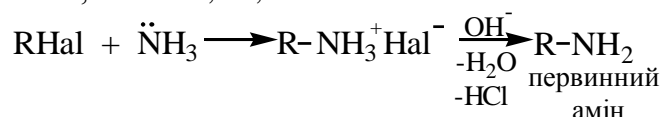
$\text{R}^1 = \text{R}^2$; $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$. $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}$

В залежності від характеру амиду можна одержати первинні, вторинні або третинні аміни

Одержання амінів

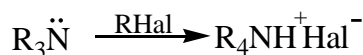
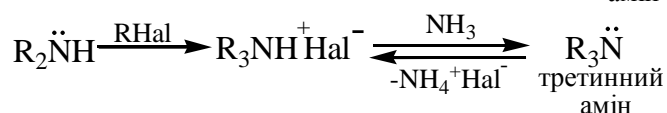
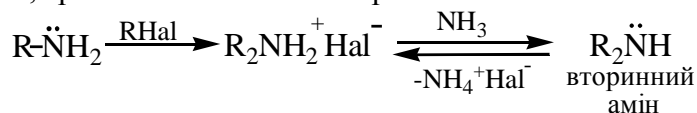
Алкилування амоніаку та амінів (алкилування за Гофманом)

Реагент: R-Hal, Hal = Cl, Br, I.



При взаємодії галогеналкілів зі спиртовим або водним розчином амоніаку утворюється сіль амонію, з якої вільний амін виділяється при обробці лугом.

Якщо алкілгалогенід у надлишку, то може утворюватися вторинний, третинний аміни і четвертинна сіль амонію:

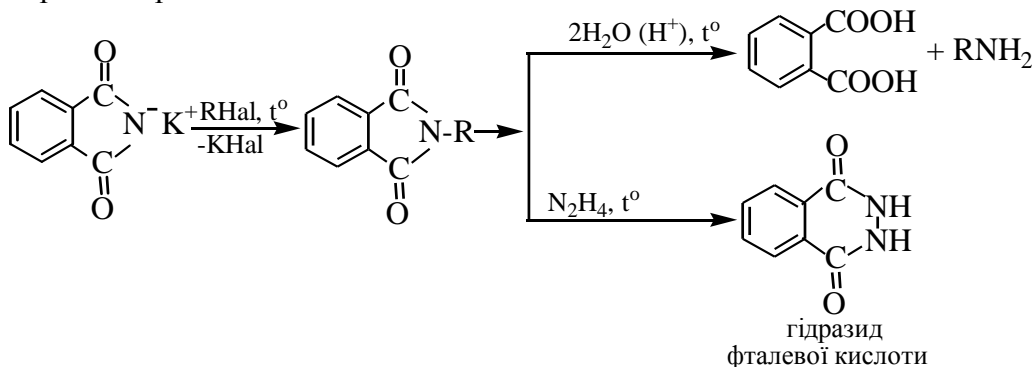


Великий надлишок амоніаку зміщує рівновагу у бік утворення первинного аміну

Синтез Габріеля

Вихідна речовина: калій фталімід.

Реагент: 1. R-Hal; **умови:** нагрівання. 2. Розчин HCl (w(HCl) = 20 %) або гідразингідрат.

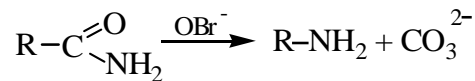


Одержання амінів

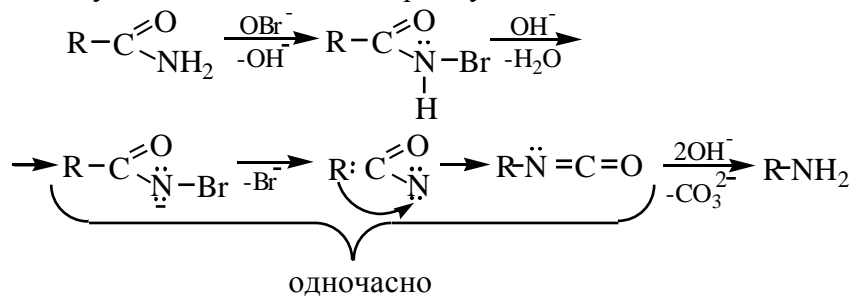
Розщеплення амідів за Гофманом

Вихідна речовина: амід карбонової кислоти.

Реагент: Br₂+KOH.



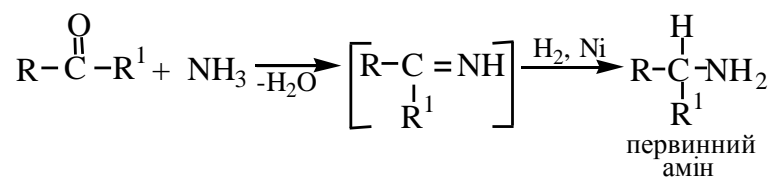
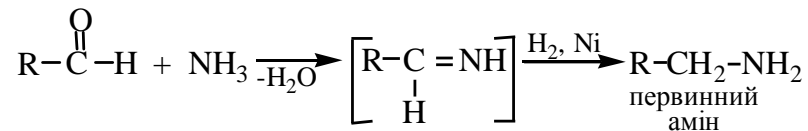
Реакція відбувається з перегрупуванням. Довжина ланцюгу зменшується на один атом карбону.

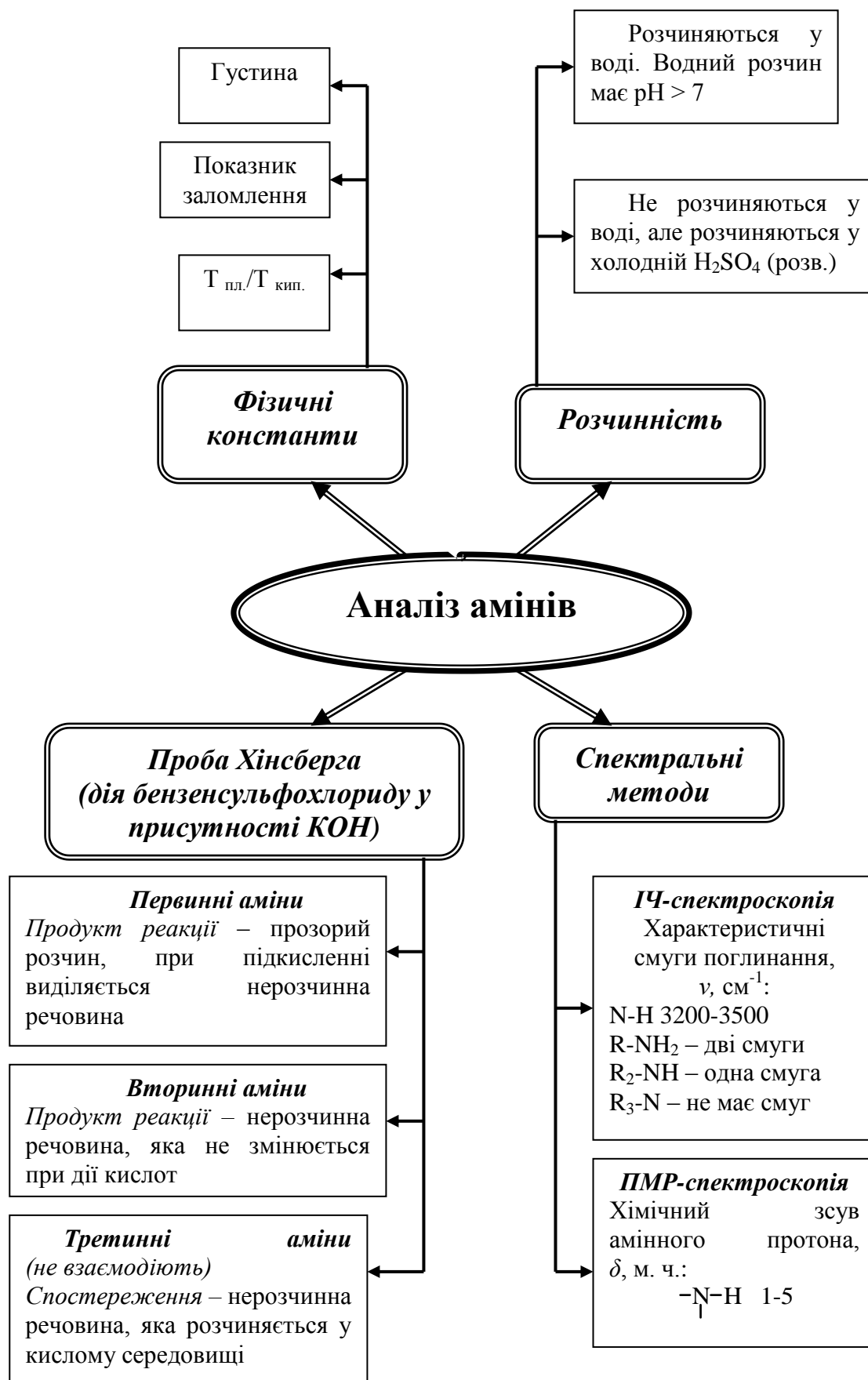


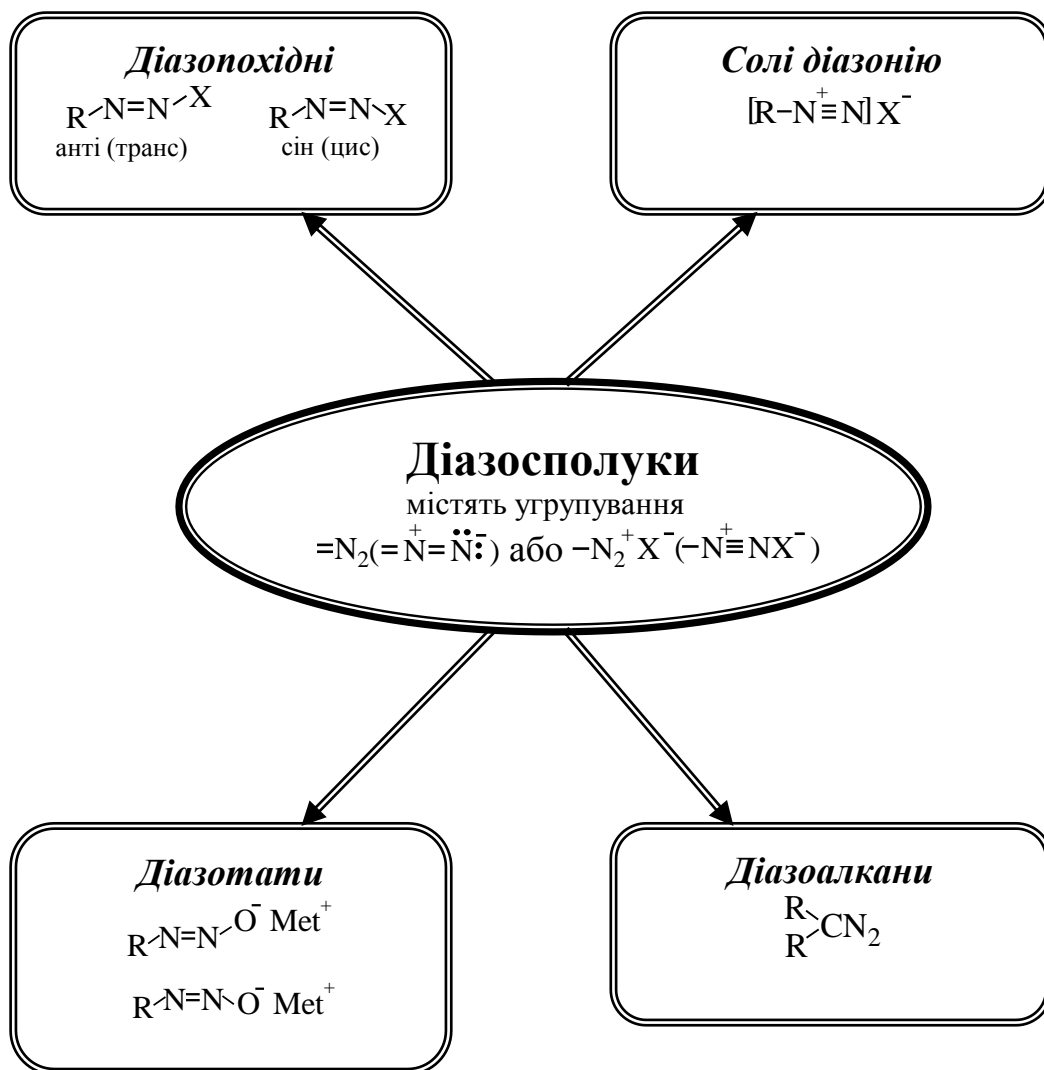
Амінування-відновлення

Вихідна речовина: альдегід або кетон.

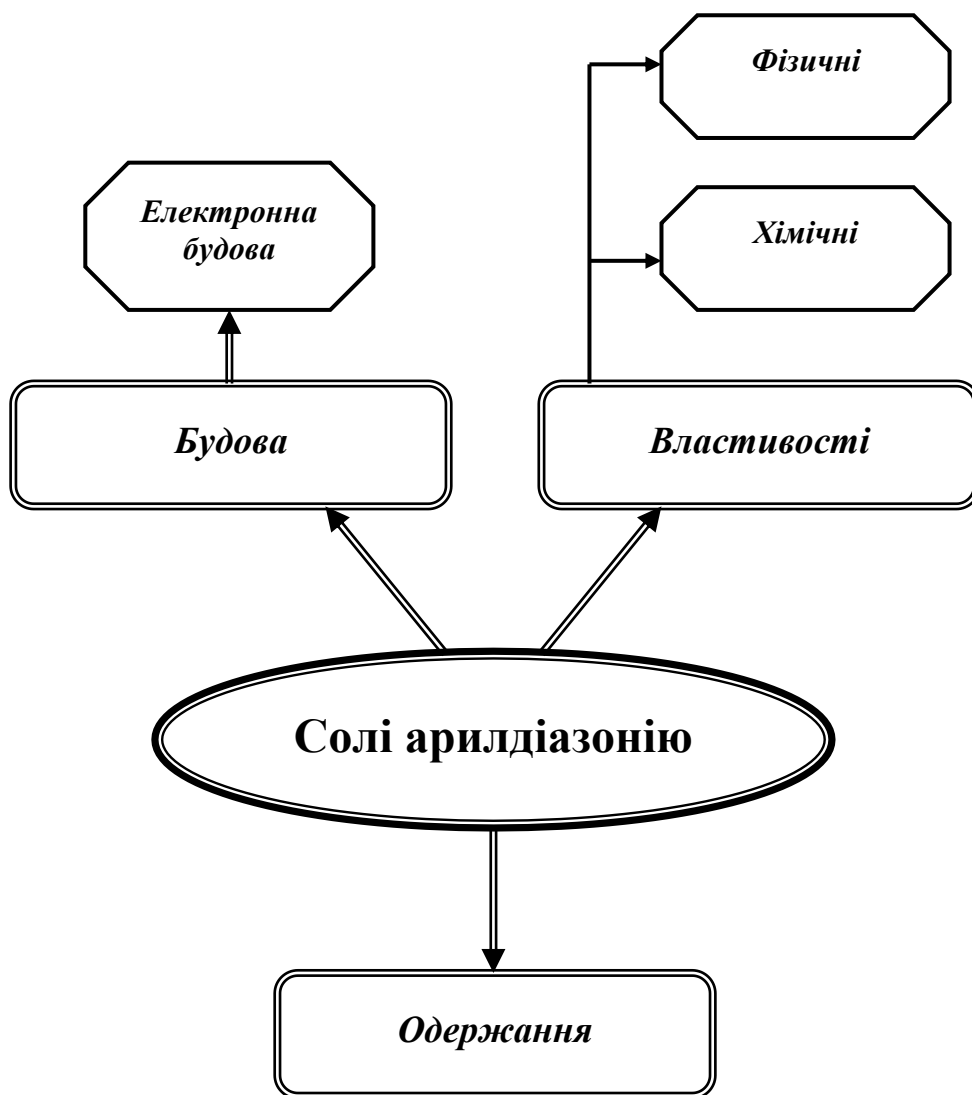
Реагент: 1. NH₃; 2. H₂, kat.







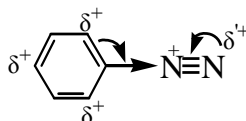




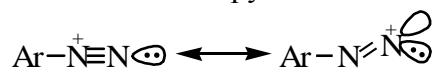
Солі арилдіазонію

Електронна будова

Йон діазонію є спряженим йоном, в якому здійснюється сильна взаємодія між π -електронною системою арену і потрійним зв'язком діазогрупи:



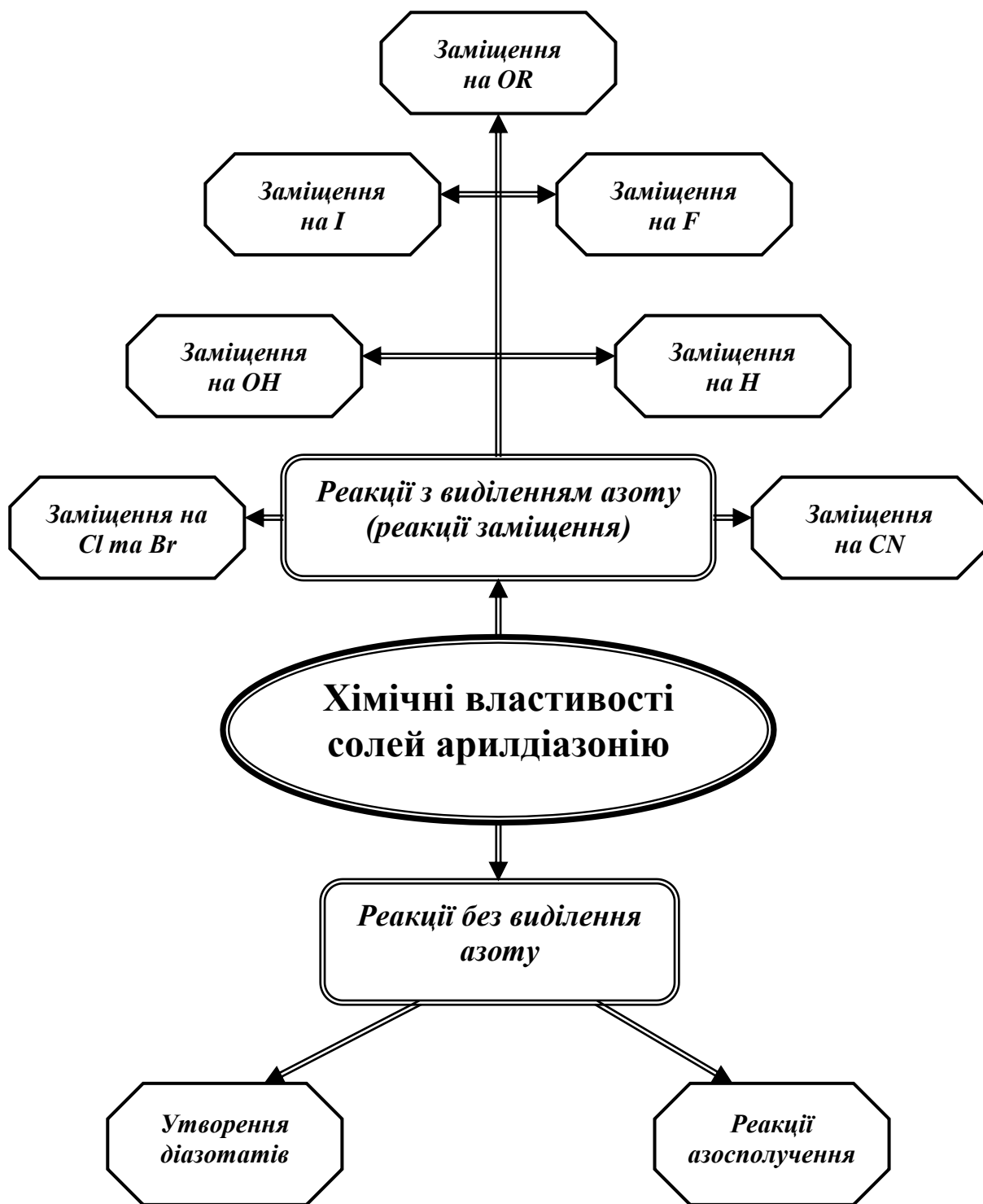
Обидва атоми нітрогену знаходяться в стані sp -гібридизації, при цьому один з них має позитивний заряд. Це викликає електронне зміщення в діазонієвій групі:



Другий атом нітрогену набуває деякий позитивний заряд. Це можна зобразити граничними структурами. Другий атом нітрогену є головним центром реакції в перетвореннях діазонієвих сполук. Угрупування $\text{C}-\text{N}-\text{N}$ є лінійним і зв'язок $\text{N}-\text{N}$ за довжиною відповідає потрійному зв'язку. Діазонієва група відноситься до самих сильних електроноакцепторних угруповань в органічних сполуках, вона має більший ефект, ніж нітрогрупа. Йон арилдіазонію є сильним електроноакцептором

Фізичні властивості

Сухі солі діазонію являють собою кристалічні речовини, більшість з них вибухонебезпечні



Хімічні властивості солей арилдіазонію

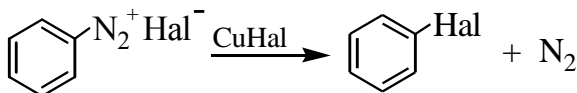
Реакції з виділенням азоту (реакції заміщення)

В реакціях заміщення нітроген виділяється у вигляді азоту N_2 , а інші атоми або групи атомів займають його місце в кільці:



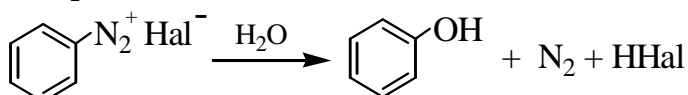
Заміщення на Cl та Br

Реагент: CuCl; CuBr (реакція Зандмейєра) або Cu (порошок) + HCl; Cu (порошок) + HBr (реакція Гатгерманна).



Заміщення на OH

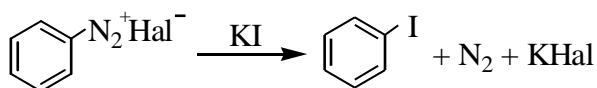
Реагент: H_2O .



Соли діазонію реагують з водою, утворюючи феноли. Реакція повільно протікає у льодяному розчині солей діазонію і це є причиною, з-за якої соли діазонію використовують негайно після їх приготування. При підвищенні температури ця реакція може стати основною реакцією солей діазонію. Це один з основних методів одержання фенолів в лабораторії

Заміщення на I

Реагент: KI.

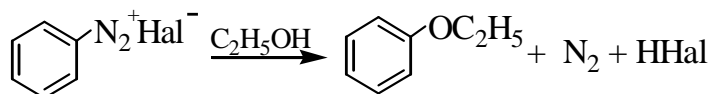


Хімічні властивості солей арилдіазонію

Реакції з виділенням азоту (реакції заміщення)

Заміщення на OR

Реагент: ROH.

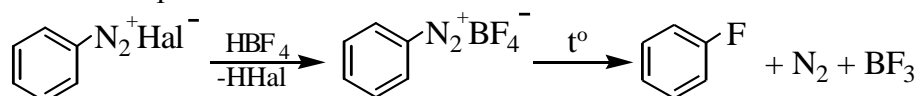


У присутності спиртів можуть утворюватися етери

Заміщення на F

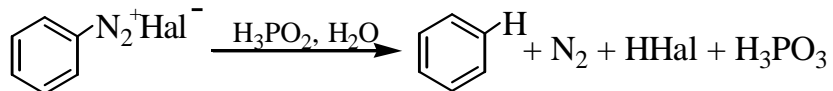
Реагент: HBF_4 (реакція Шиманна).

Умови: нагрівання.



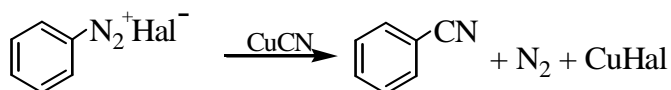
Заміщення на H

Реагент: H_3PO_2 (NaH_2PO_2).



Заміщення на CN

Реагент: CuCN.



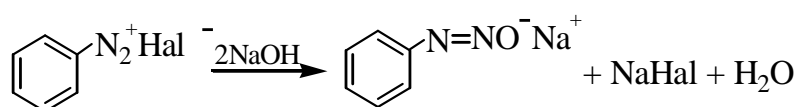
Гідроліз нітрилів приводить до утворення карбонових кислот

Хімічні властивості солей арилдіазонію

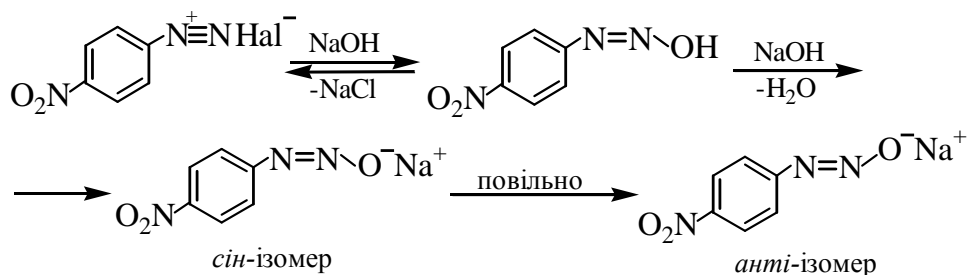
Реакції без виділення азоту

Утворення діазотатів

Реагент: NaOH.



Діазотати відносно стабільні сполуки. Кожній солі відповідають два діазотати. Йон діазонію в лужному середовищі (pH = 10-12) швидко приєднує гідроксид-іон і перетворюється в *сін*-діазотат, який повільно ізомеризується в *анти*-діазотат. Ізомеризацію прискорюють нагріванням і присутністю електроакцепторних груп в бензеновому кільці:



Сін- і *анти*-діазотати значно відрізняються за своєю просторовою будовою

Хімічні властивості солей арилдіазонію

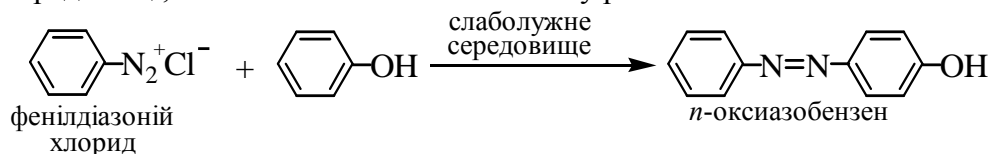
Реакції без виділення азоту

Реакції азосполучення

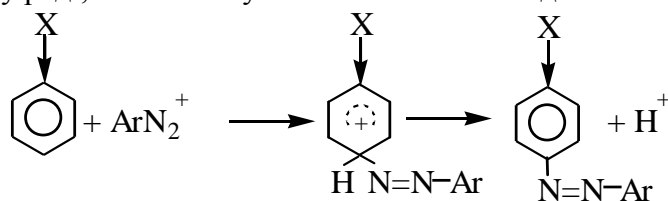
У відповідних умовах солі діазонію реагують з деякими ароматичними сполуками з утворенням сполук загальної формули $Ar-N=N-Ar^1$, які називаються азосполуками. В цій реакції, яка відома під назвою *азосполучення*, нітроген діазогрупи зберігається в продукті реакції:



Ароматичне кільце (Ar^1H), що атакується йоном діазонію, повинно, як правило, містити електроннодонорну групу: $-OH$, $-NR_2$, $-NHR$, $-NH_2$. Заміщення відбувається у *para*-положенні до групи, що активує. Сполучення з фенолом проводять у слабколужному середовищі, а з амінами – в слабкокислому розчині:

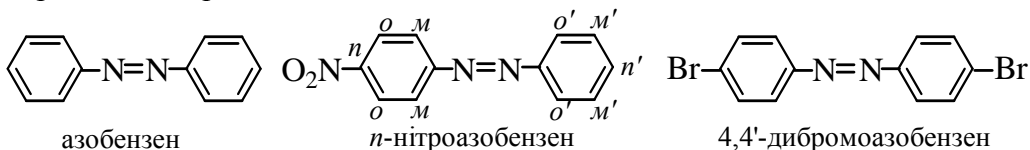


Активация електроннодонорними групами вказує на те, що реакція азосполучення являє собою реакцію електрофільного заміщення в ароматичному ряді, в якій атакуючим агентом є йон діазонію:

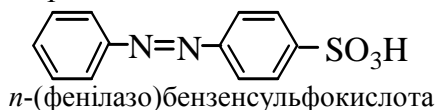


Азосполуки можна називати одним з двох способів.

I. Менш складні сполуки називають як *похідні азобензену*. Положення замісників в кільцях звичайно позначають цифрами, причому для позначення положень в різних кільцях використовують цифри зі штрихами, наприклад:

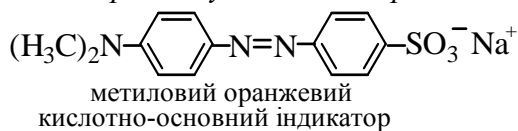


II. Більш складні азосполуки називають, розглядаючи *арилазогрупу* $Ar-N=N-$ як замісник, наприклад:



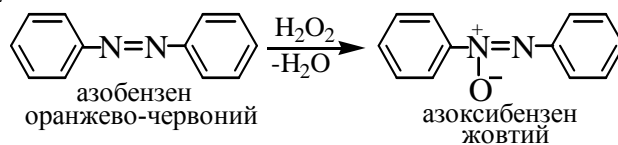
Азосполуки – сполуки, які інтенсивно забарвлені. В залежності від структури молекули вони можуть бути забарвлені в інтенсивно жовтий, оранжевий, червоний, синій, зелений колір.

Азосполуки широко використовуються як барвники:



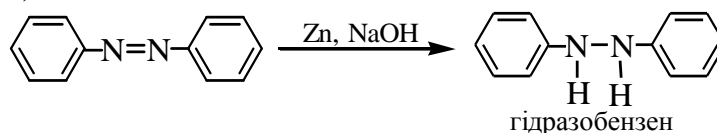
Окиснення в м'яких умовах

Реагент: H_2O_2 .



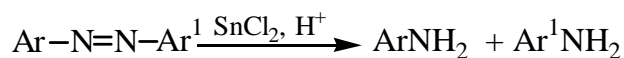
Лужне відновлення

Реагент: Zn, NaOH.



Реакція розщеплення

Реагент: сильні відновники.



Ця реакція приводить до утворення двох амінів

Одержання солей арилдіазонію

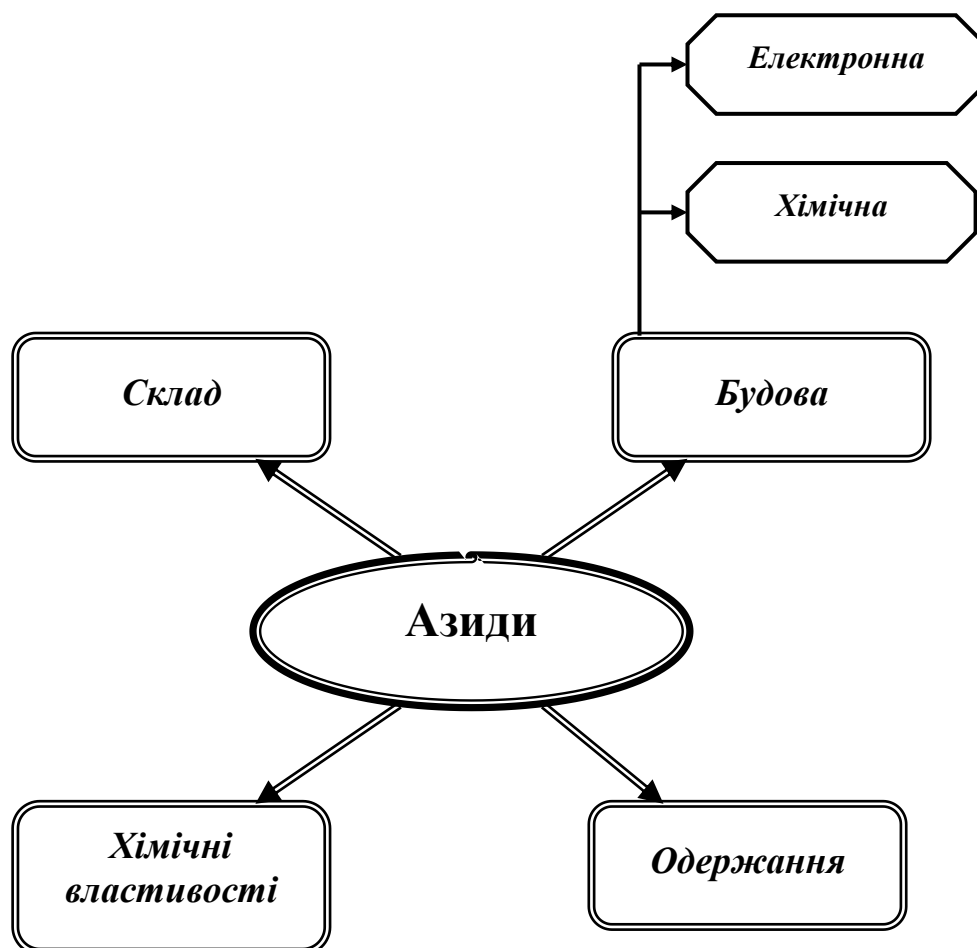
Так як нітратна(III) кислота – нестійка сполука, то її генерують у присутності аміну взаємодією натрій(III) нітрату з мінеральною кислотою (хлоридною або сульфатною). Сумарне рівняння реакції діазотування:

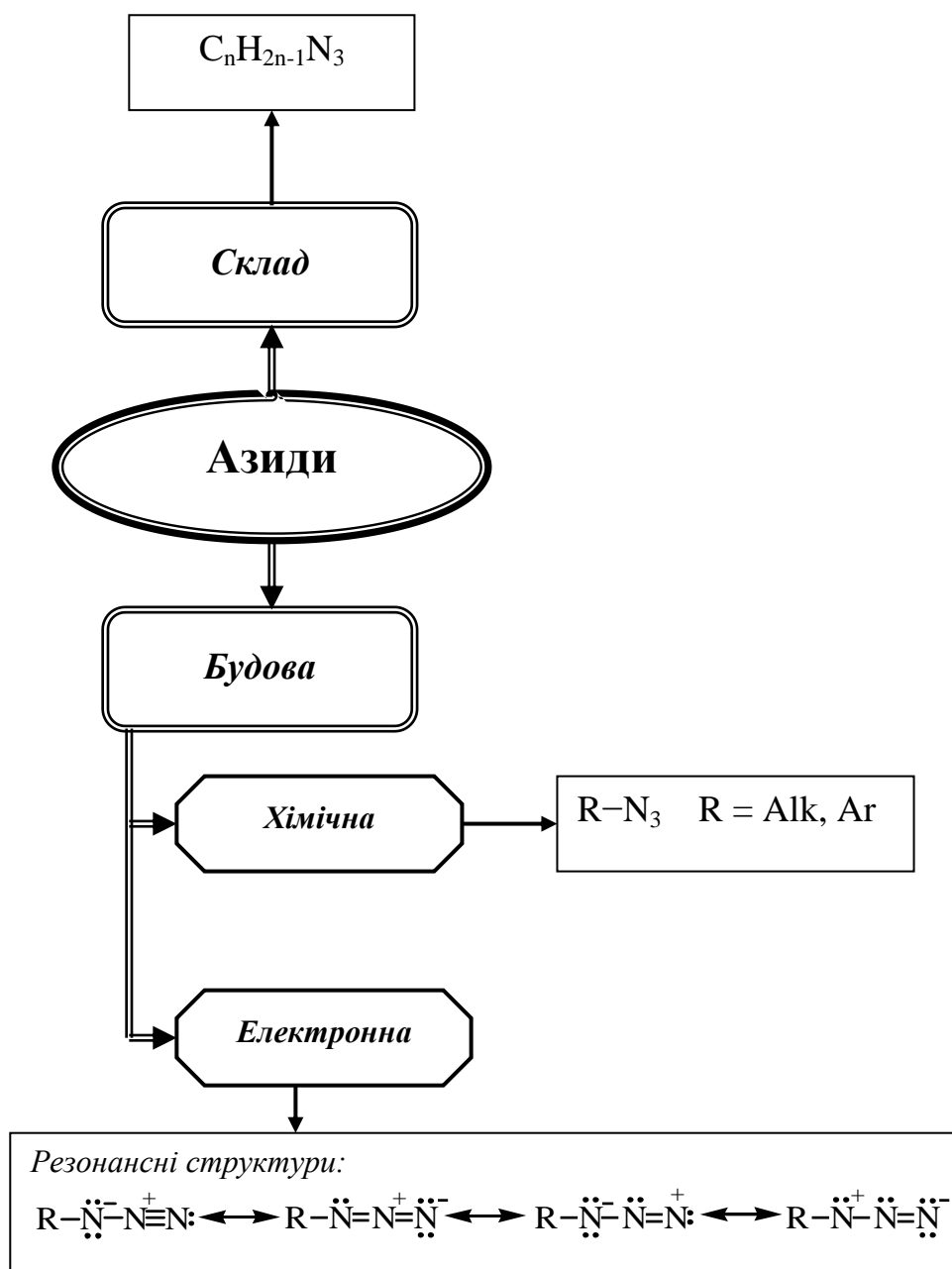


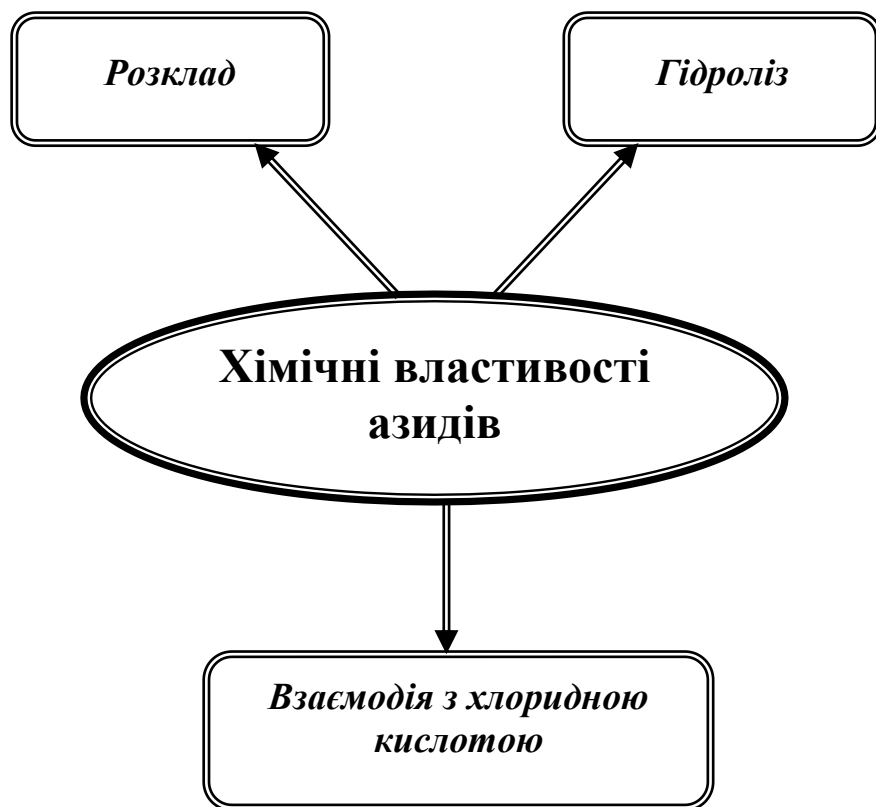
Діазотування звичайно проводять наступним чином: амін розчиняють або суспензують у водному розчині мінеральної кислоти. При цьому використовують більше двох еквівалентів кислоти на 1 моль аміну, які необхідні за рівнянням реакції; надлишок кислоти необхідний для підтримання сильно кислої реакції середовища, що потрібно для запобігання побічних реакцій.

Суміш аміну та кислоти охолоджують в суміші льоду з сіллю до температури від -10 до 0 °С. Потім додають водний розчин натрій нітрату(III) з такою швидкістю, щоб температура не піднімалася вище 5-10 °С. Хоч кількість натрій нітрату(III), що теоретично необхідна для реакції можна розрахувати, відбувається деяка втрата нітратної(III) кислоти у вигляді NO та NO₂, тому необхідно перевіряти реакційну суміш для того, щоб бути впевненим, що додана необхідна кількість натрій нітрату(III). Для цього використовують йодкрохмальний папір. З надлишку натрій нітрату(III) утворюється нітратна(III) кислота, яка не витрачається на реакцію з аміном; так як нітратна(III) кислота є окисником, вона перетворює йодид-іон (I⁻) у вільний йод (I₂), який реагуючи з крохмалем, дає характерне темне-синє забарвлення.

Надлишок нітратної(III) кислоти заважає подальшим реакціям з солями діазонію, тому її руйнують додаванням невеликої кількості сечовини, яка реагує з нітратною(III) кислотою, утворюючи азот, вуглекислий газ і воду. Надлишок сечовини не заважає подальшим реакціям. Так як солі діазонію повільно розкладаються навіть при температурі льодяної бані, їх розчини використовують негайно після одержання







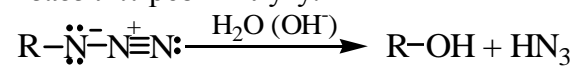
Хімічні властивості азидів

Розклад

Алкіл- і арилазиди при нагріванні розкладаються з сильним вибухом

Гідроліз

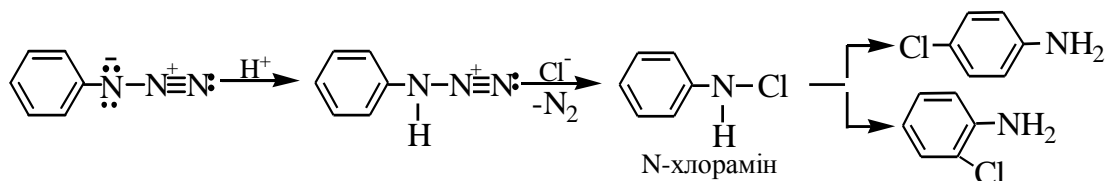
Реагент: розчин лугу.

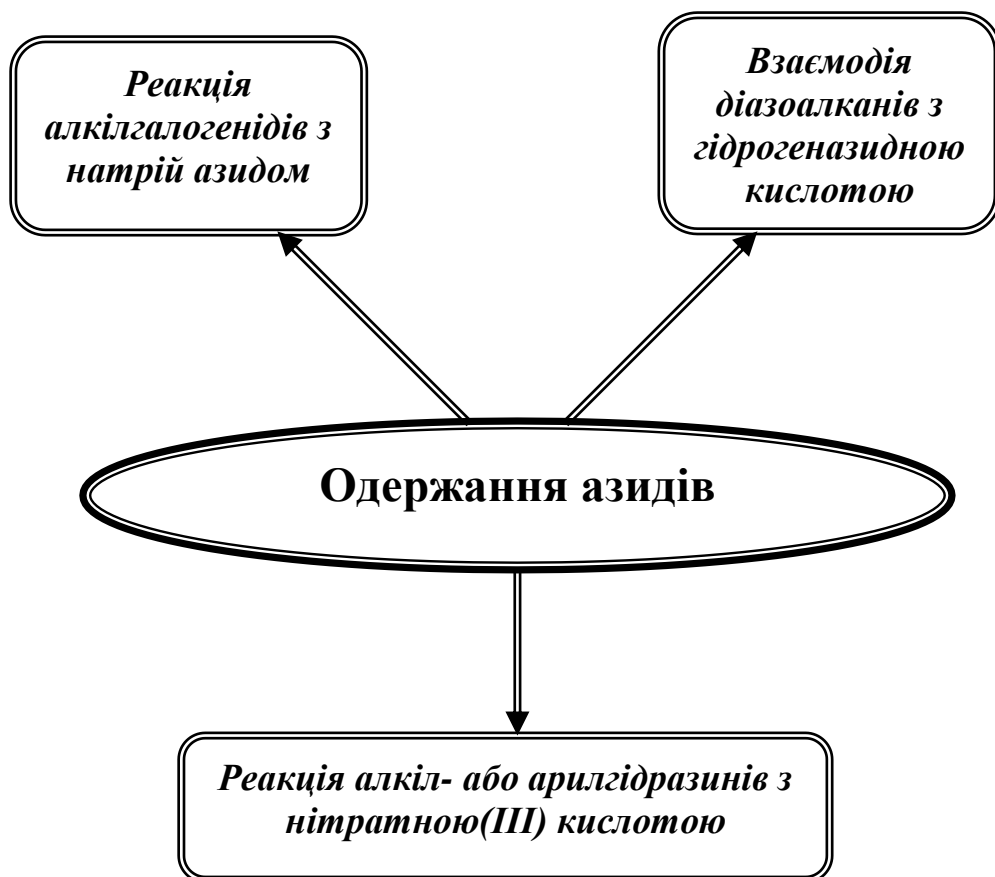


Арилазиди в цих умовах достатньо стійкі

Взаємодія з хлоридною кислотою

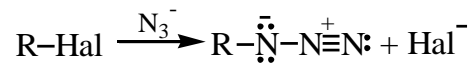
Реагент: HCl.



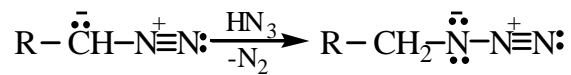


Одержання азидів

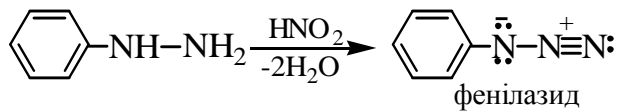
Реакція алкілгалогенідів з натрій азидом

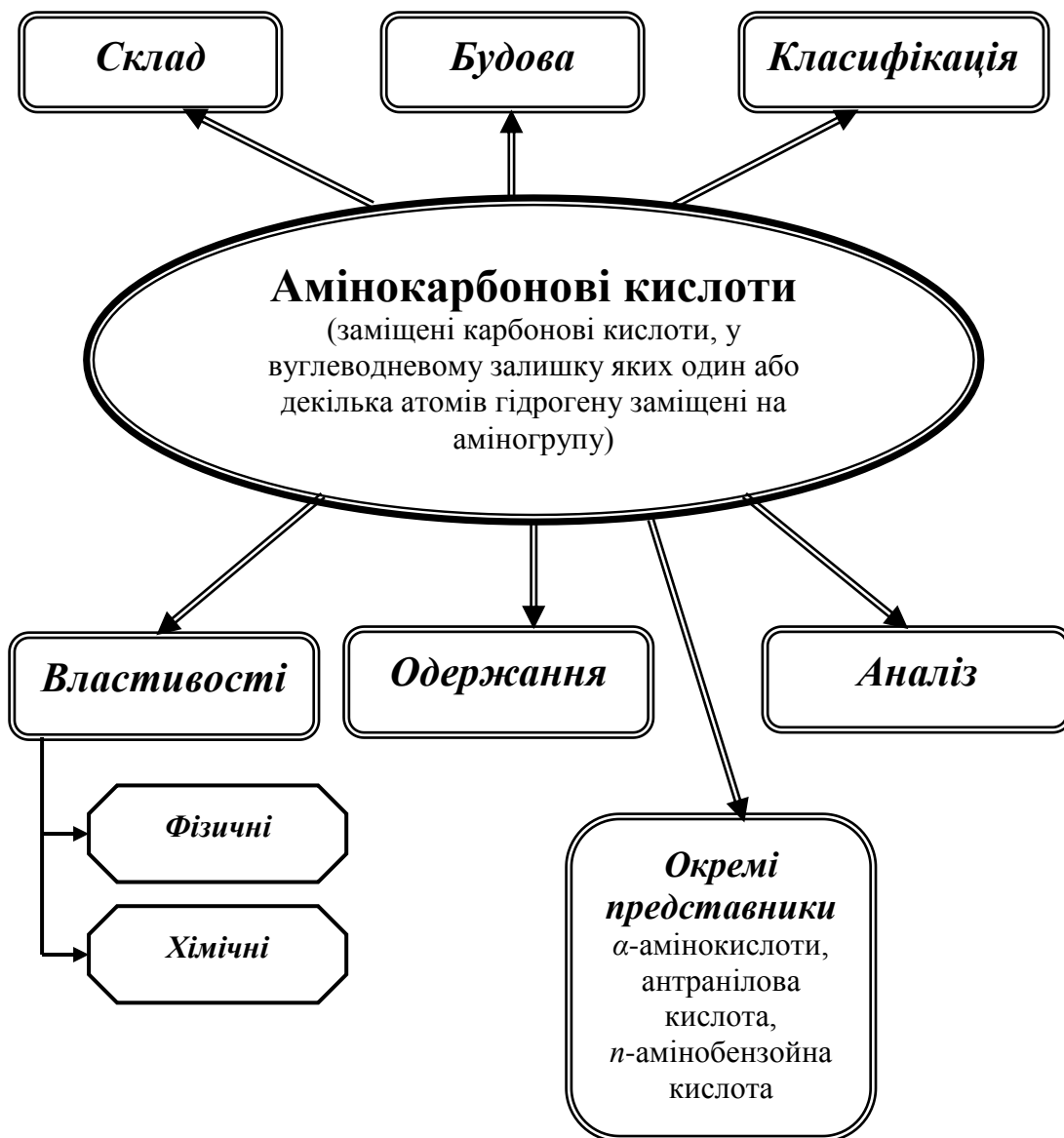


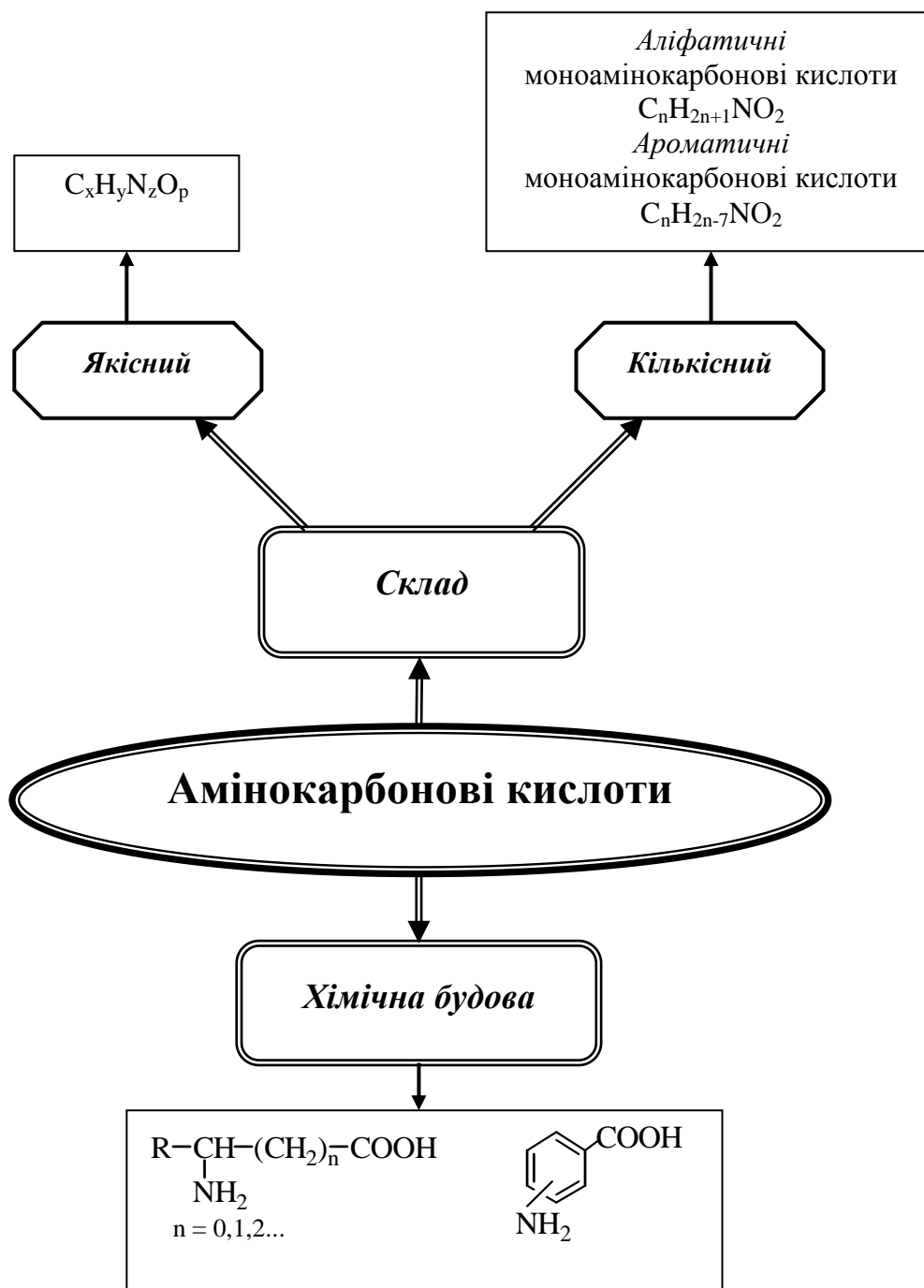
Взаємодія діазоалканів з гідрогеназидною кислотою

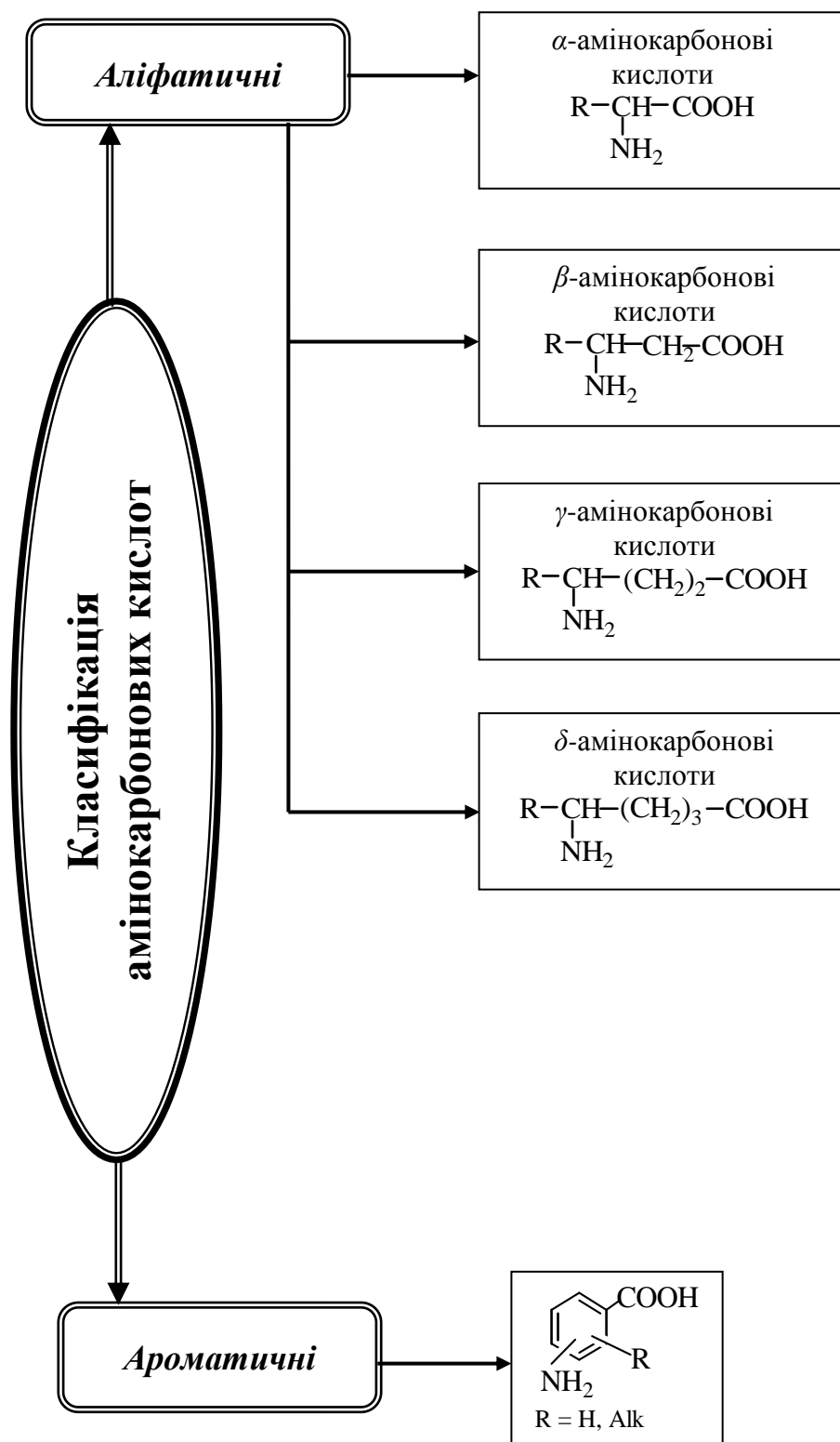


Реакція алкіл- або арилгідразинів з нітратною(III) кислотою









α-Амінокарбонові кислоти

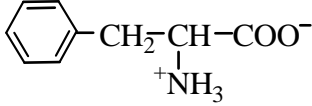
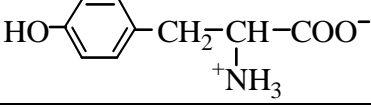
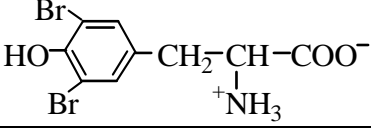
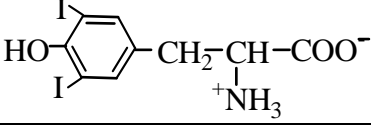
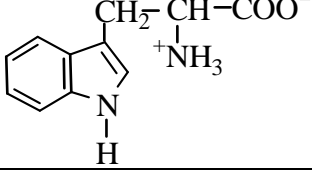
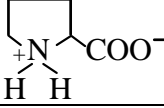
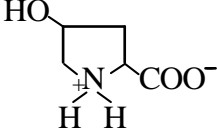
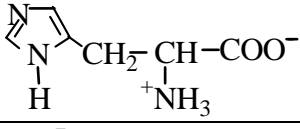
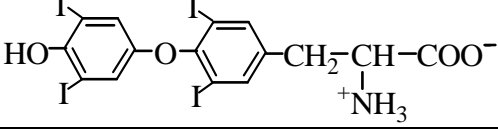
Найважливіші α-амінокарбонові кислоти

Назва	Скорочення	Формула
Гліцин	Gly	$\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-$
(+)Аланін	Ala	$\text{CH}_3\text{-CH-COO}^-$ $^+\text{NH}_3$
(+)Валін	Val	$\text{CH}_3\text{-CH-CH-COO}^-$ CH_3 $^+\text{NH}_3$
(-)Лейцин	Leu	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH-COO}^-$ CH_3 $^+\text{NH}_3$
(+)Ізолейцин	Ile	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH-COO}^-$ CH_3 $^+\text{NH}_3$
(+)Аспарагінова кислота	Asp	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH-COO}^-$ $^+\text{NH}_3$
(-)Аспарагін	Asp-NH ₂	$\text{H}_2\text{N-C-CH}_2\text{-CH-COO}^-$ O $^+\text{NH}_3$
(+)Глутамінова кислота	Glu	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COO}^-$ $^+\text{NH}_3$
(+)Глутамін	Glu-NH ₂	$\text{H}_2\text{N-C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COO}^-$ O $^+\text{NH}_3$
(+)Лізин	Lys	$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COO}^-$ $^+\text{NH}_3$
(-)Оксилізін	Oly	$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COO}^-$ OH $^+\text{NH}_3$
(+)Аргінін	Arg	$\text{H}_2\text{N-C-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COO}^-$ $^+\text{NH}_2$ H $^+\text{NH}_3$
(-)Серин	Ser	$\text{HO-CH}_2\text{-CH-COO}^-$ $^+\text{NH}_3$
(-)Треонін	Tre	$\text{CH}_3\text{-CH-CH-COO}^-$ OH $^+\text{NH}_3$
(-)Цистеїн	Cys	$\text{HS-CH}_2\text{-CH-COO}^-$ $^+\text{NH}_3$
(-)Цистин	Cys-S-S-Cys	$^- \text{OOC-CH-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH-COO}^-$ $^+\text{NH}_3$ $^+\text{NH}_3$
(-)Метіонін	Met	$\text{CH}_3\text{S-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH-COO}^-$ $^+\text{NH}_3$

*Жирним шрифтом виділені незамінні α-амінокислоти

α-Амінокарбонові кислоти []

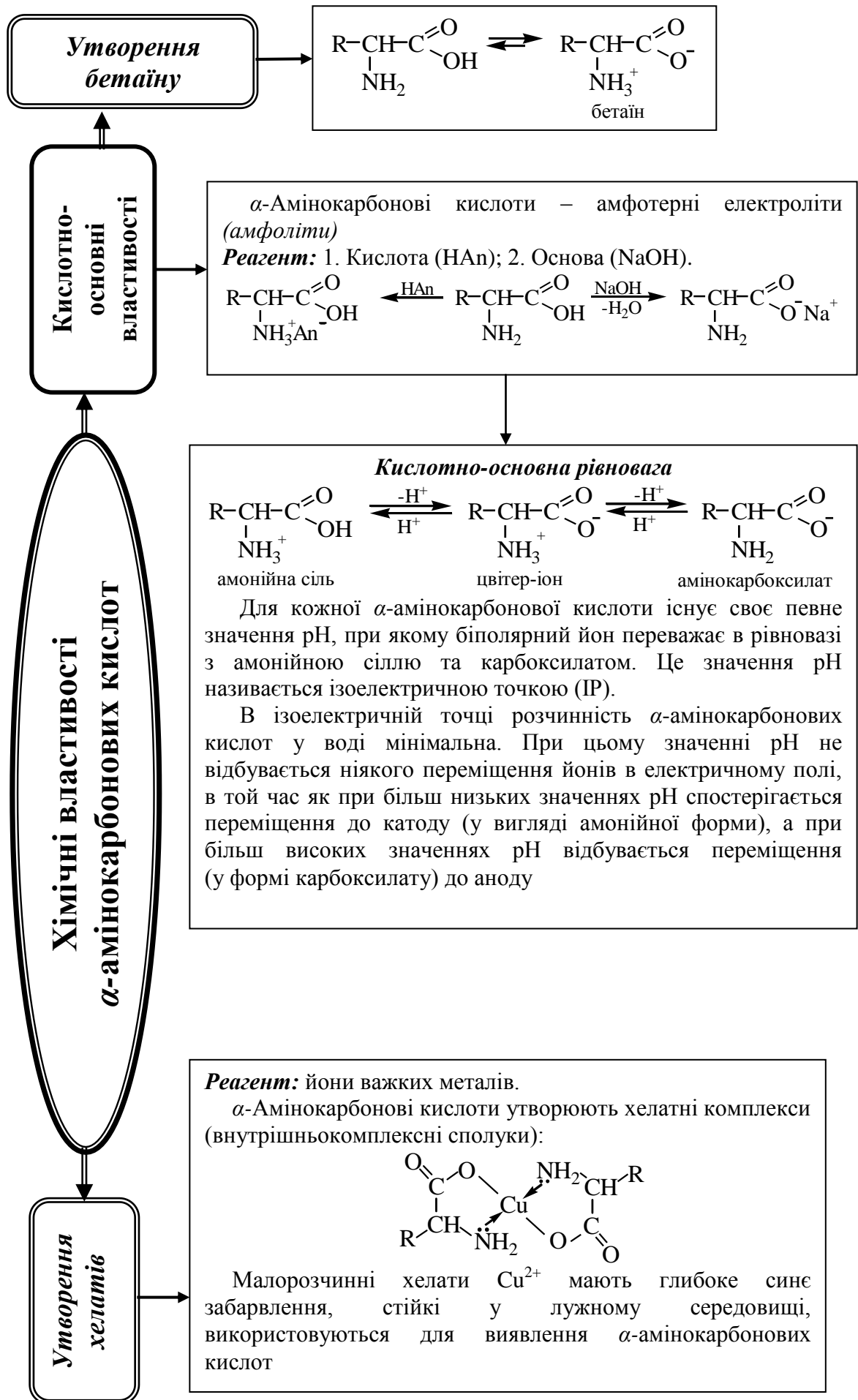
Найважливіші α-амінокарбонові кислоти

Назва	Скорочення	Формула
(-)Фенілаланін	Phe	
(-)Тирозин	Tyr	
(+)3,5-Дибромтирозин		
(+)3,5-Дийодтирозин		
(-)Триптофан	Try	
(-)Пролін	Pro	
(-)Оксипролін	Opp	
(-)Гістидин	His	
(+)-Тироксин		

*Жирним шрифтом виділені незамінні α-амінокислоти







Хімічні властивості α -амінокарбонових кислот

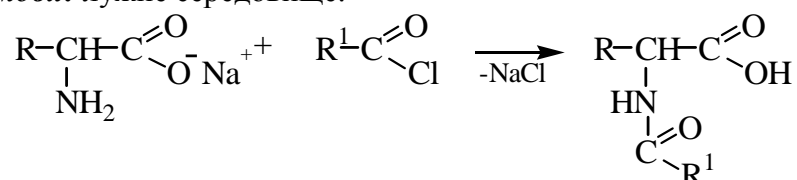
Реакції аміногрупи

Для α -амінокарбонових кислот характерні усі реакції первинних амінів. Ацилювання та алкілування проводять у лужному середовищі для запобігання протонування аміногрупи.

Ацилювання

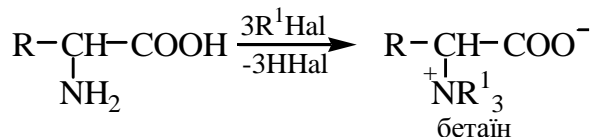
Реагент: $R^1-C(=O)Cl$; $(R^1CO)_2O$.

Умови: лужне середовище.



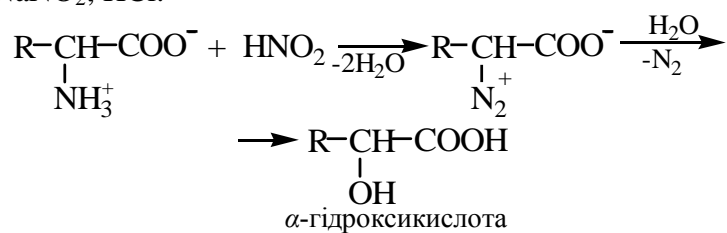
Алкілування

Реагент: $R^1\text{Hal}$.



Взаємодія з HNO_2

Реагент: NaNO_2 ; HCl .



В реакції виділяється азот. Цю реакцію можна використовувати для кількісного визначення α -амінокарбонових кислот у розчинах

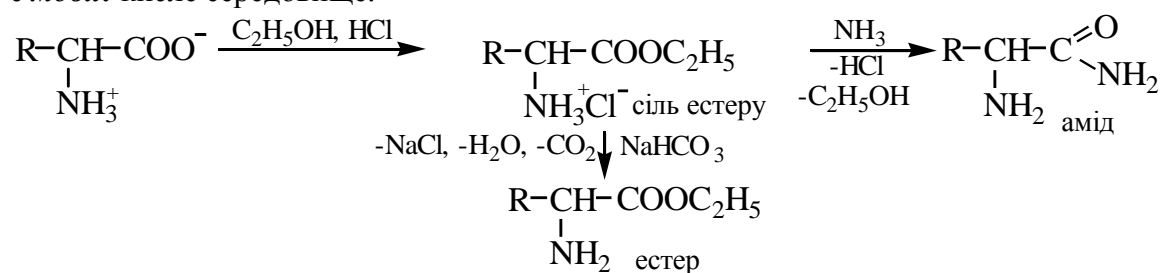
Хімічні властивості α -амінокарбонових кислот

Реакції карбоксильної групи

Реакція естерифікації

Реагент: 1. ROH; 2. Основа (NaHCO₃); 3. NH₃.

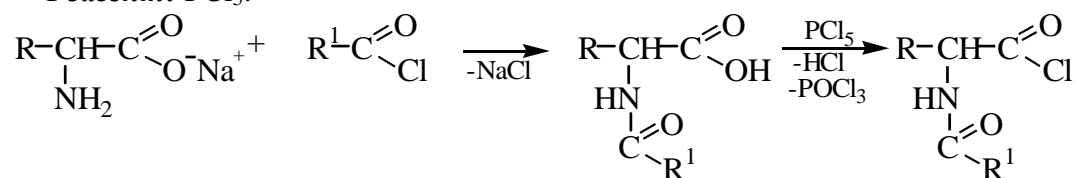
Умови: кисле середовище.



Утворення хлороангідридів та ангідридів

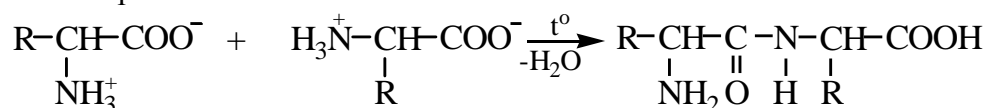
Аміногрупу попередньо захищають ацилюванням, так як хлороангідрид, що утворюється, здатний ацилювати NH₂-групу.

Реагент: PCl₅.

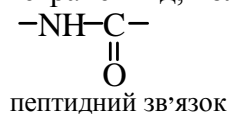


Утворення пептидного зв'язку

Умови: нагрівання.



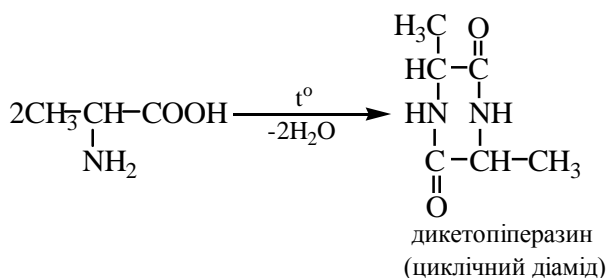
Дипептид може реагувати з іншими молекулами α -амінокарбонової кислоти утворюючи трипептид, тетрапептид, поліпептид.



Хімічні властивості амінокарбонових кислот

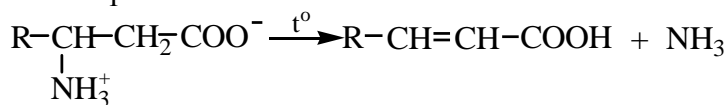
Відношення до нагрівання

α-амінокарбонові кислоти



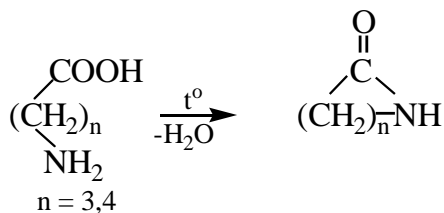
β-амінокарбонові кислоти

β-Амінокарбонові кислоти термічно нестійкі.
Умови: нагрівання.

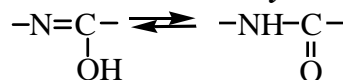


γ- та δ-амінокарбонові кислоти (утворення лактамів (циклічних амідів))

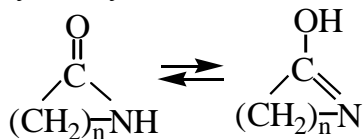
Умови: нагрівання.



Лактимно-лактамна таутомерія



γ- та δ-Лактами можуть існувати в лактамній та лактимній формах:

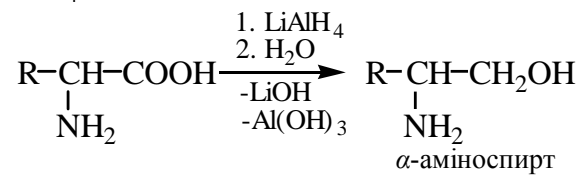


Рівновага зміщена в бік лактамної форми

Хімічні властивості α -амінокарбонових кислот

Відновлення

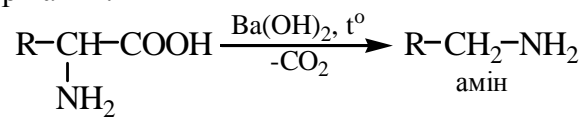
Реагент: LiAlH_4 .

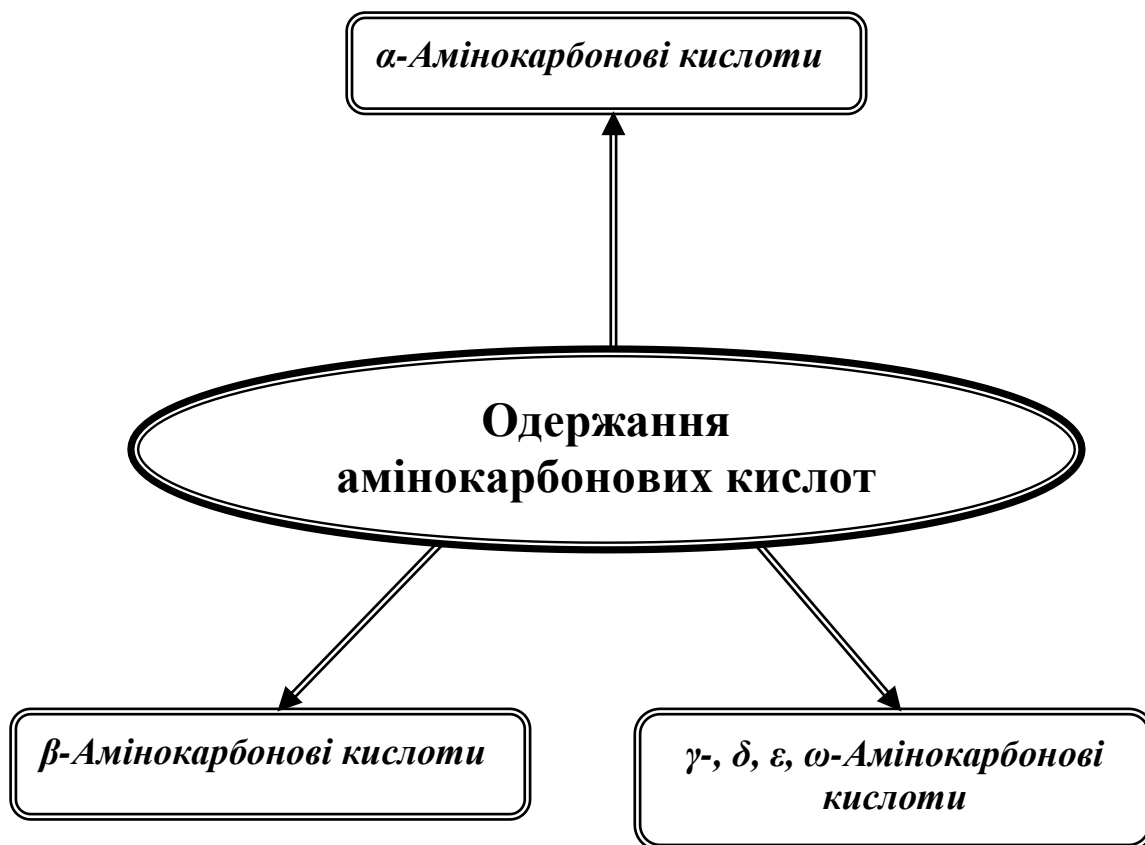


Декарбоксилювання

Реагент: Ba(OH)_2 .

Умови: нагрівання.





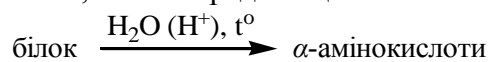
Одержання α -амінокарбонових кислот

Гідроліз білків

Вихідна речовина: білки.

Реагент: H_2O .

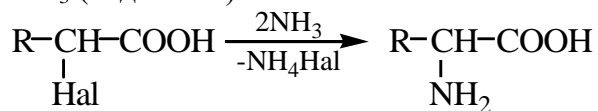
Умови: нагрівання, кисле середовище.



Амоніліз α -галогенокарбонових кислот

Вихідна речовина: α -галогенокарбонова кислота.

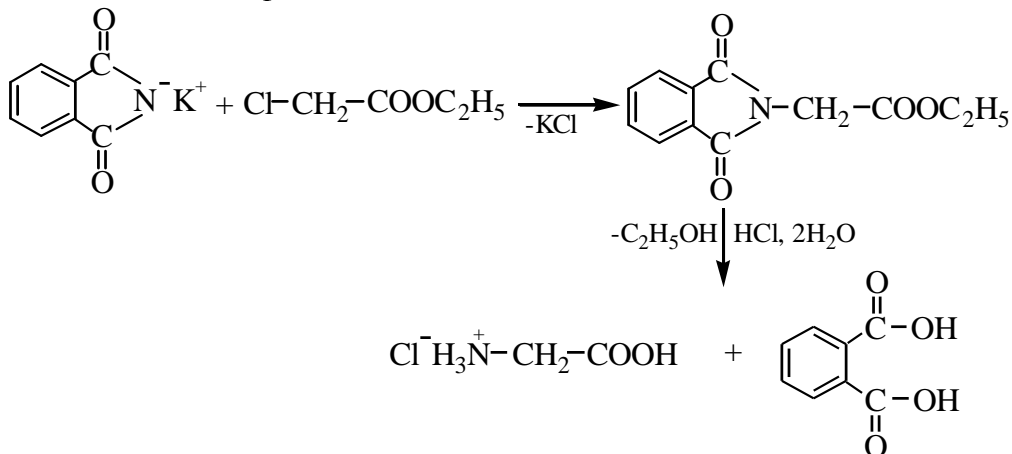
Реагент: NH_3 (надлишок).



Синтез Габрієля

Вихідна речовина: естери галогенокарбонових кислот.

Реагент: 1. Калій фталімід; 2. H_2O , HCl .

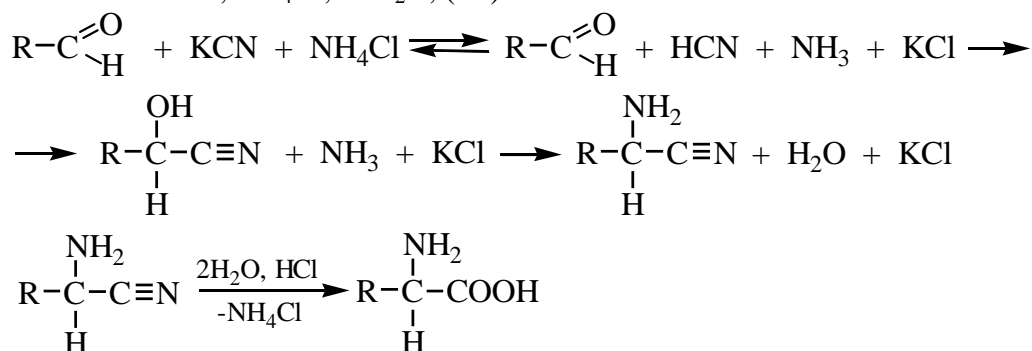


Одержання α -амінокарбонових кислот

Синтез Штрекера

Вихідна речовина: альдегіди.

Реагент: 1. KCN, NH₄Cl; 2. H₂O, (H⁺).



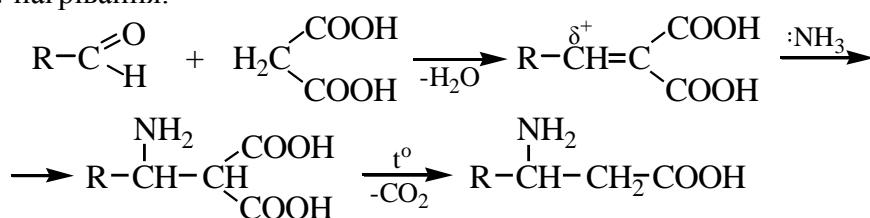
Одержання β -амінокарбонових кислот

Синтез за Родіоновим

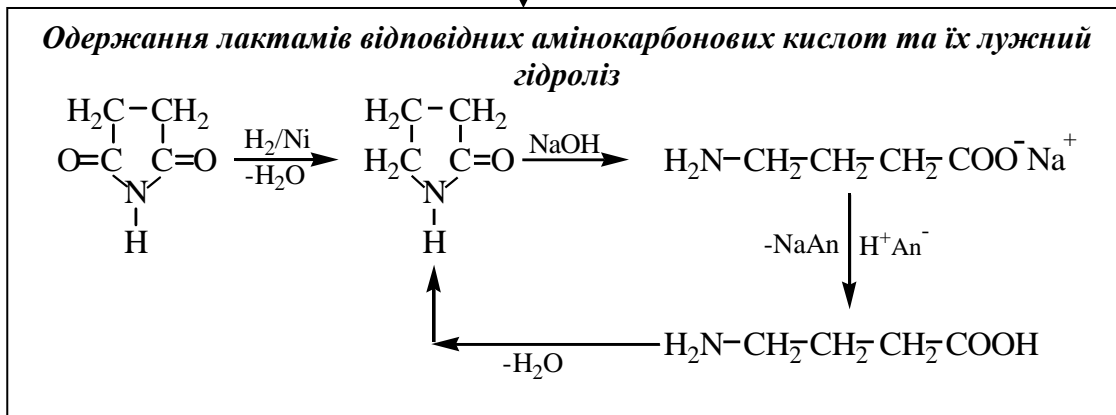
Вихідна речовина: альдегід, маленова кислота.

Реагент: NH₃.

Умови: нагрівання.



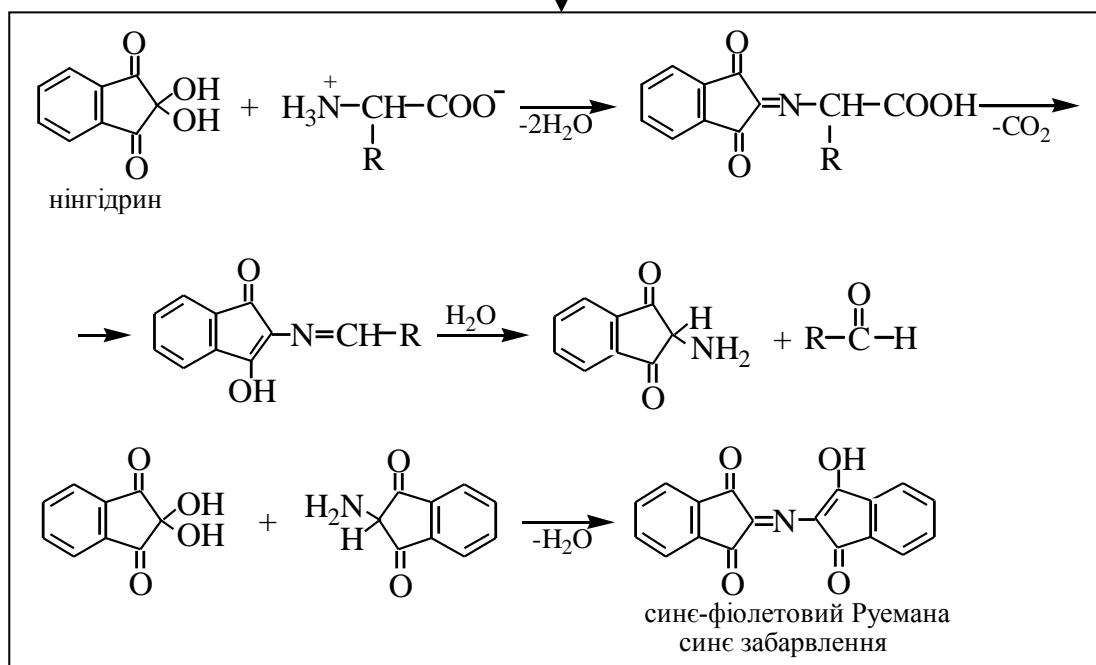
Одержання γ -, δ -, ϵ -, ω -амінокарбонових кислот

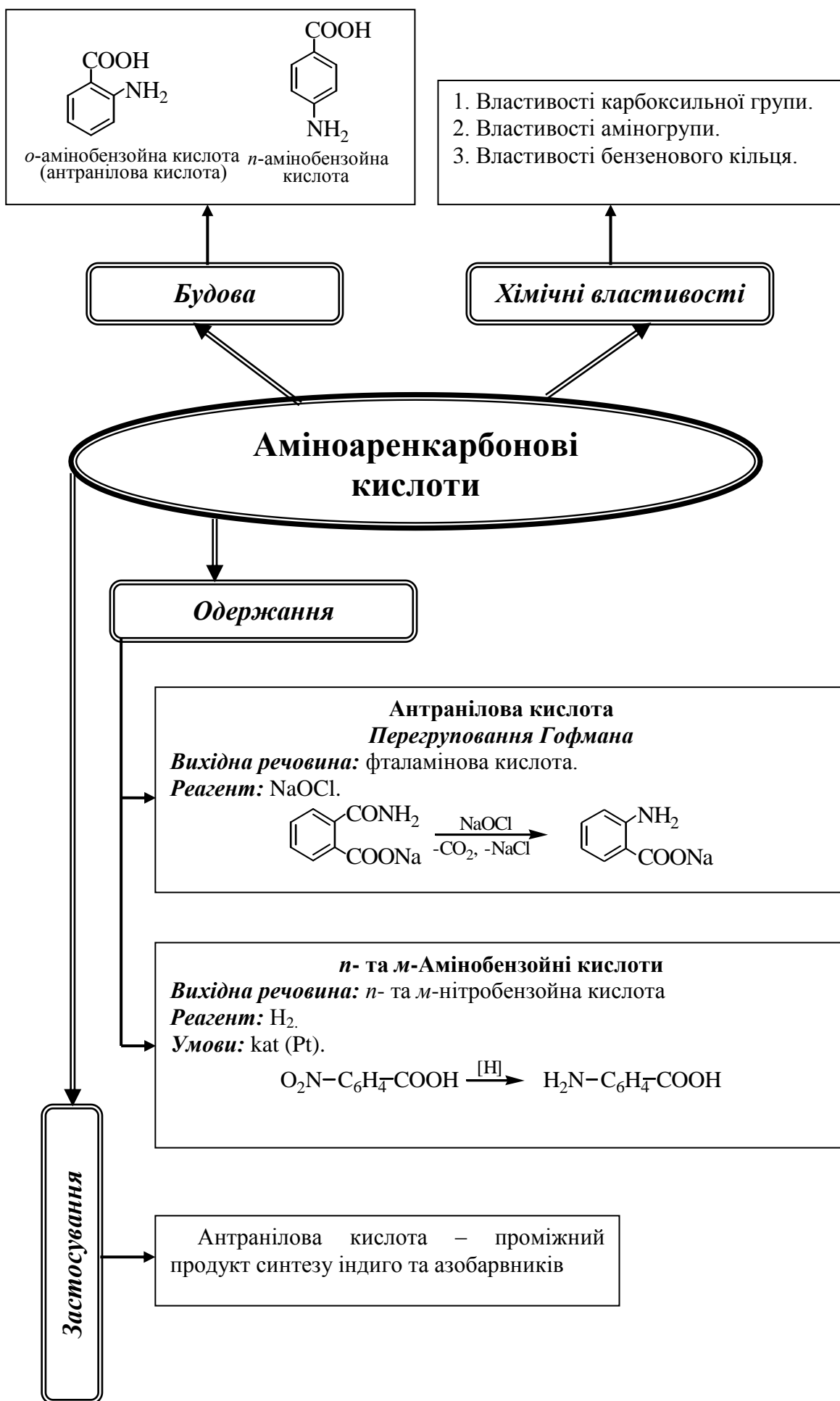


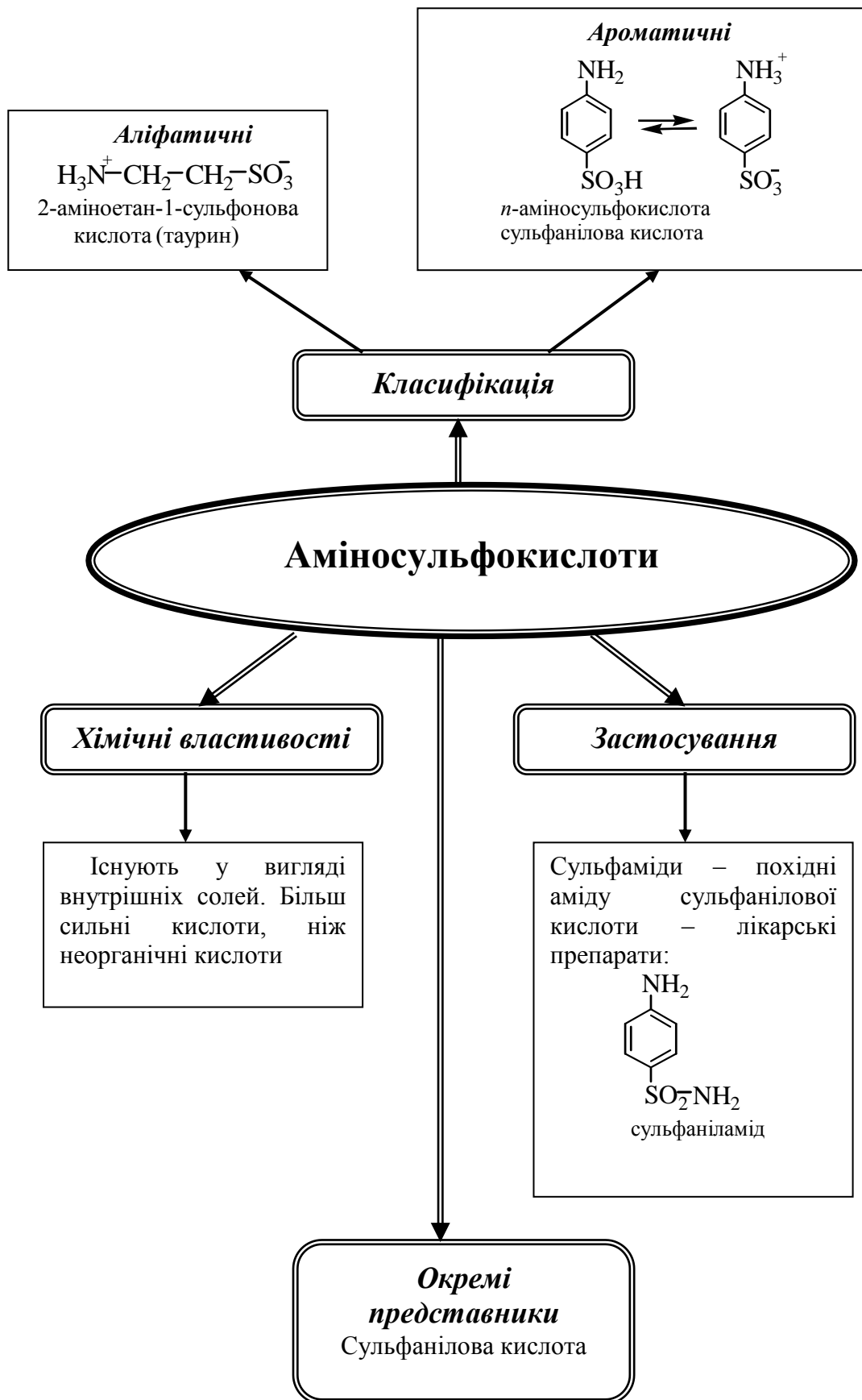
Утворення хелатів

Аналіз
 α -амінокарбонівих кислот

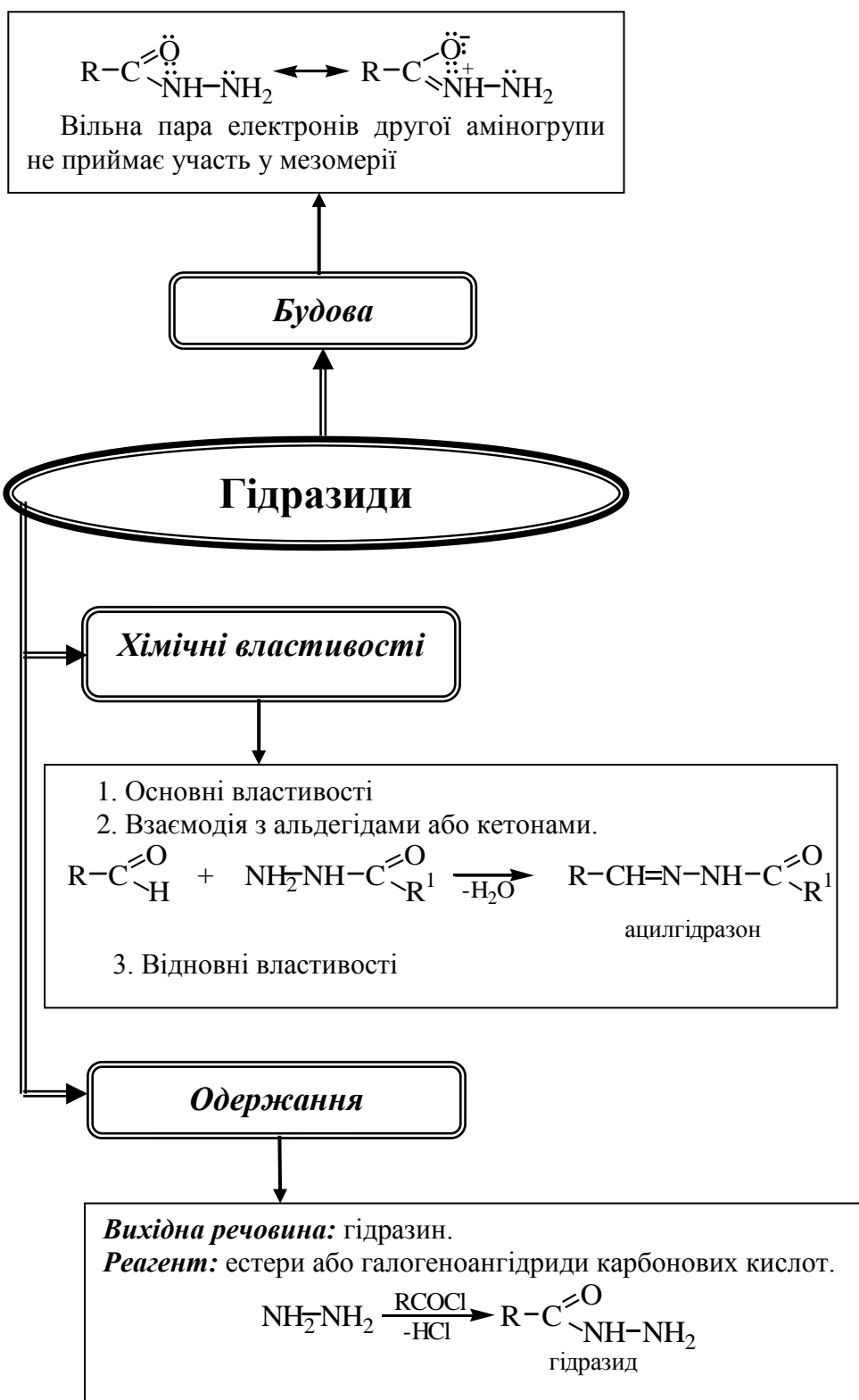
Реакція з нінгідрином

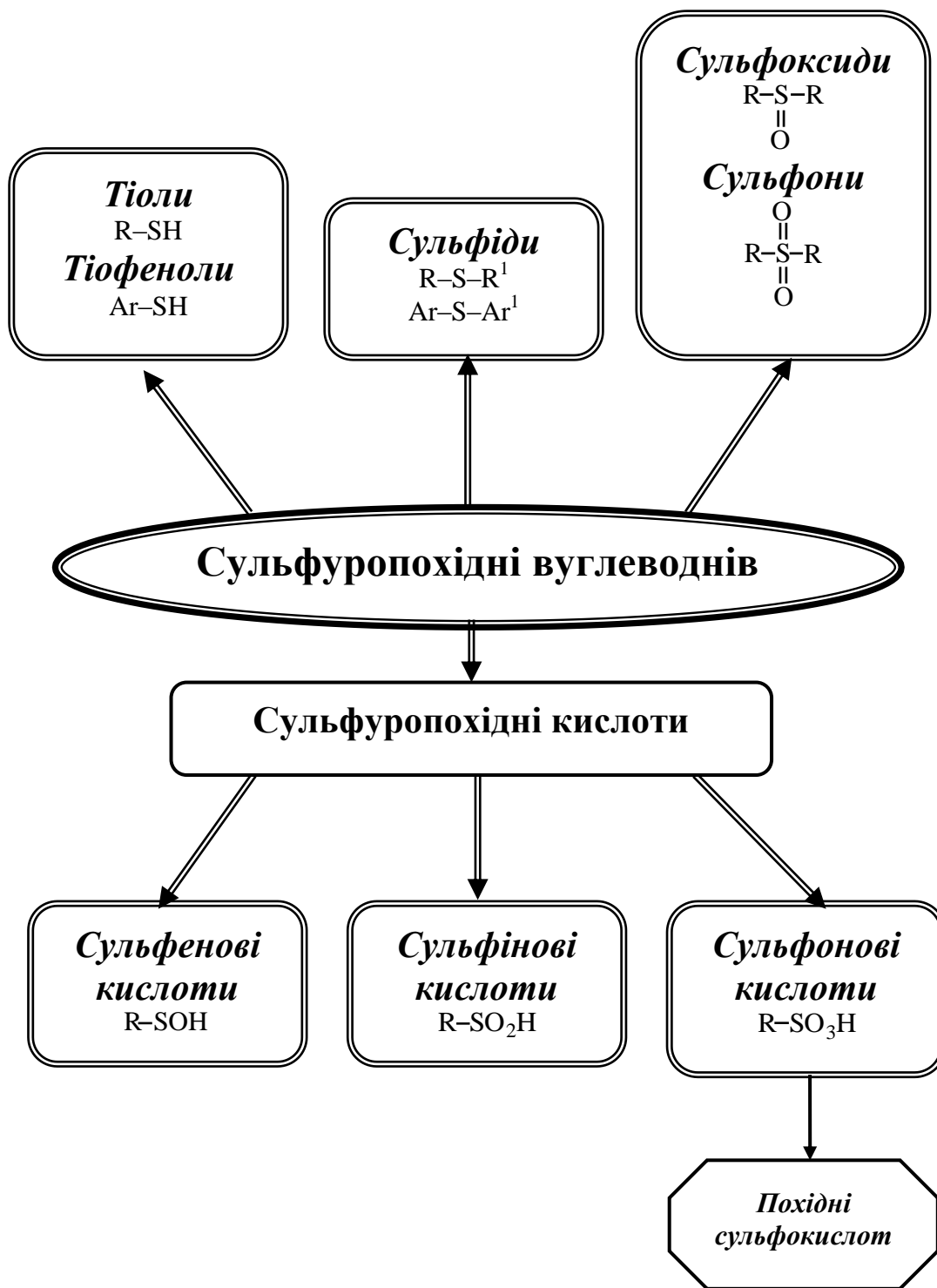




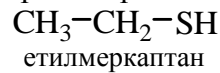

 NH_2

 SO_2NH_2
 сульфаніламід

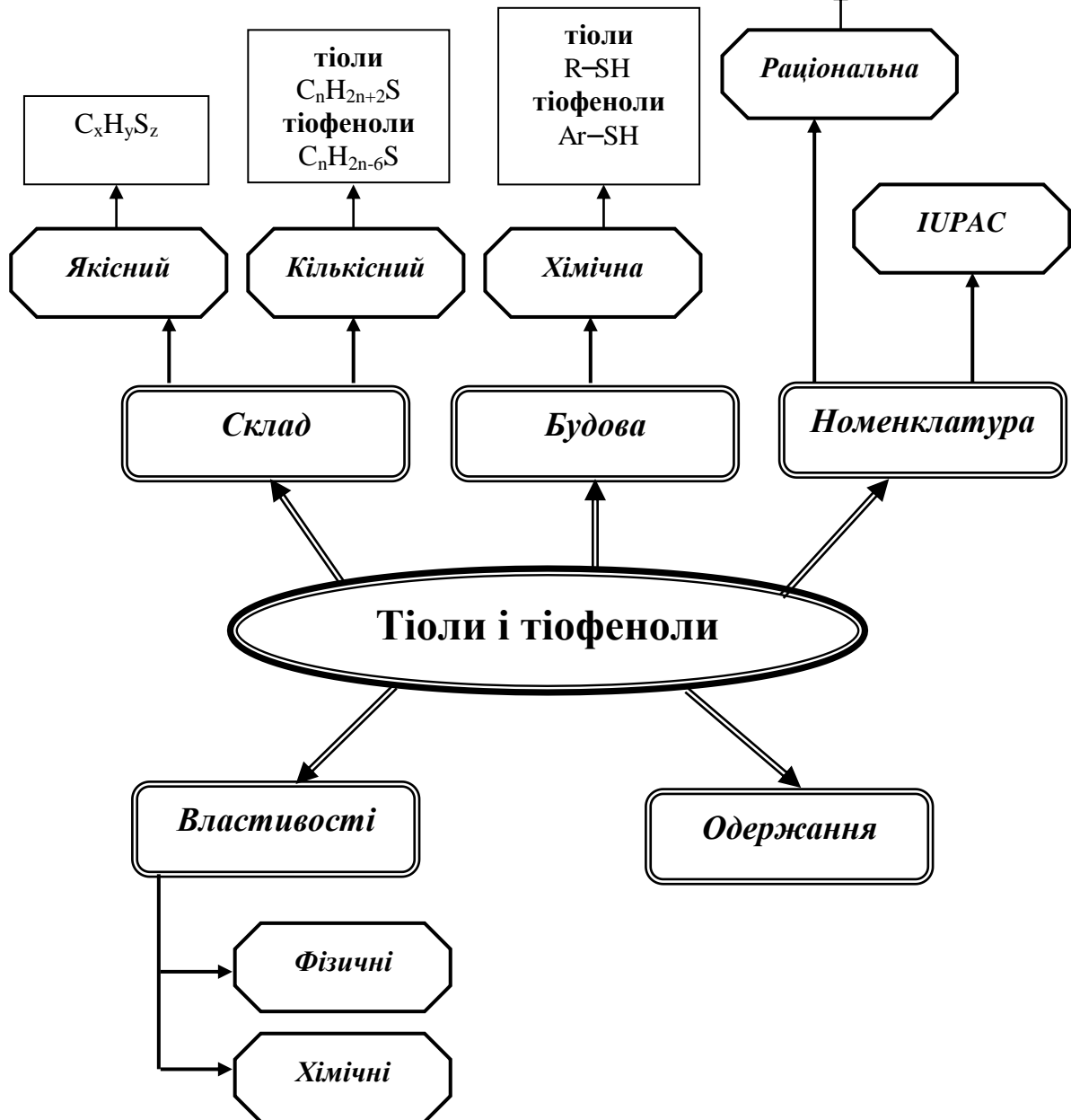
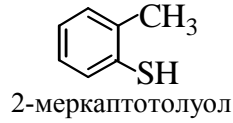


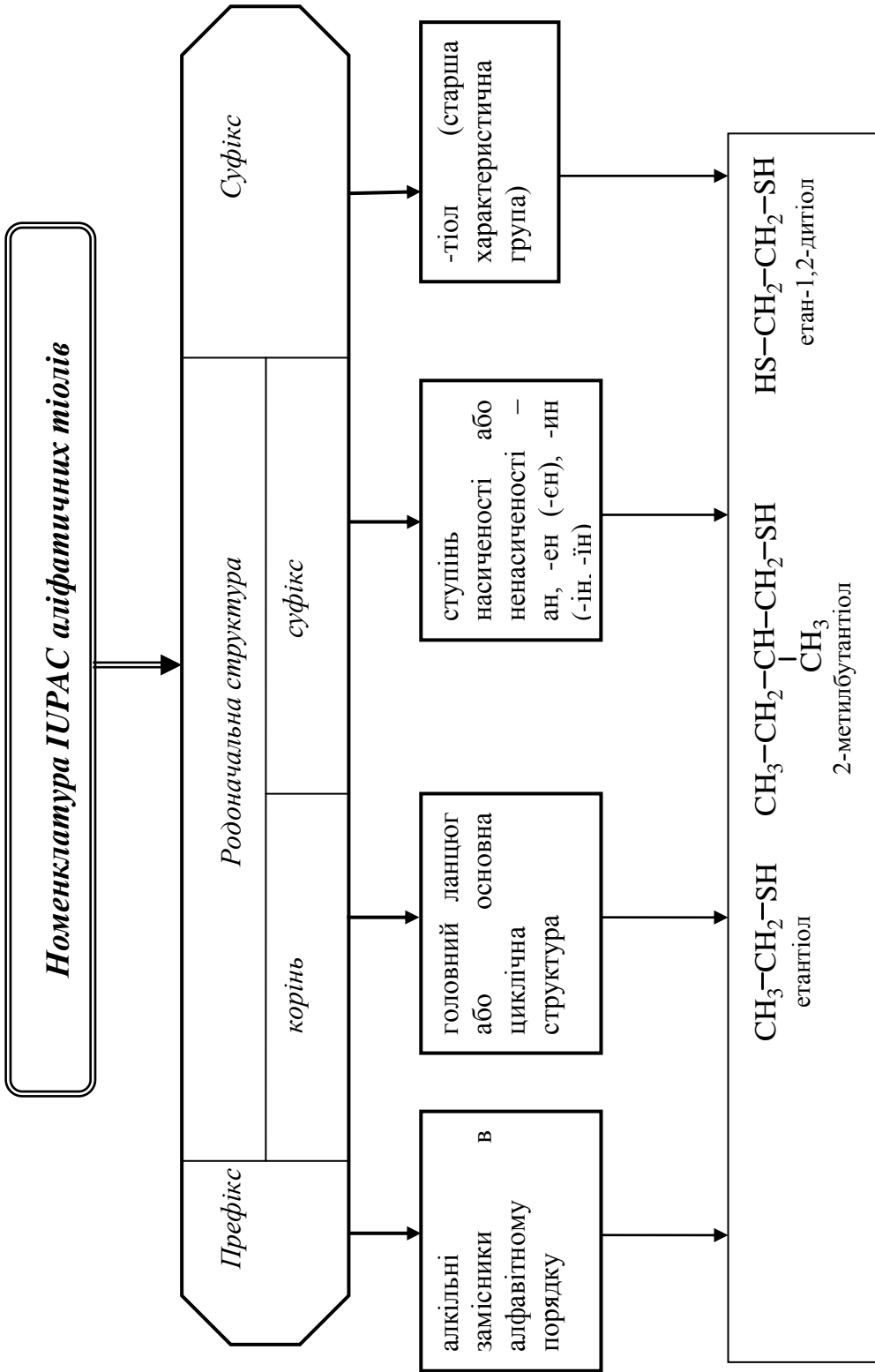


Аліфатичні тіоли – до назви алкілу відповідного вуглеводню додається корінь меркаптан:

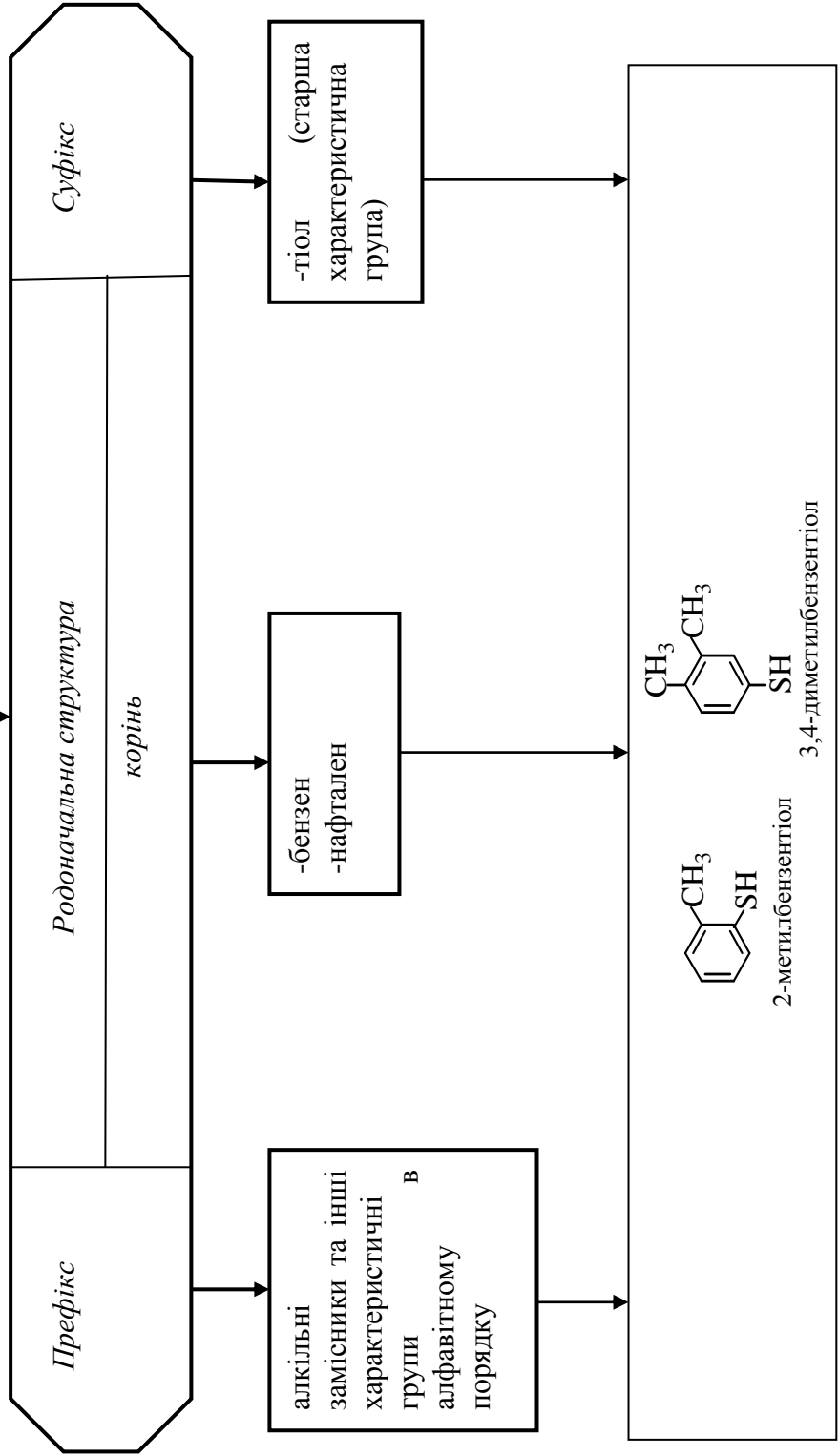


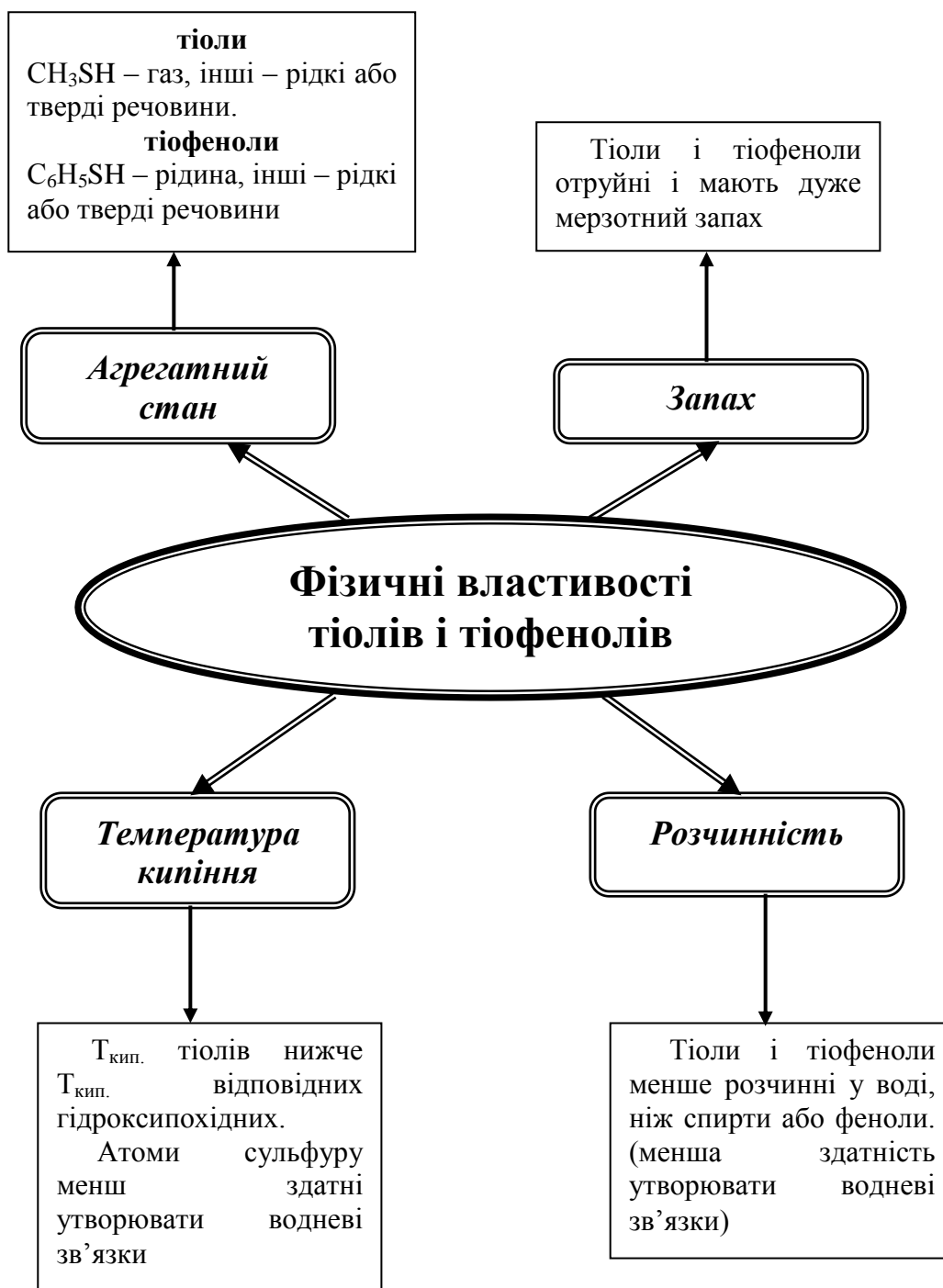
Ароматичні тіоли – використовується префікс меркапто-:

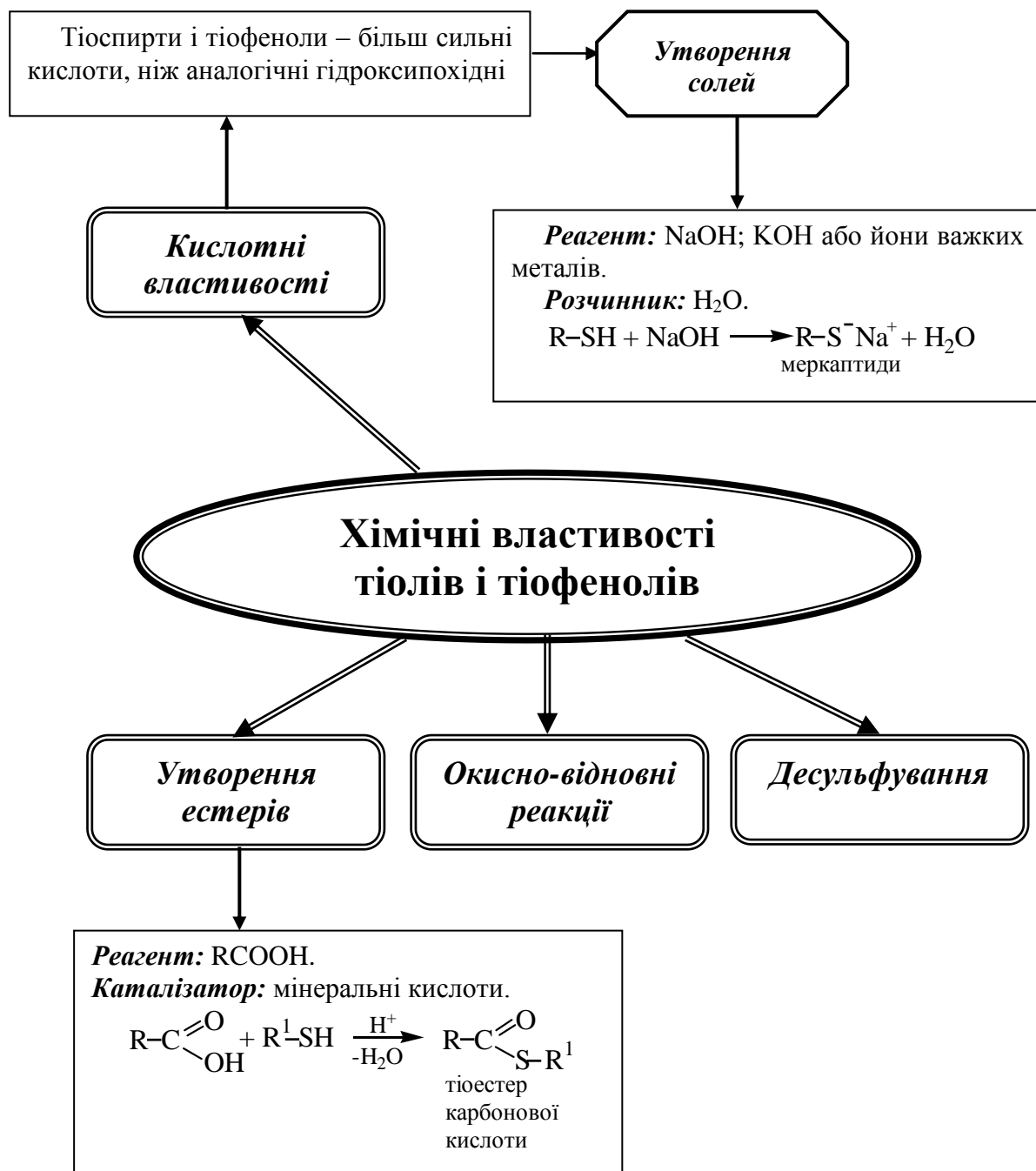




Номенклатура IUPAC ароматичних тіолів





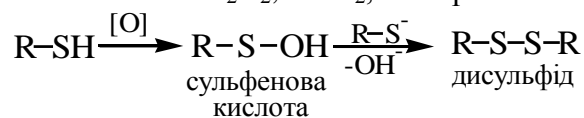


Хімічні властивості тіолів і тіофенолів

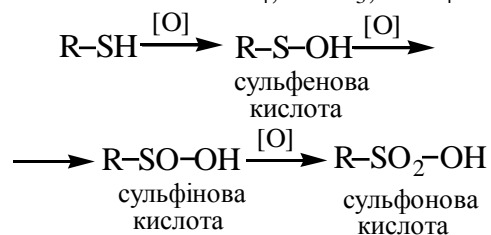
Реакції окиснення

На відміну від спиртів, у яких окиснюється атом карбону, тіоли окиснюються за атомом сульфуру

М'які окисники: H_2O_2 , CuCl_2 , повітря.



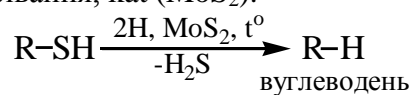
Сильні окисники: KMnO_4 ; HNO_3 ; HJO_4 .



Десульфування

Реагент: H_2 .

Умови: нагрівання, кат (MoS_2).

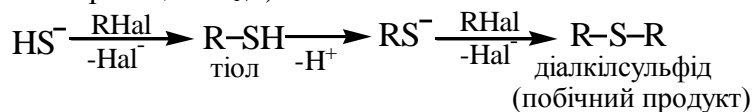




Одержання тіолів і тіофенолів

Взаємодія галогеноалканів з гідроген сульфідами

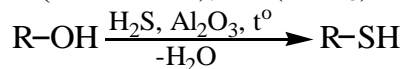
Реагент: NaHS або KHS.
(механізм реакції – S_N2)



Взаємодія спиртів з дигідроген сульфідом

Реагент: H₂S.

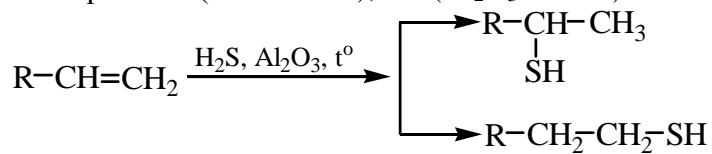
Умови: нагрівання (300-400 °C), kat (Al₂O₃).



Приєднання дигідроген сульфїду до алкенів

Реагент: H₂S.

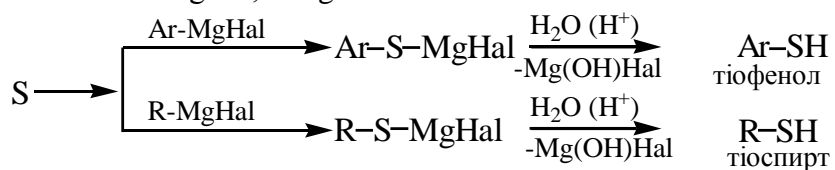
Умови: нагрівання (150-300 °C), kat (Al₂O₃ та NiS).



Одержання тіолів і тіофенолів

Взаємодія сульфуру з магнійорганічними сполуками

Реагент: ArMgHal ; RMgHal .



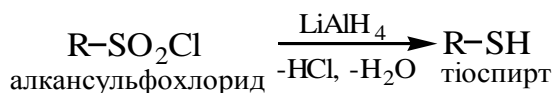
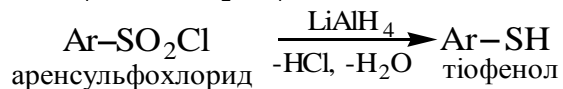
Відновлення дисульфідів

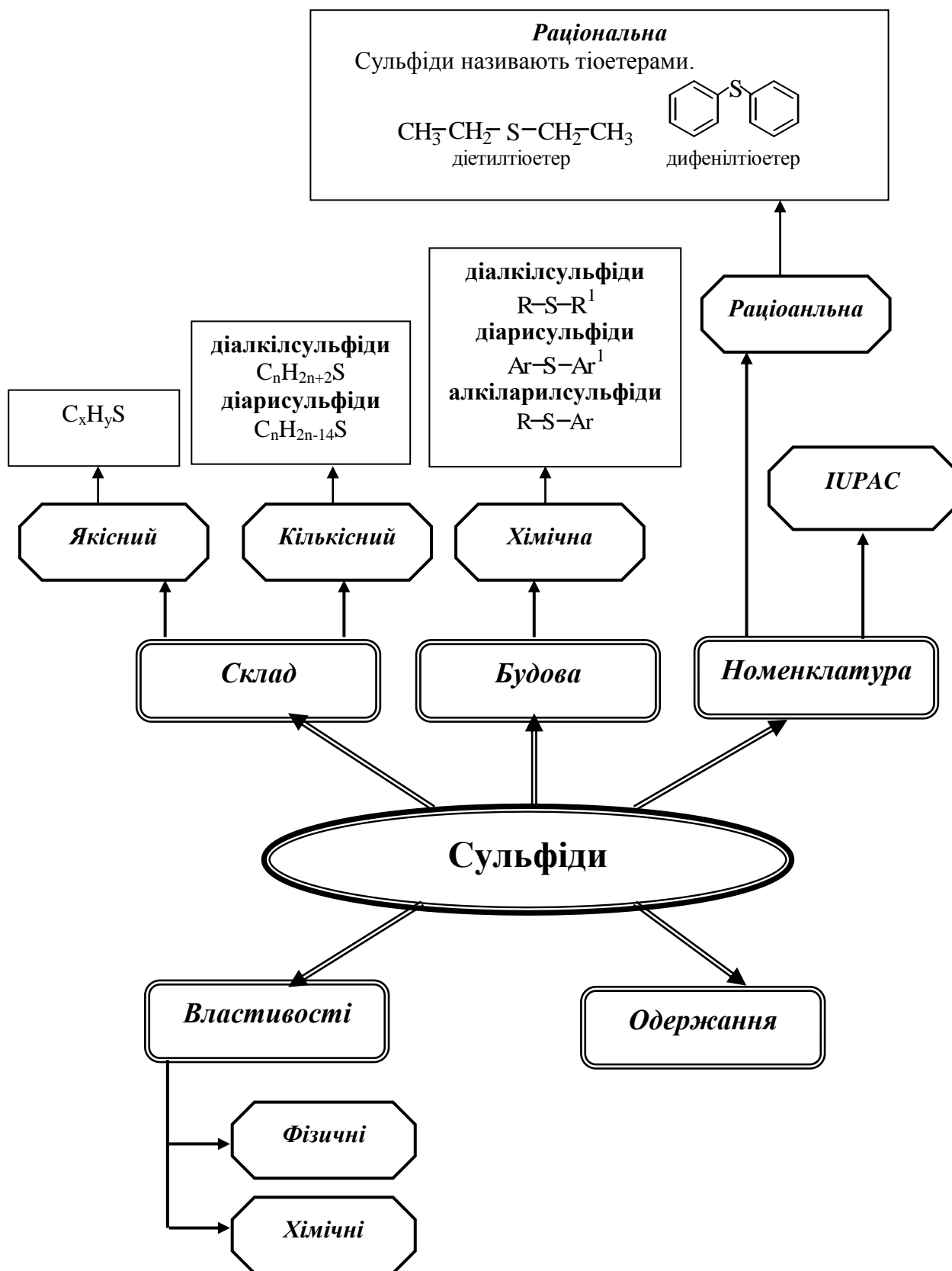
Реагент: LiAlH_4 або $\text{Zn/H}_2\text{SO}_4$.

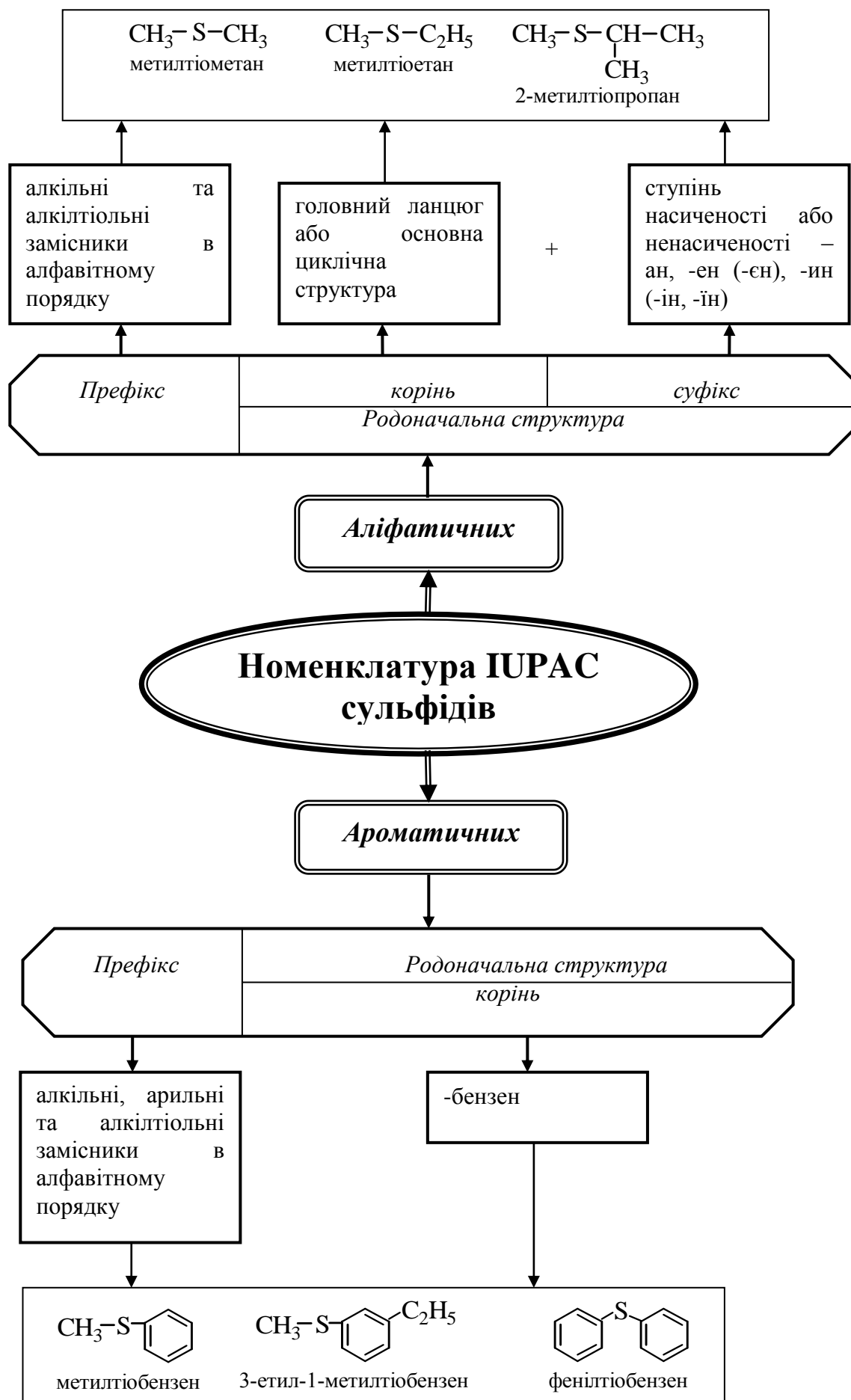


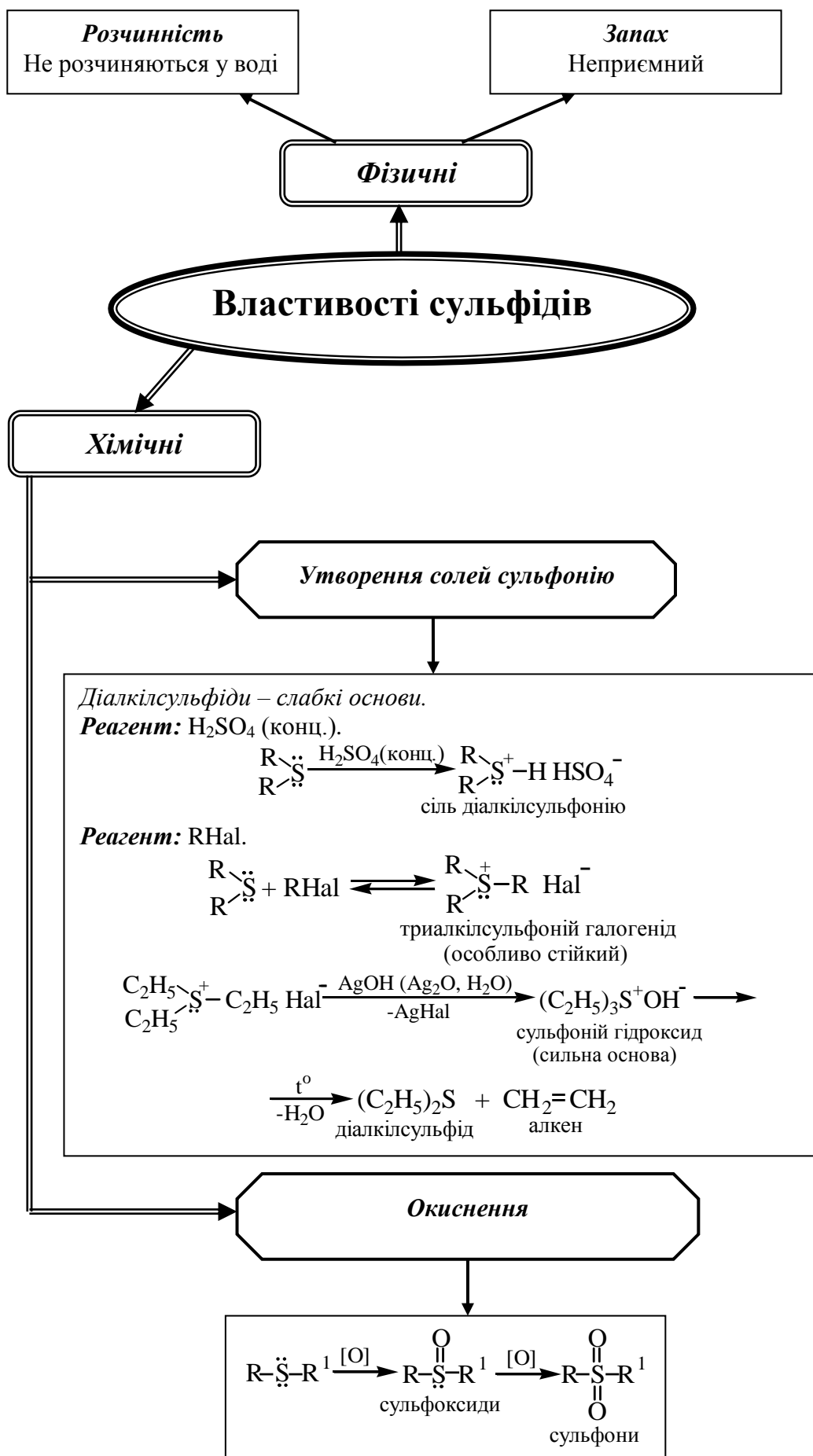
Відновлення сульфохлоридів

Реагент: LiAlH_4 або $\text{Zn/H}_2\text{SO}_4$.





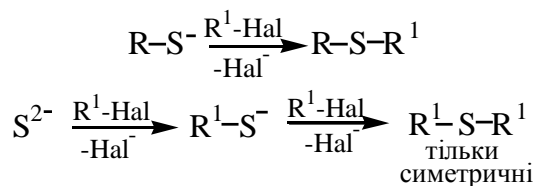




Одержання сульфідів

Взаємодія алкілмеркаптидів з галогеноалканами

Реагент: $R^1\text{Hal}$.

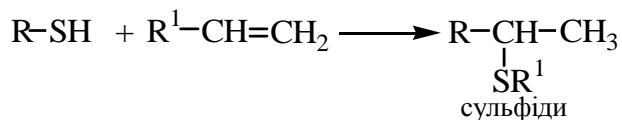


Замість галогеноалканів можна використовувати естери сульфокислот або солі алкілсульфокислот з лужними металами

Приєднання тіолів до алкенів (ланцюгова вільнорадикальна реакція)

Реагент: $R^1\text{CH}=\text{CH}_2$.

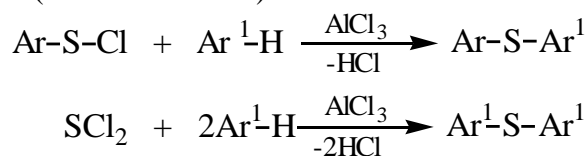
Умови: ROOR або УФ- $h\nu$.

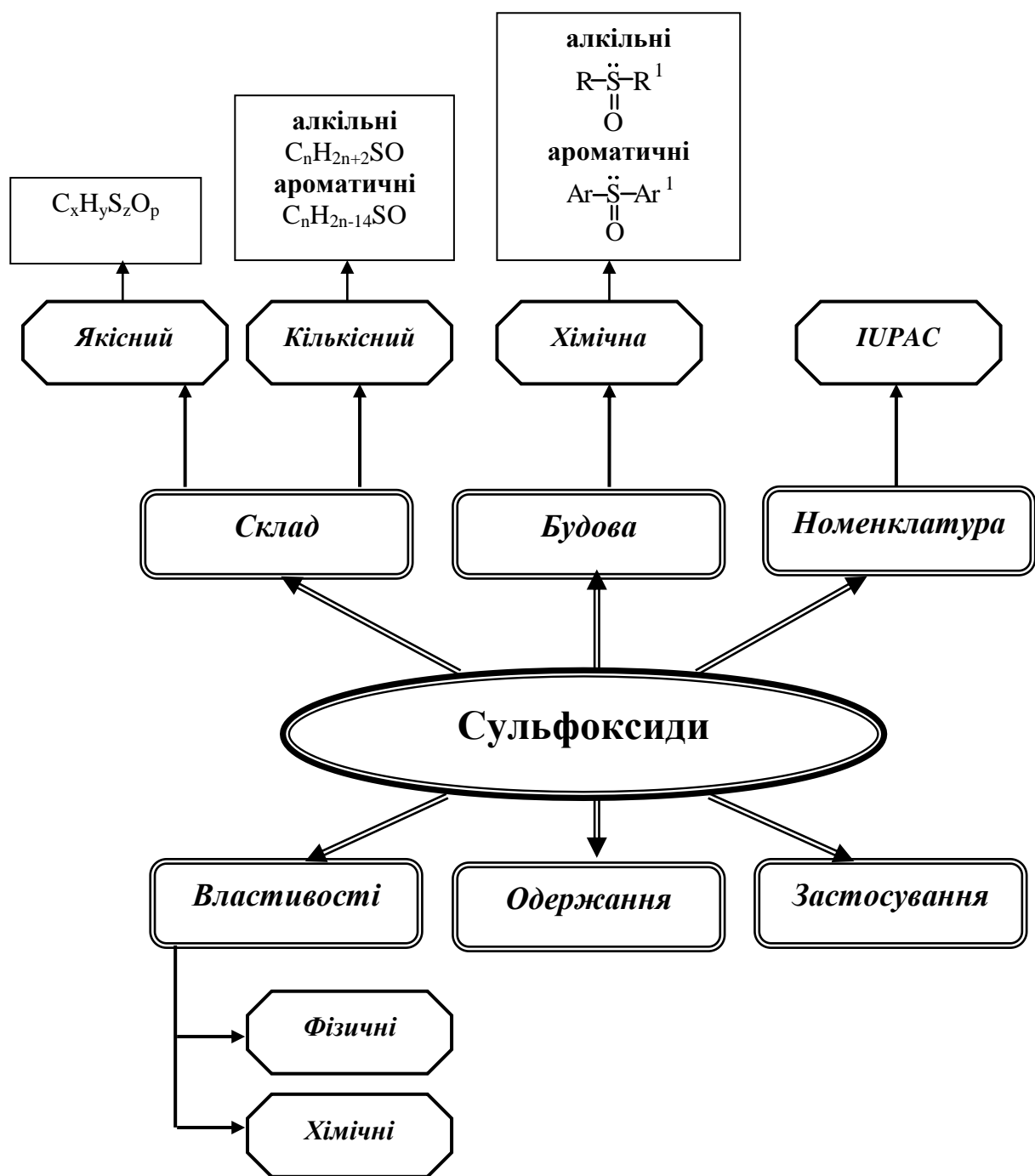


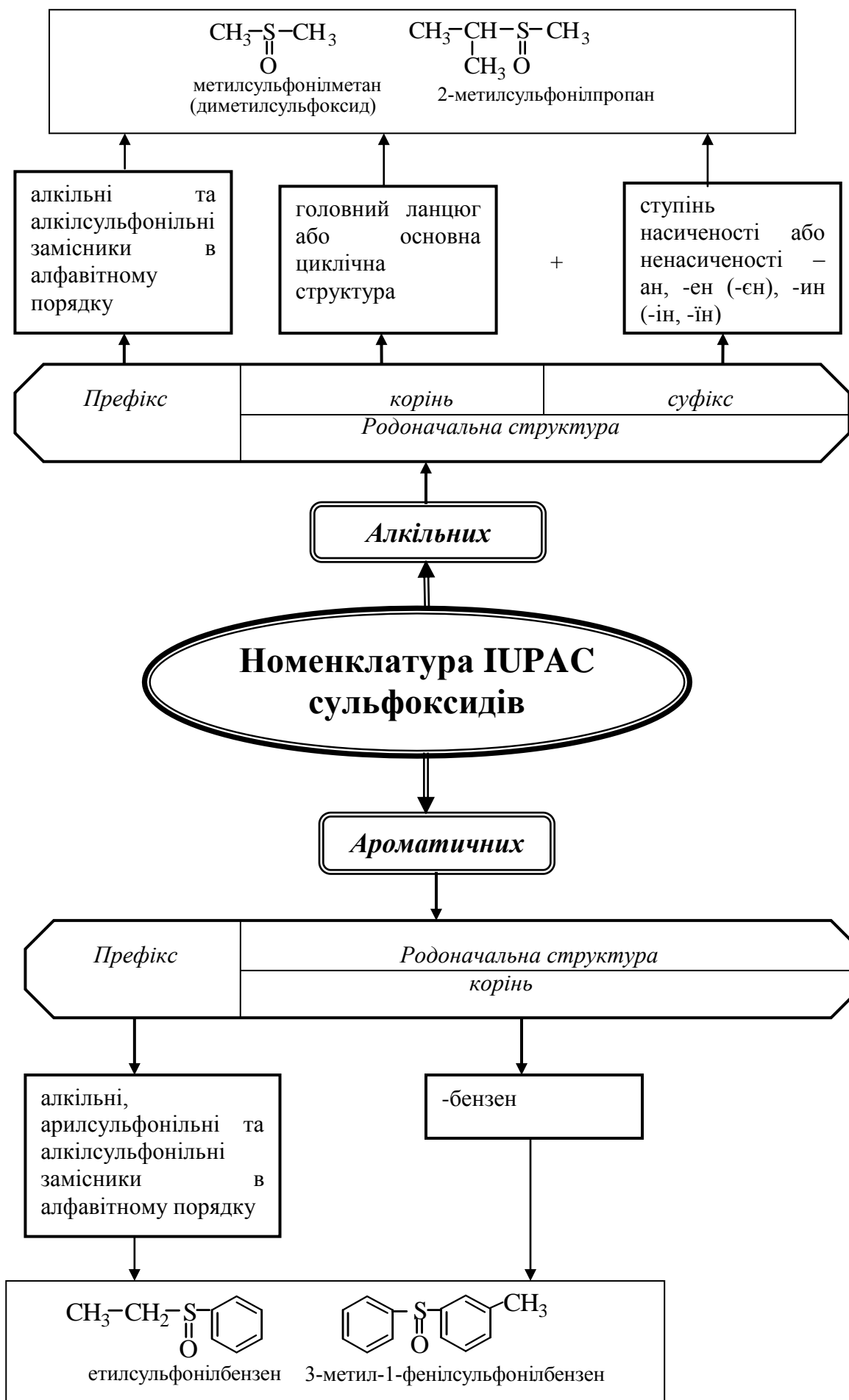
Реакція сульфенілгалогенідів з аренами (реакція електрофільного заміщення)

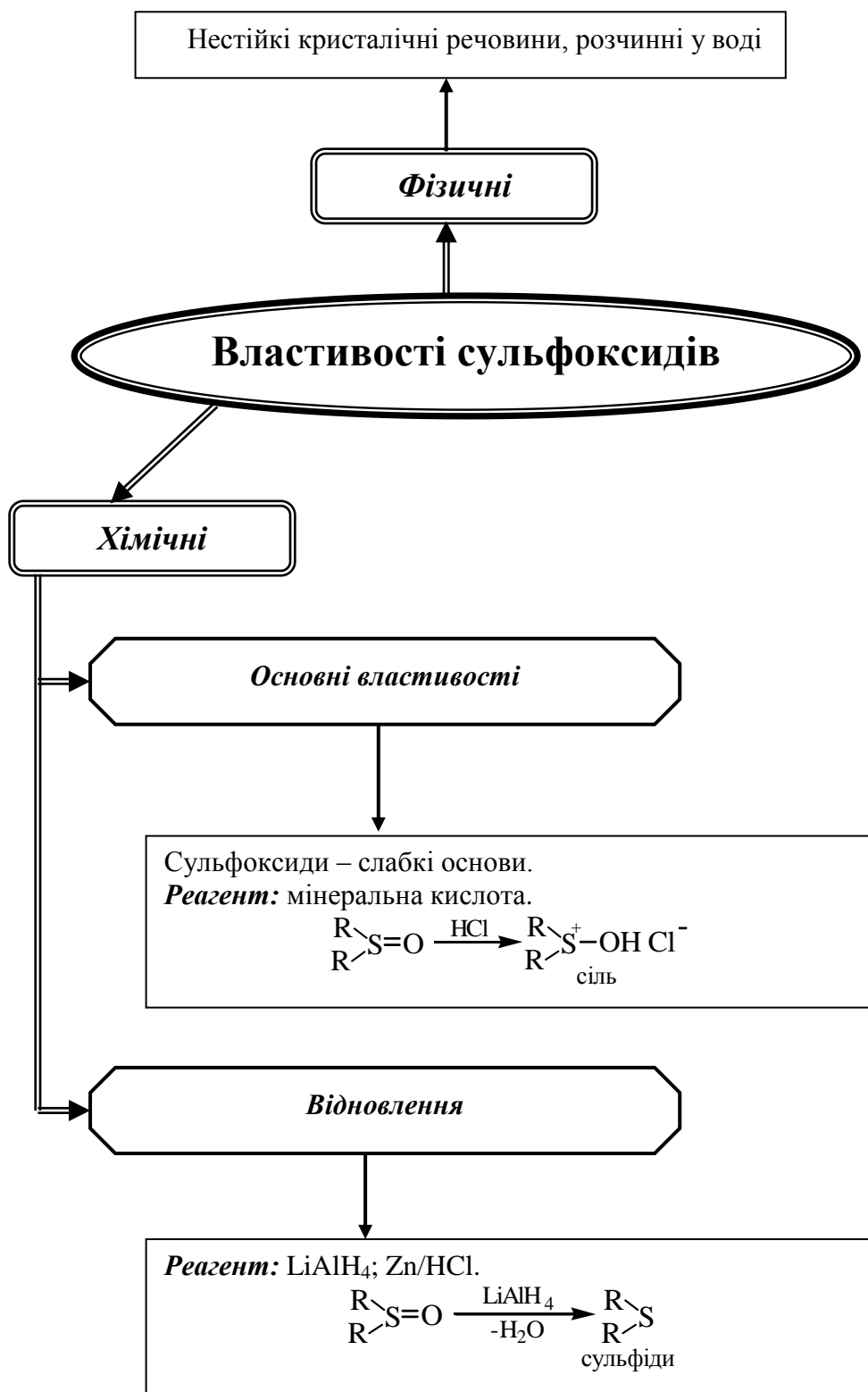
Реагент: Ar^1-H .

Умови: kat (кислота Льюїса).







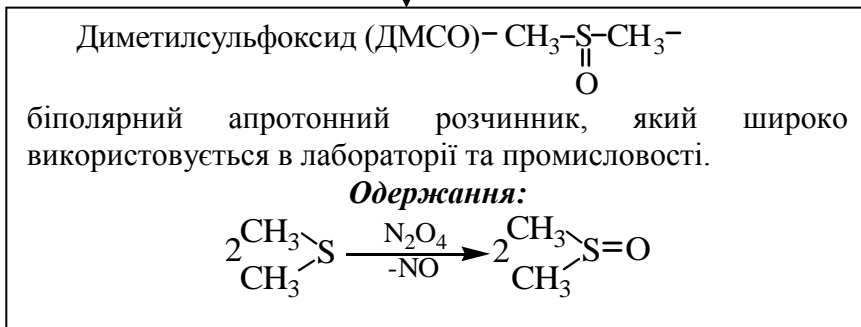


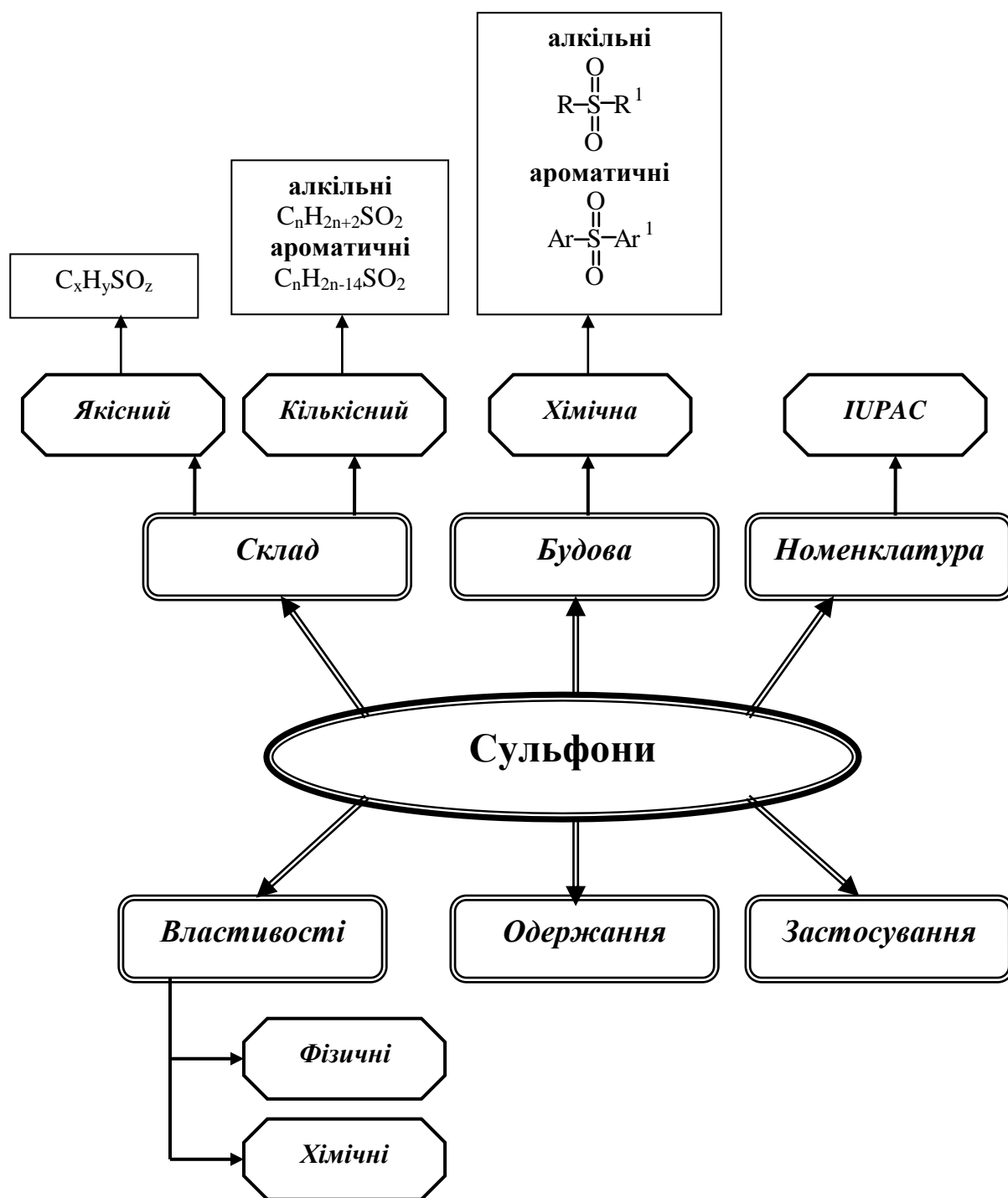


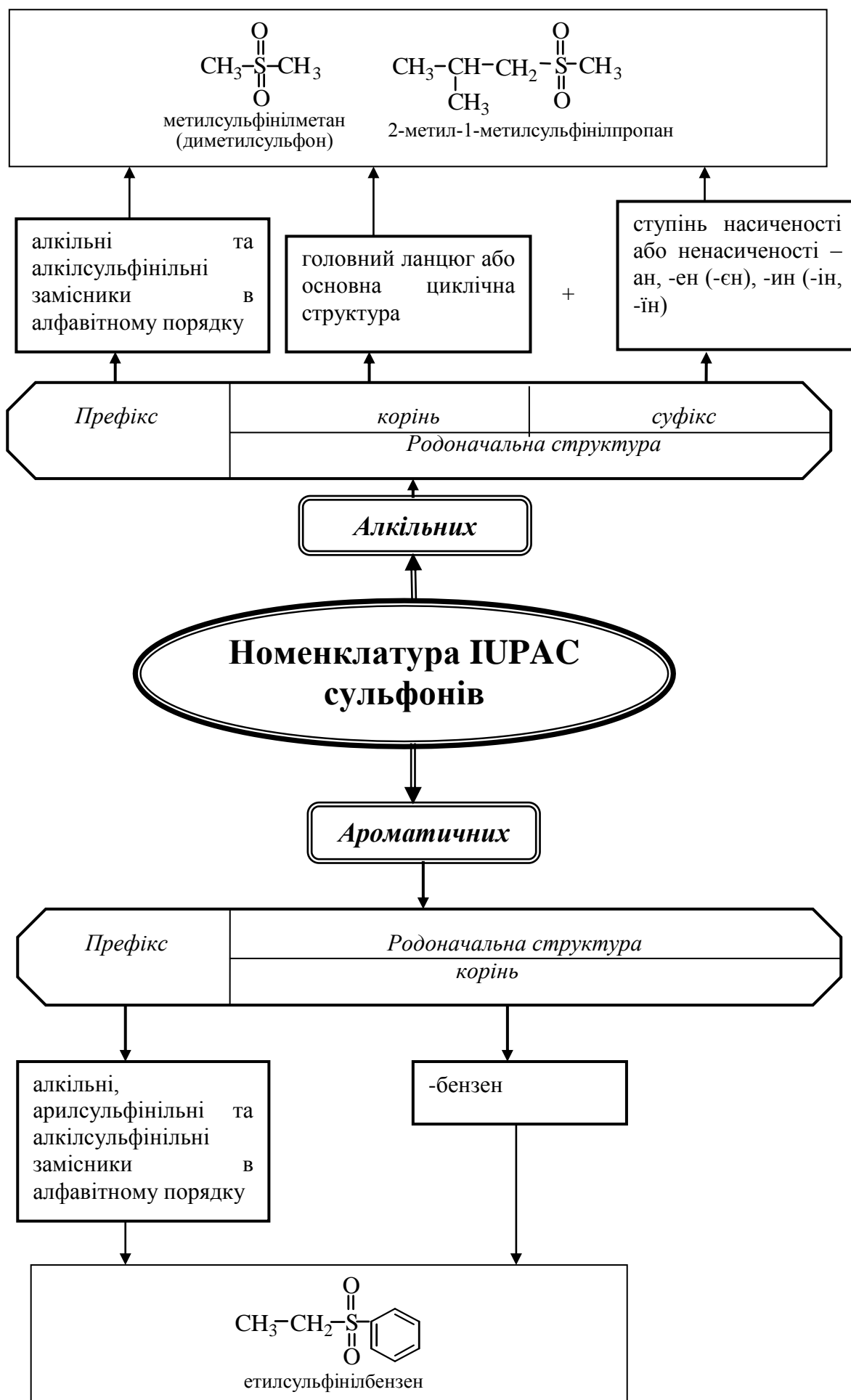
Одержання

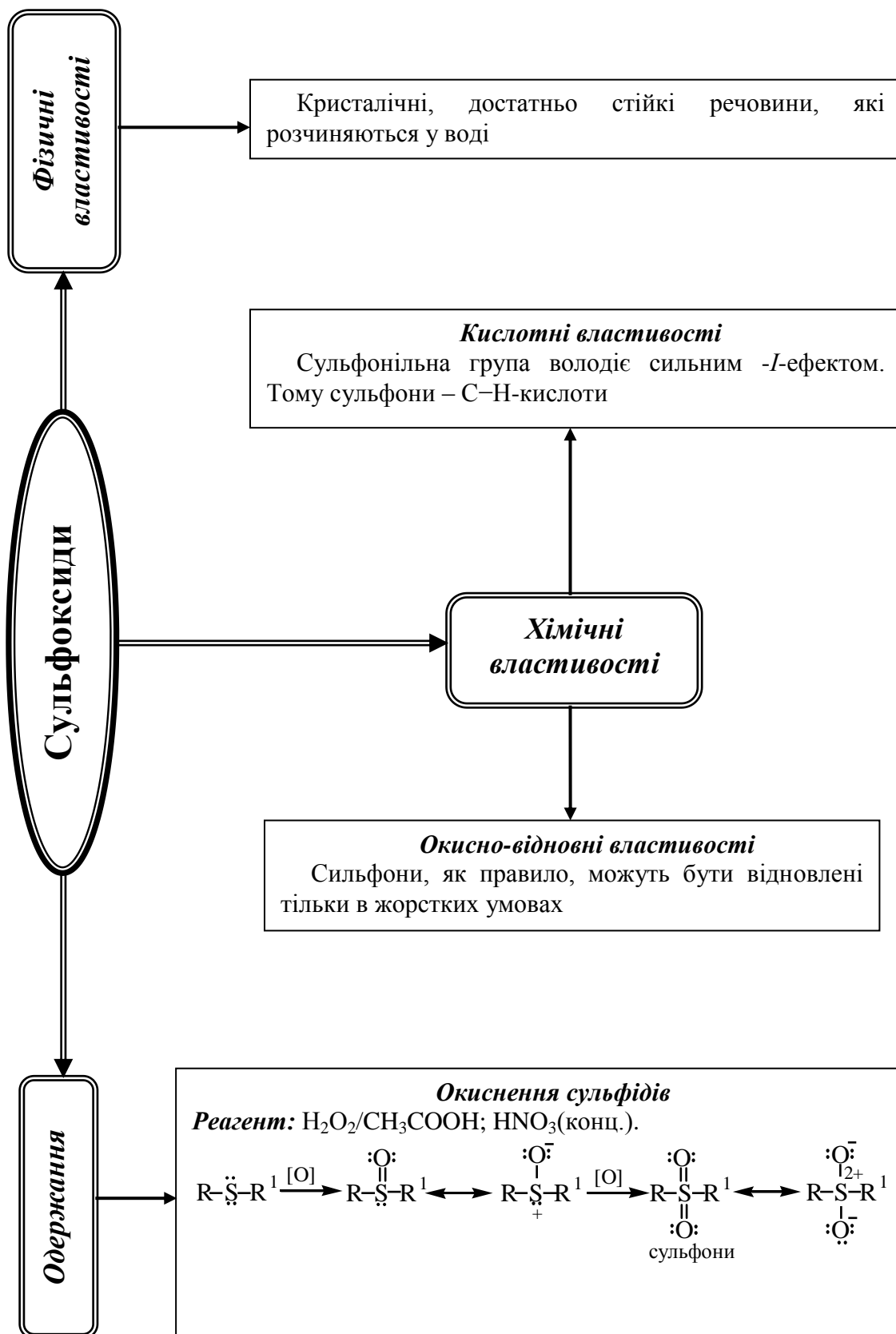
Сульфоксиди

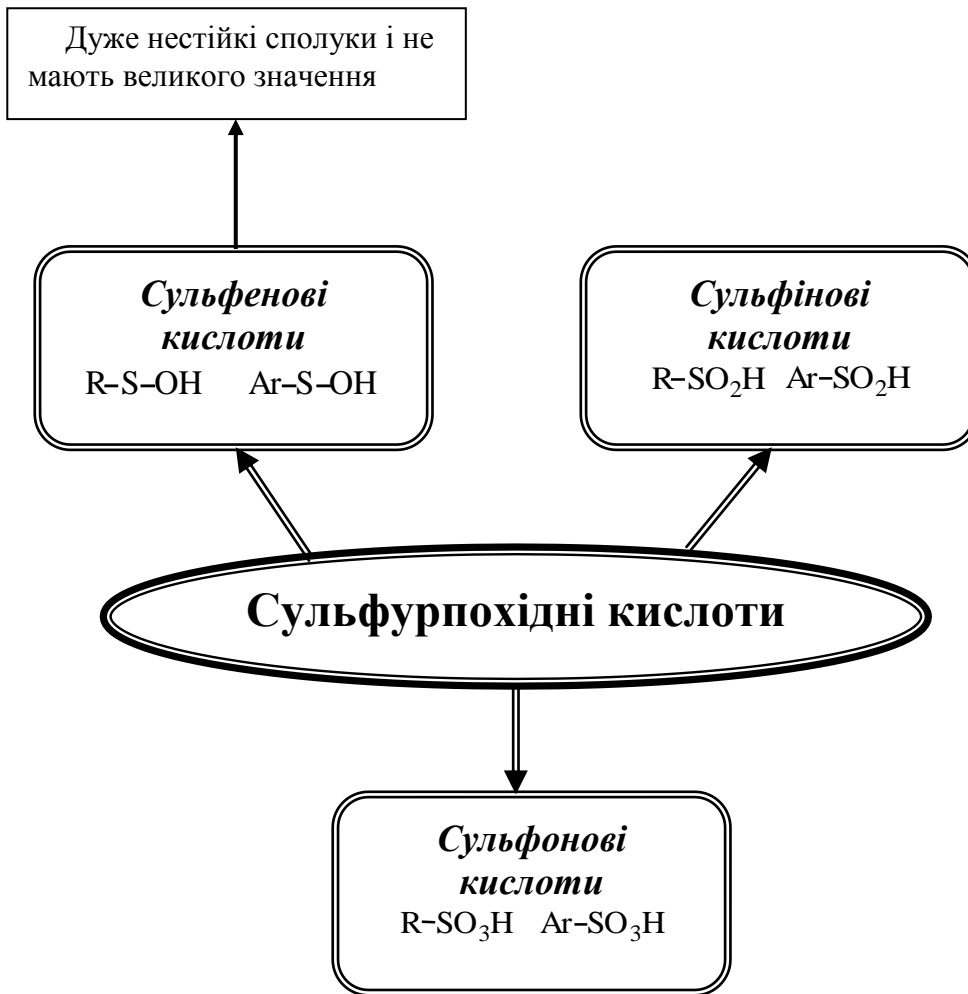
Застосування



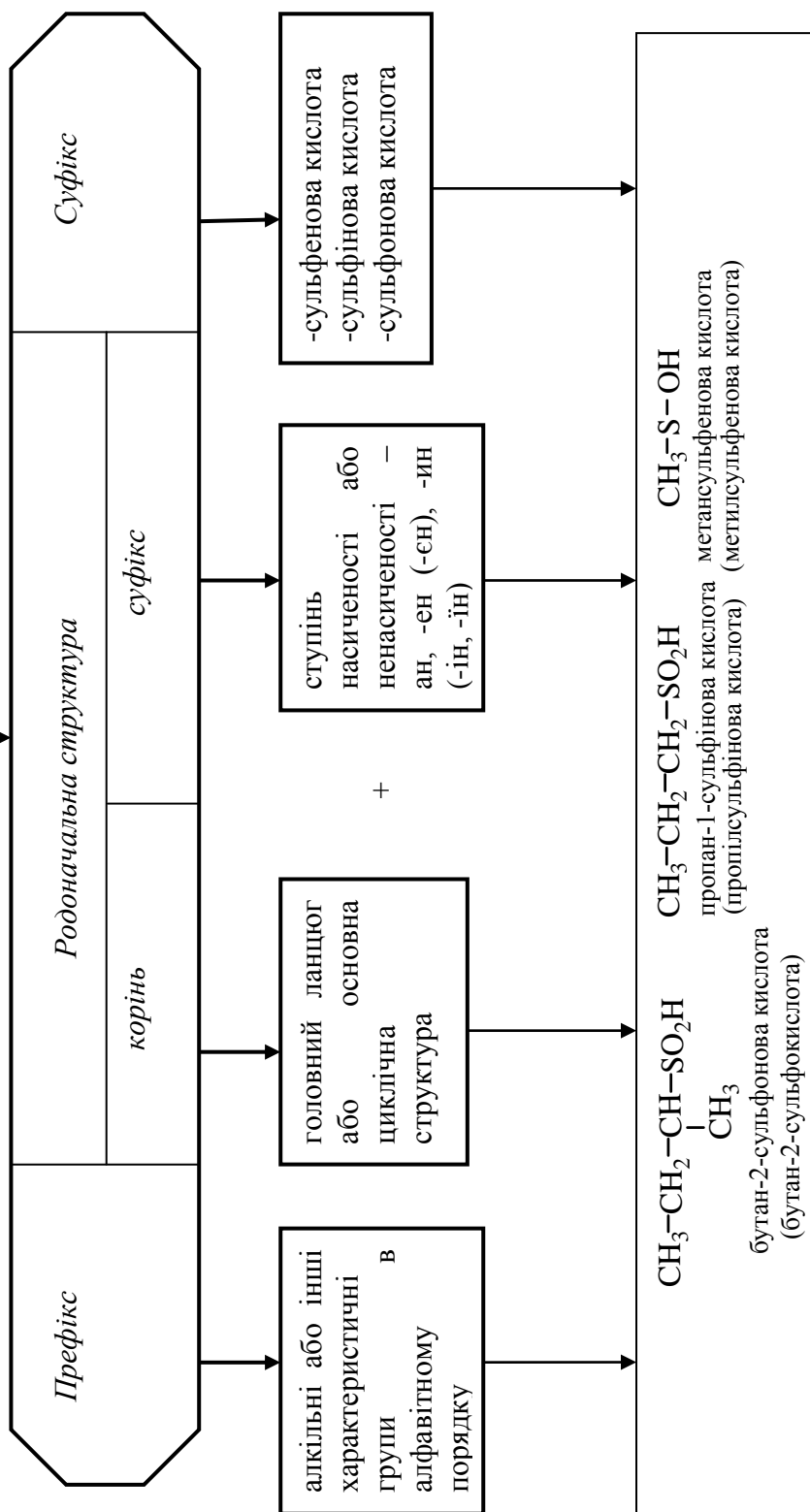




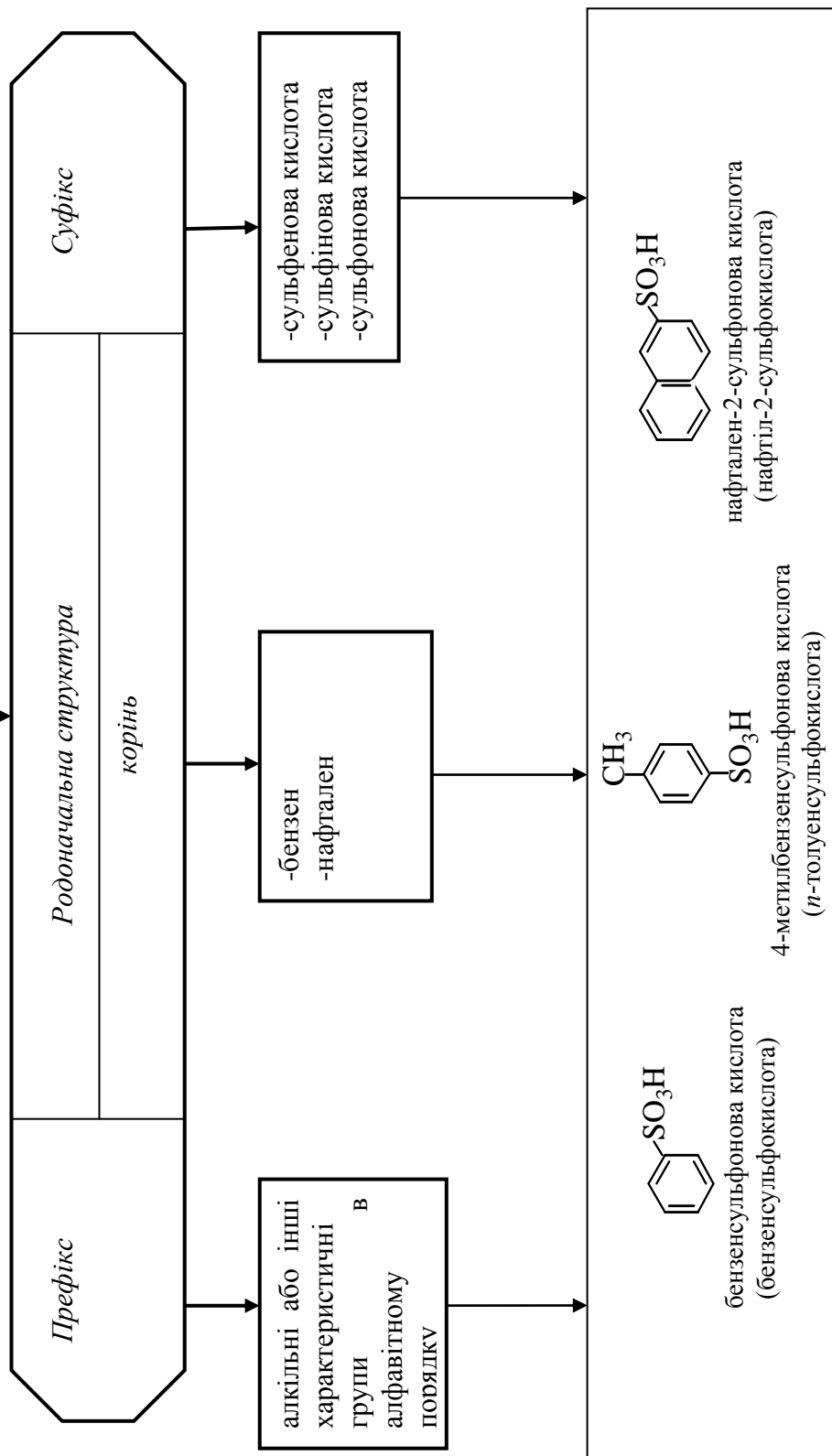




Номенклатура ІUPAC аліфатичних сульфурвмісних кислот



Номенклатура ІUPAC ароматичних сульфурвмісних кислот



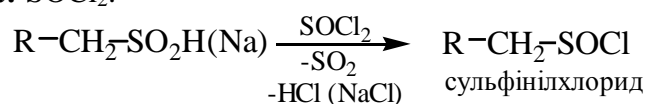
Хімічні властивості сульфінових кислот

Кислотні властивості

Сульфінові кислоти – кислоти середньої сили і утворюють стійкі солі

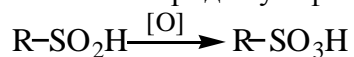
Утворення хлороангідридів

Реагент: SOCl_2 .



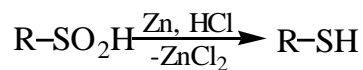
Реакції окиснення

Легко окиснюються на повітрі до сульфонових кислот:



Реакції відновлення

Реагент: Zn/HCl .

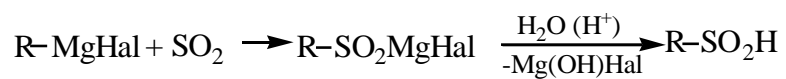


Одержання сульфінових кислот

Окиснення тіолів

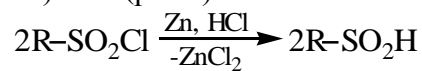
Проміжні продукти окиснення тіолів

Взаємодія SO_2 з магнійорганічними сполуками



Відновлення сульфонілхлоридів

Реагент: Zn (пил)/HCl (розв.).



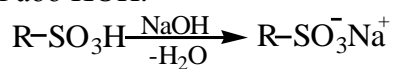


Хімічні властивості сульфонових кислот

Кислотні властивості

Утворення солей

Реагент: NaOH або KOH.

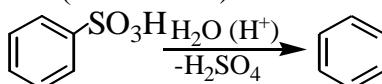


R = Alk, Ar

Десульфування аренсульфокислот

Реагент: H₂O.

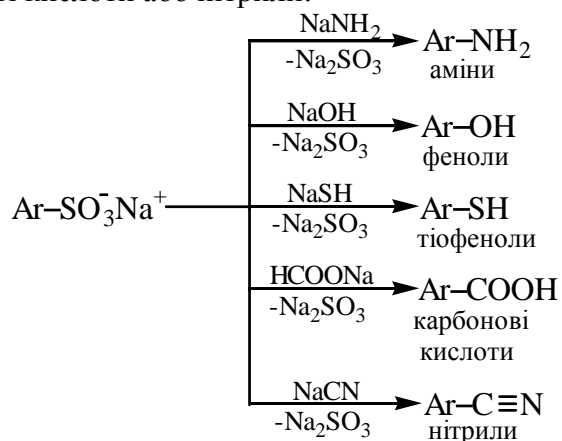
Умови: нагрівання (150-200 °C).



Деякі сульфокислоти гідролізуються вже при перегонці з водяною парою

Реакції нуклеофільного заміщення в ароматичному ядрі

При нагріванні до 200-400 °C солі лужних металів можуть бути перетворені в аміни, феноли, тіоли, карбонові кислоти або нітрили:

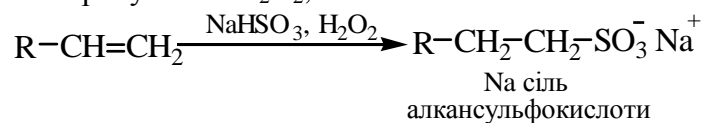


Одержання сульфонової кислоти

Взаємодія алкенів з NaHSO_3

Реагент: NaHSO_3 .

Умови: присутність H_2O_2 , ROOR .

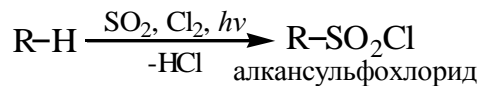


Приєднання відбувається проти правила Марковнікова

Сульфохлорування алканів

Реагент: SO_2 , Cl_2 .

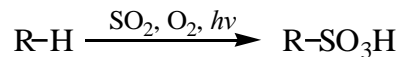
Умови: $\text{УФ-}h\nu$.



Сульфоокиснення алканів

Реагент: SO_2 , O_2 .

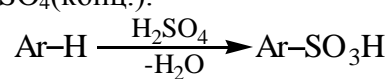
Умови: $\text{УФ-}h\nu$.



Одержання сульфонових кислот

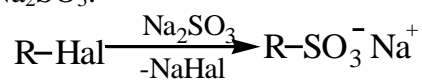
Сульфування аренів

Реагент: H_2SO_4 (конц.).



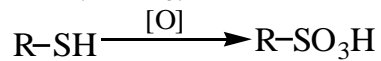
Взаємодія галогеноалканів з Na_2SO_3

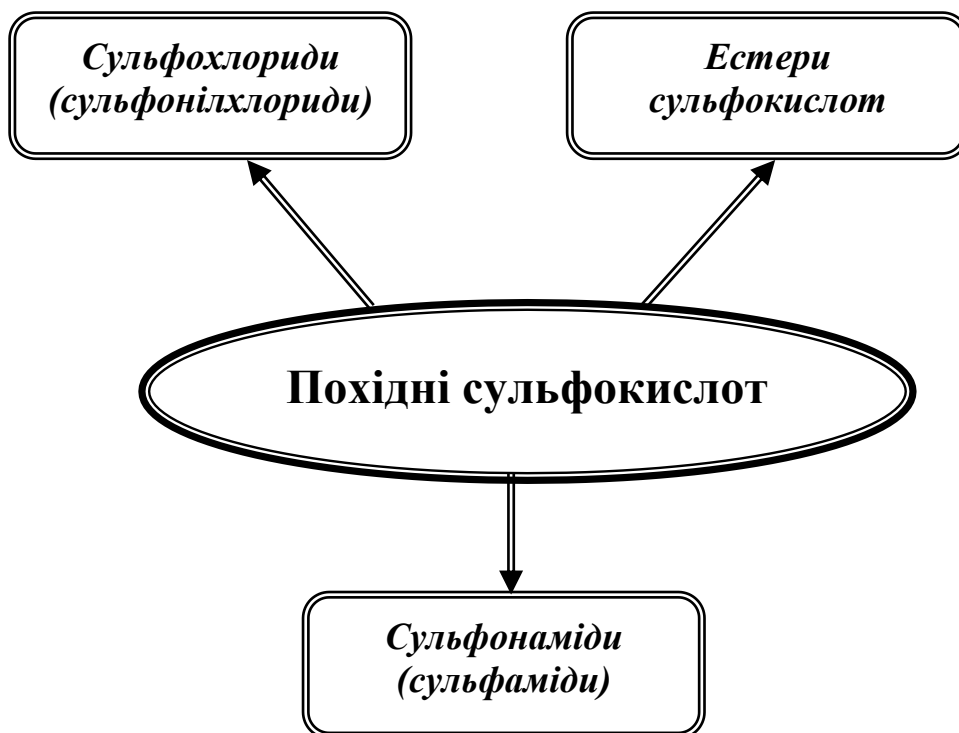
Реагент: Na_2SO_3 .

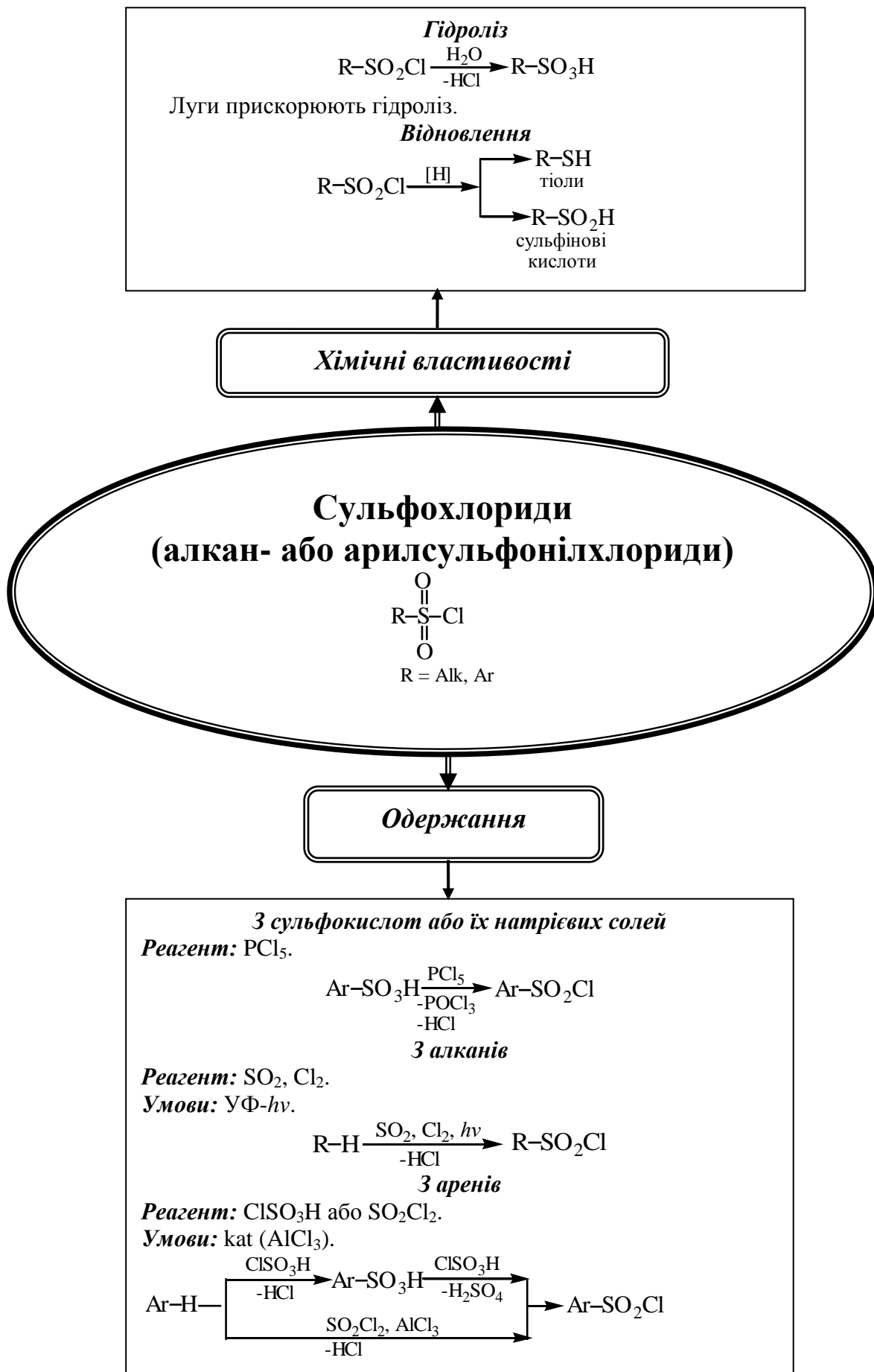


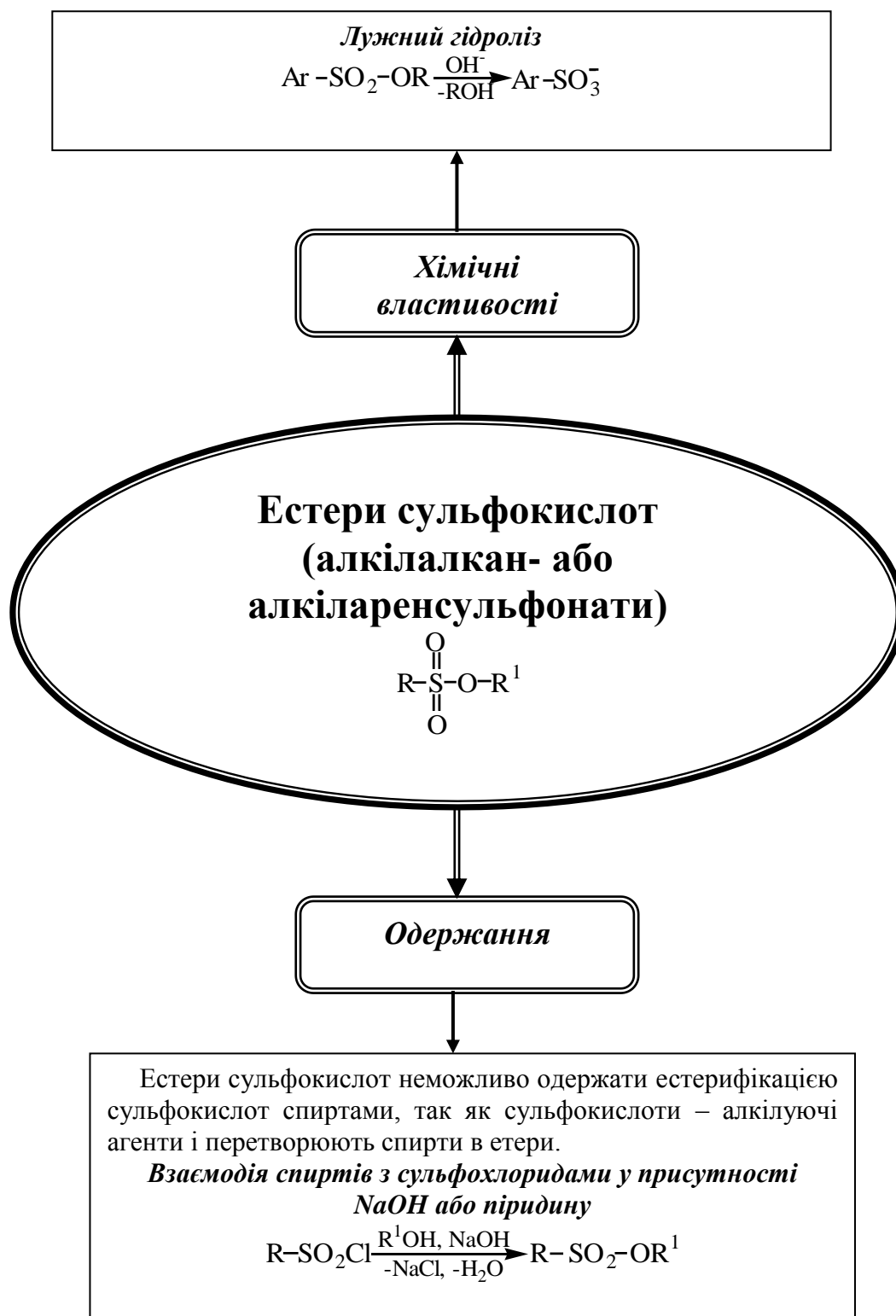
Окиснення тіолів

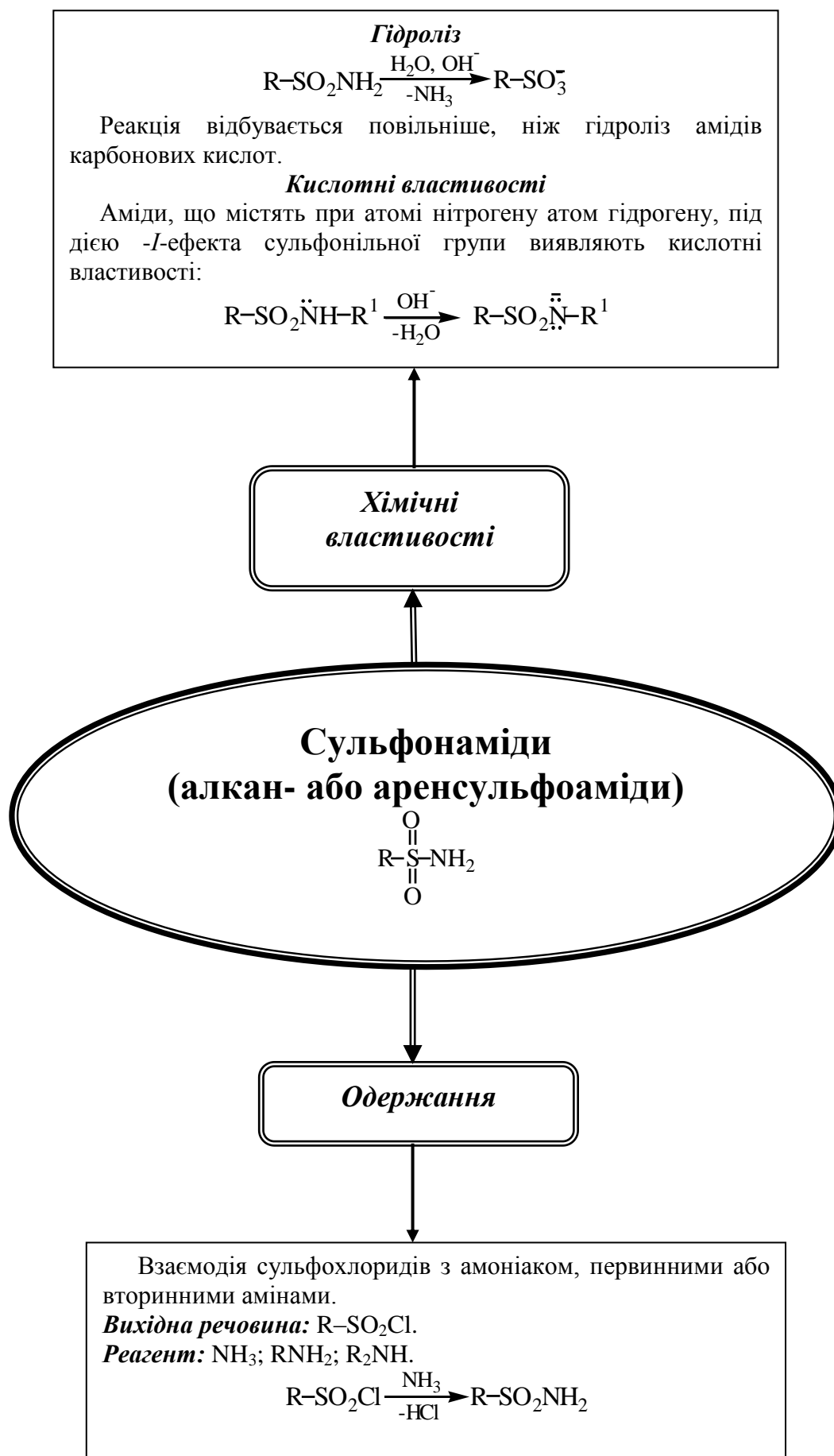
Реагент: KMnO_4 ; HNO_3 ; HIO_4 .

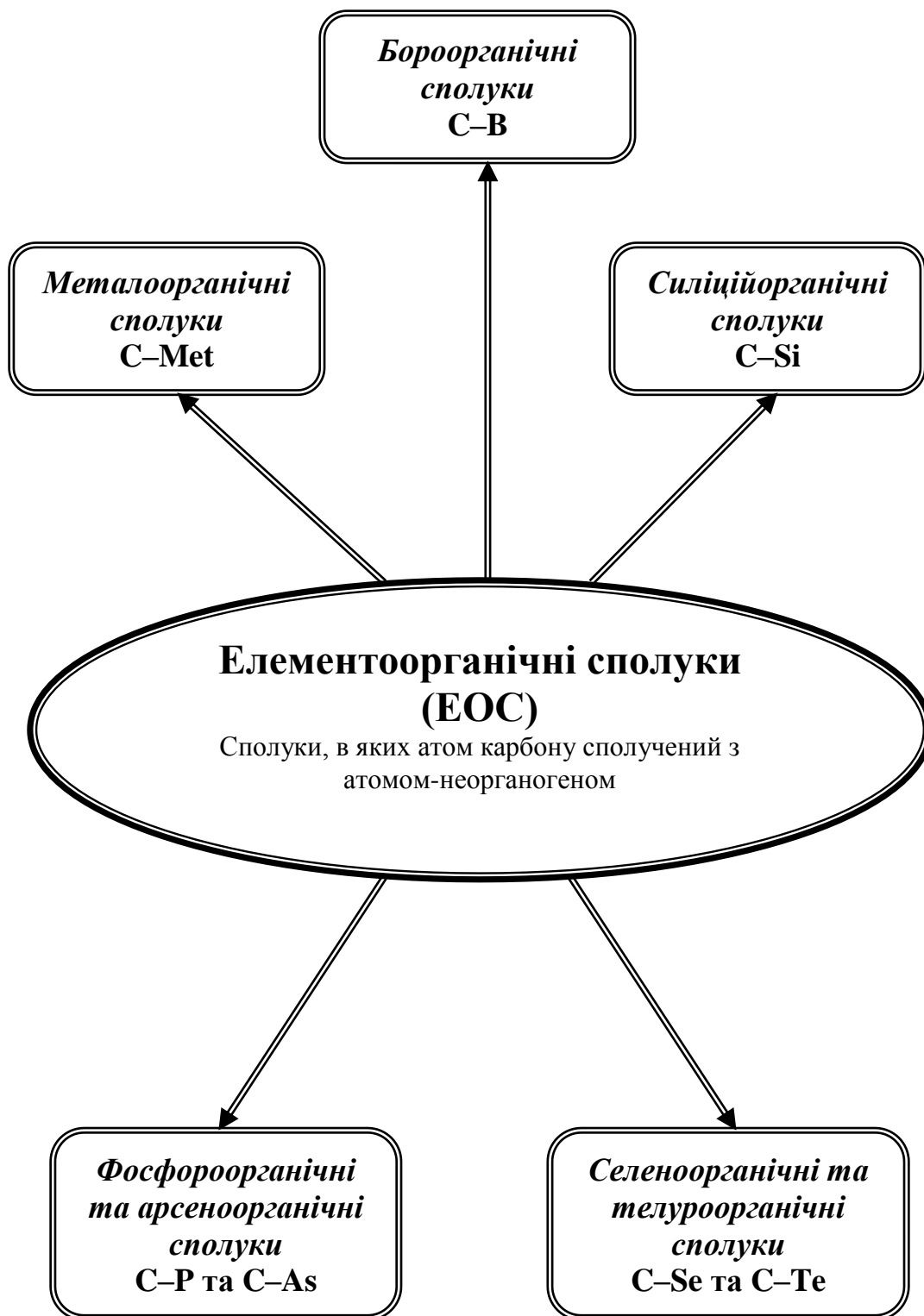


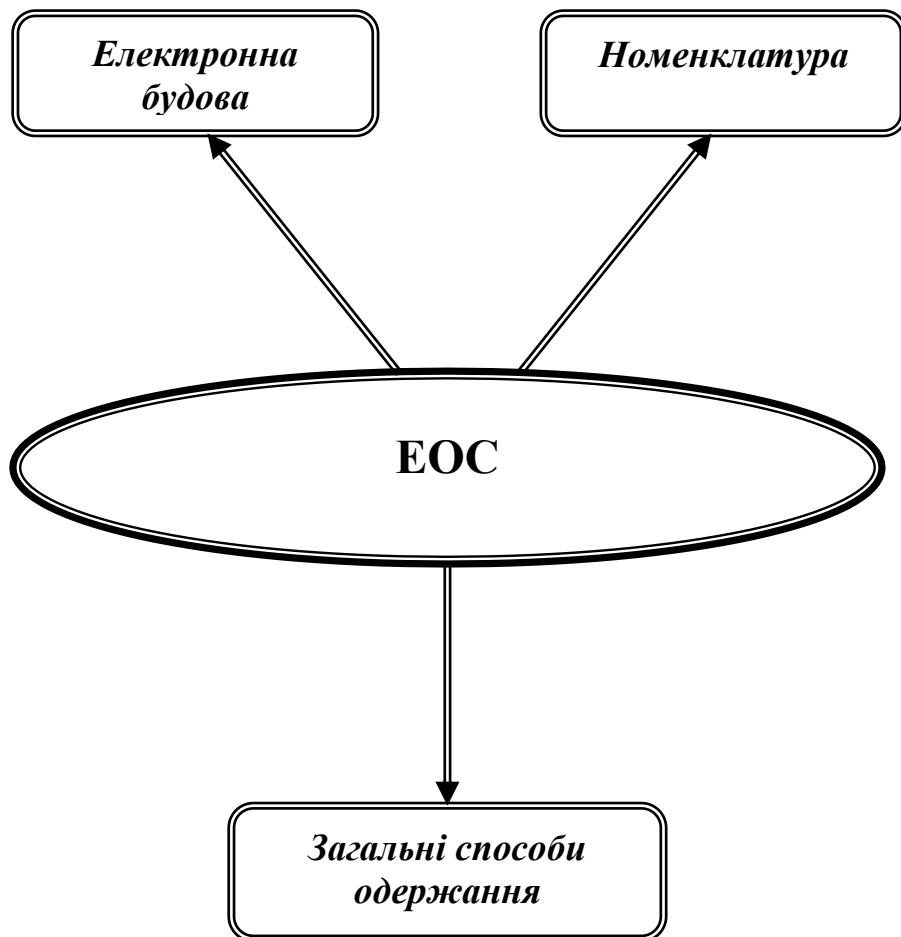












Електронна будова ЕОС

Похідні неперехідних елементів (s-, p-елементи)

Похідні перехідних елементів (d-, f-елементи)

s- та p-Елементи утворюють хімічний зв'язок за допомогою зовнішніх s- або p-орбіталей.
Виникають міцні σ -зв'язки С–Е різного ступеня йонності

d- та f-Елементи утворюють σ -зв'язок С–Е за допомогою зовнішніх d- або f-електронів, або відповідних вільних орбіталей, а також за допомогою своїх s- та p-електронів

Усі неорганогени проявляють меншу електронегативність, ніж атом карбону. Тому зв'язок С–Е поляризований:

$$\overset{\delta^-}{\text{C}} \leftarrow \overset{\delta^+}{\text{E}}$$

Ступінь поляризації залежить від різниці значень електронегативності відповідних атомів



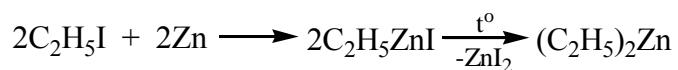
Загальні методи одержання ЕОС

Алкилування металів галогеноалканами

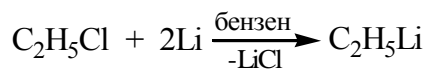
Вихідна речовина: алкіл- та алкенілгалогеніди.

Реагент: Zn.

Умови: нагрівання.



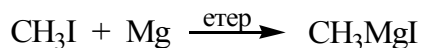
Реагент: Li.



Одержання реактивів Гріньяра

Реагент: Mg.

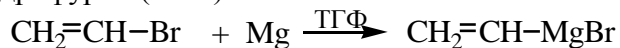
Умови: етер (абс.).



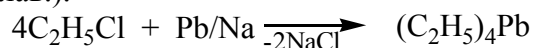
Одержання реактивів Нормана

Реагент: Mg.

Умови: тетрагідрофуран (ТГФ).



Реагент: Pb/Na (сплав).



Фактори, що впливають на реакцію галогенопохідних вуглеводнів з металами

природа RHal

температура

розчинник

природа металу

Фактори, що впливають на реакцію галогенопохідних вуглеводнів з металами

Природа RHal

Природа галогену
 $R-I > R-Br > R-Cl > R-F$
Природа вуглеводневого залишку
бензильні, алільні > третинні > вторинні > первинні > ароматичні > вінільні

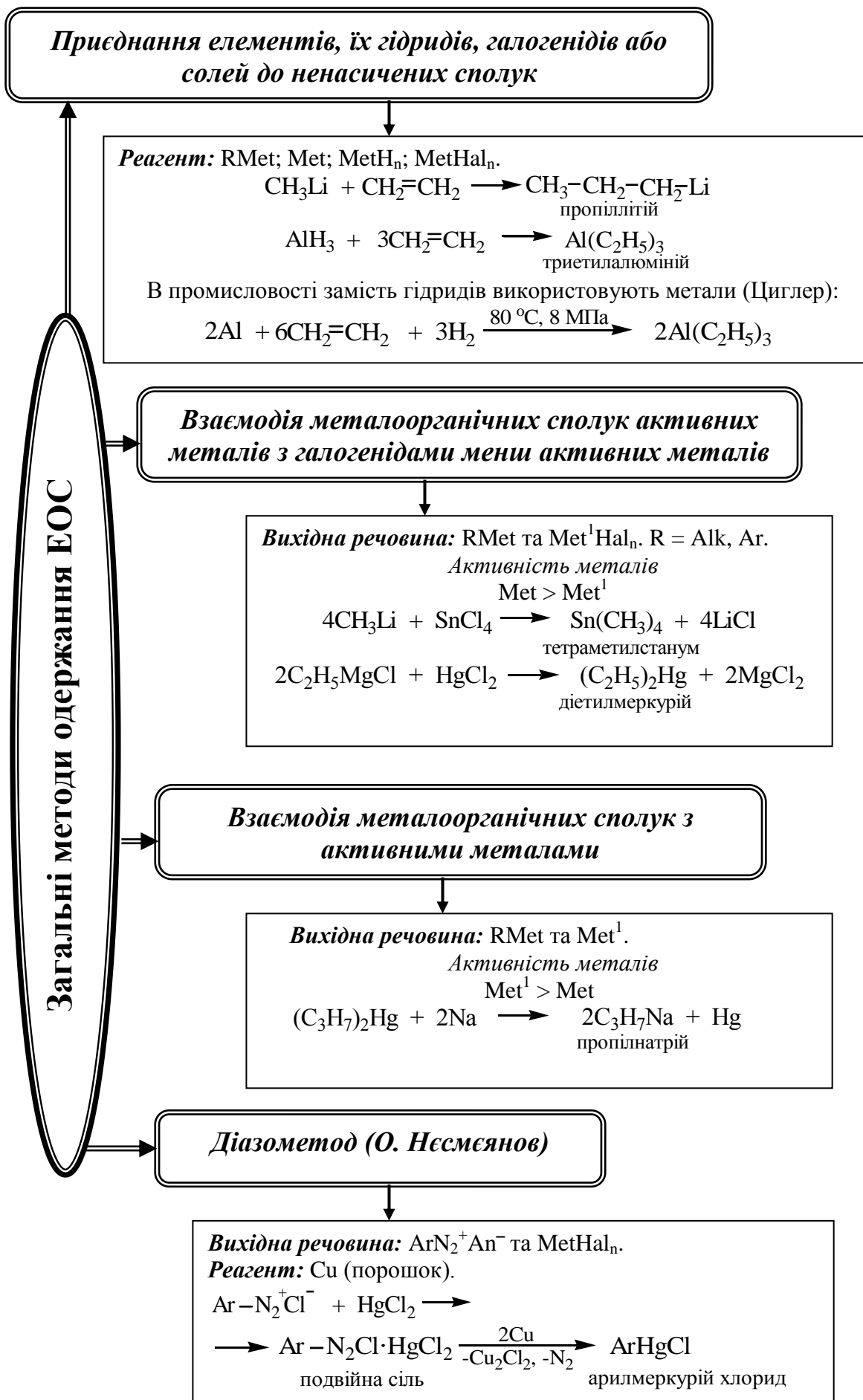
Природа металу

Для активних металів (Na, K) необхідно використання менш активних галогенідів та зниження температури.
Якщо метали безпосередньо не реагують з галогенопохідними, застосовують їх сплави з іншими металами

Температура

Розчинник

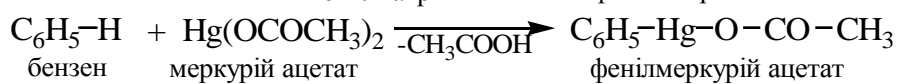
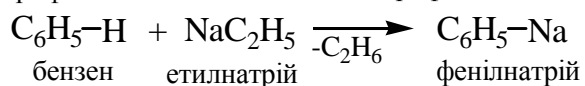
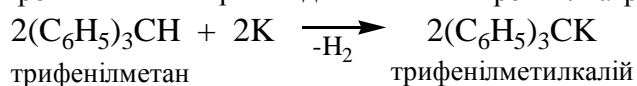
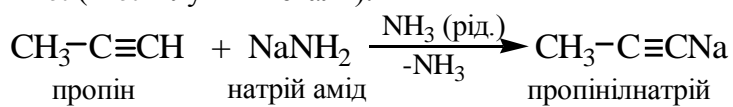
При одержанні реактивів Грін'єра етер повинен бути сухим.
У випадку одержання реактивів Нормана для малореакційноздатних вінілгалогенідів замість діетилового етеру використовують ТГФ

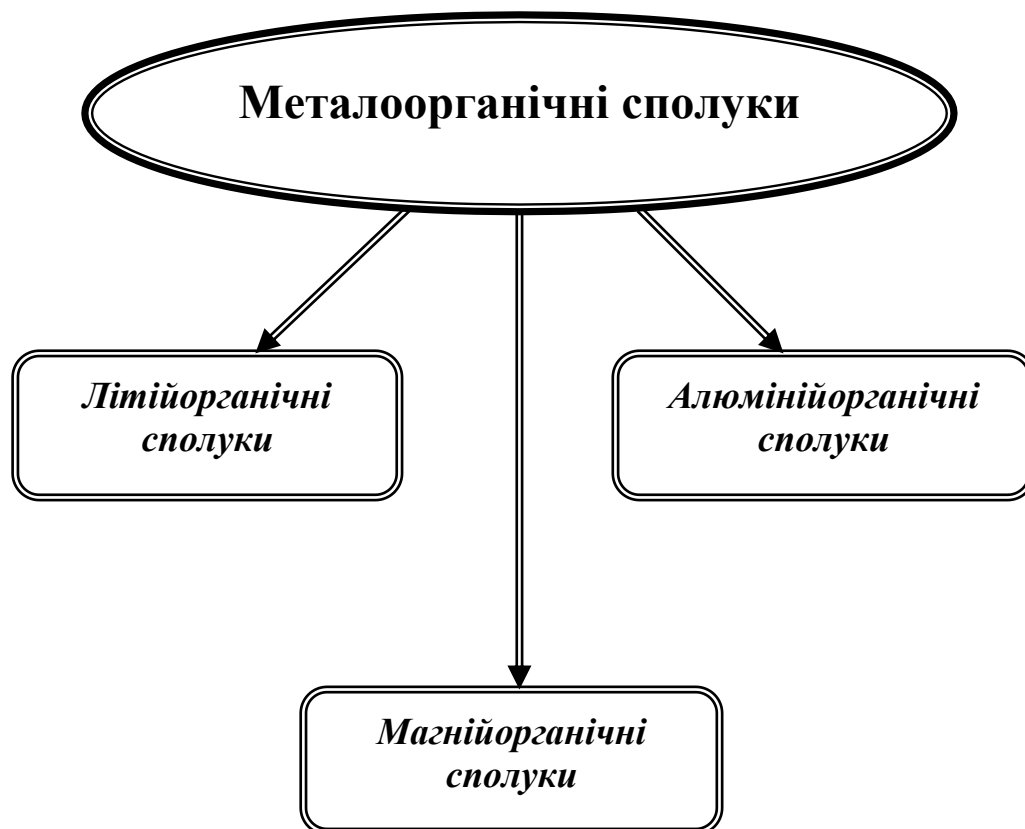


Загальні методи одержання ЕОС

Реакції металування

Вихідна речовина: органічні речовини – С–Н-кислоти та Met; MetNH₂; RMet (Met – лужні метали).



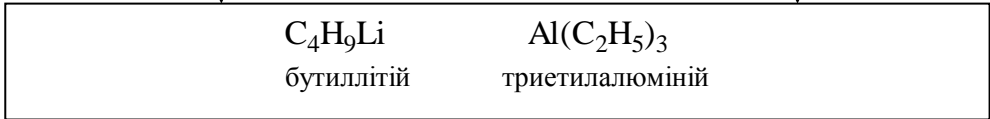


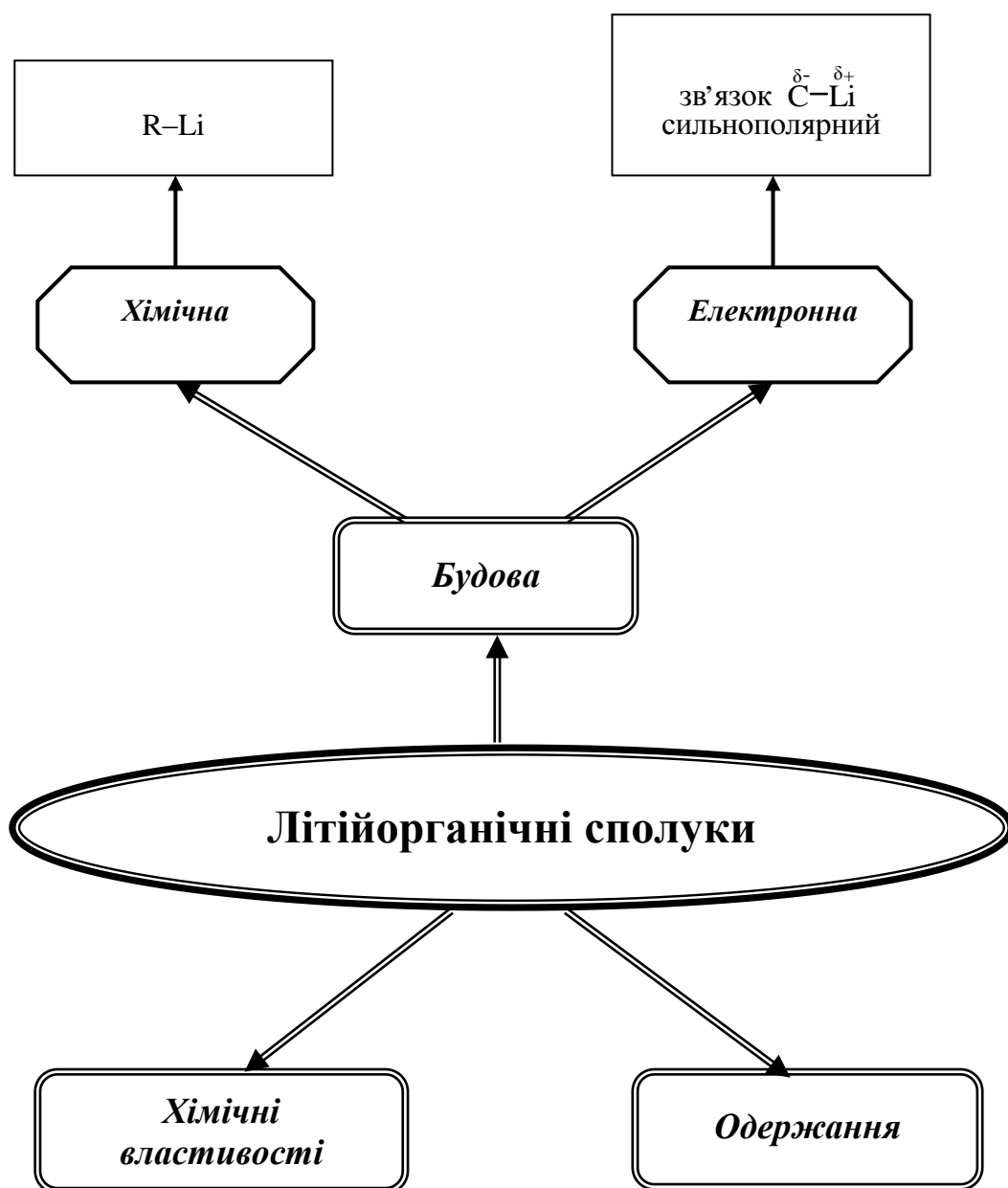
Металоорганічні сполуки

Номенклатура металоорганічних сполук



назва вуглеводневого залишку





Літійорганічні сполуки звичайно у чистому вигляді не одержують, і не використовують, так як вони дуже енергійно реагують з O₂, CO₂, H₂O й може відбутися спалах.

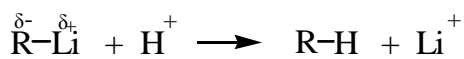
Їх одержують у розчинах та у розчинах використовують для подальших реакцій

Хімічні властивості літійорганічних сполук

Приєднання до ненасичених вуглеводнів

Взаємодія з кислотами

Реагент: HAn.

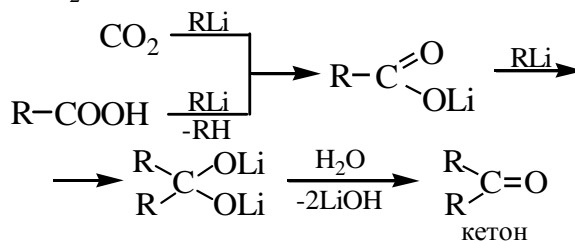


Реакція відбувається за механізмом S_N2

Взаємодія з CO₂ або з карбоновими кислотами

Вихідна речовина: RLi.

Реагент: CO₂ або RCOOH.

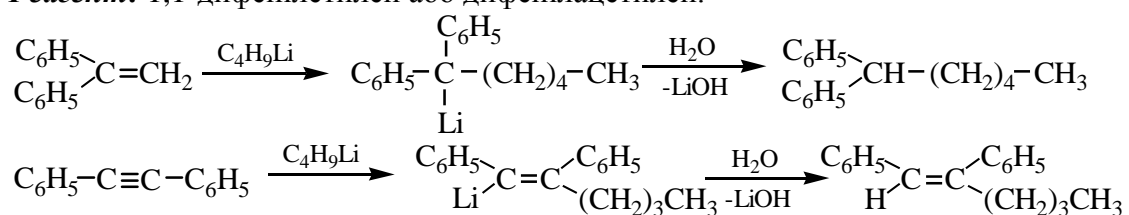


Хімічні властивості літійорганічних сполук

Приєднання до ненасичених вуглеводнів

Вихідна речовина: бутиллітій.

Реагент: 1,1-дифенілетилен або дифенілацетилен.



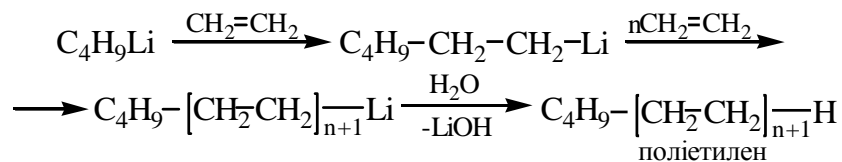
Вихідна речовина: вторинні та третинні літійорганічні сполуки.

Реагент: C_2H_4 .

Умови: м'які умови.

Вихідна речовина: первинні літійорганічні сполуки.

Умови: тиск ($0,65 \cdot 10^8$ Па або $1 \cdot 6 \cdot 10^7$ Па), кат (1,2-біс(N,N-диметиламіно)етан).



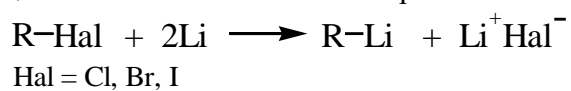
Одержання літійорганічних сполук

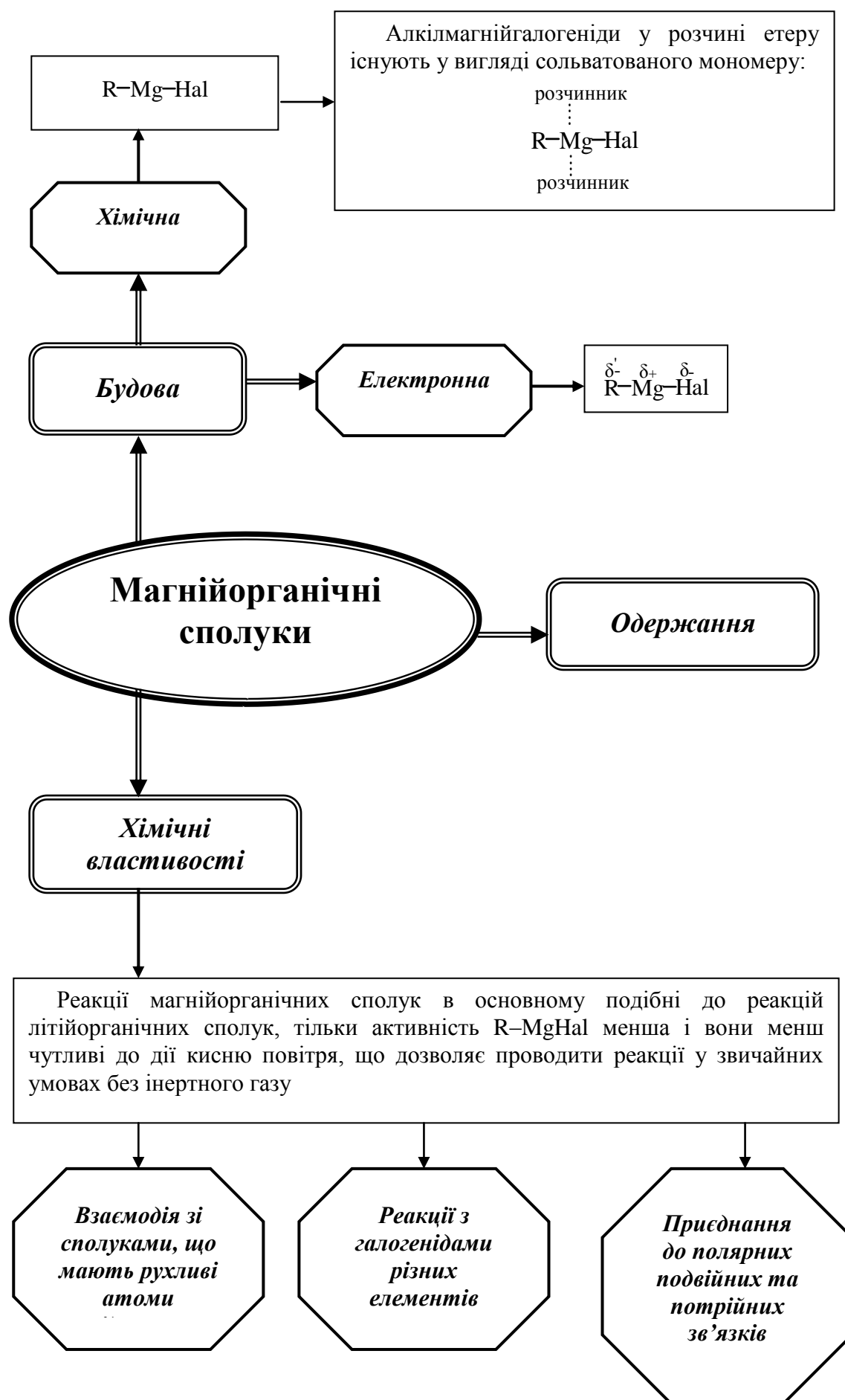
*Взаємодія з
алкілгалогенідами*

Вихідна речовина: Li.

Реагент: RHal (Hal = Cl, Br, I).

Умови: розчинники, які взаємодіють з йонами металу (сольватують органічну сполуку): ТГФ, діетиловий етер; інертна атмосфера (N₂ або Ar), щоб запобігти реакціям окиснення киснем повітря.

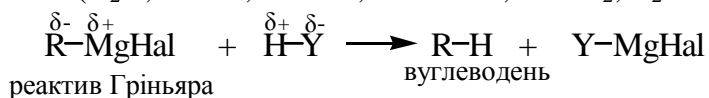




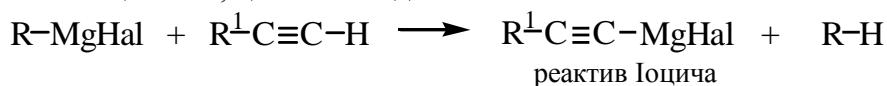
Хімічні властивості магнійорганічних сполук

Взаємодія зі сполуками, що мають рухливий атом гідрогену

Реагент: H-Y (H₂O; R-OH; Ar-OH; R-COOH; R-NH₂; R₂-NH; енол).

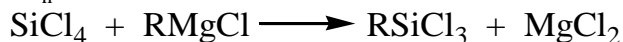


Реагент: ацетилен; циклопентадієн.



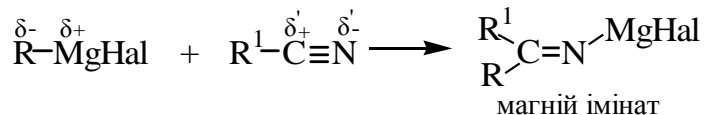
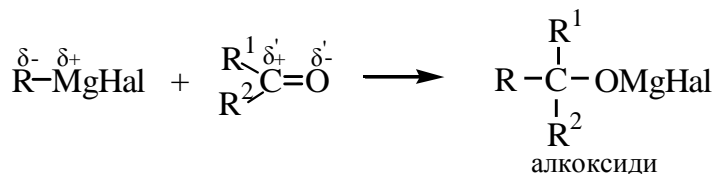
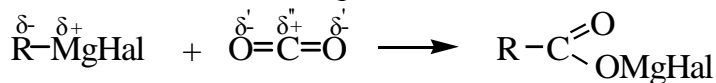
Реакції з галогенідами різних елементів

Реагент: EHal_n.

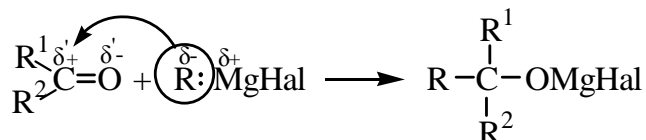


Присєднання до полярних подвійних та потрійних зв'язків

Реагент: CO₂; альдегіди; кетони; нітрили.



Органічний залишок є потужним нуклеофілом і атакує атом карбону карбонільної групи:

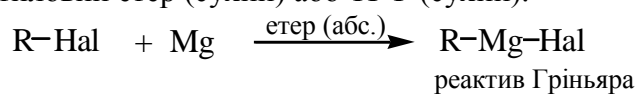


Одержання магнійорганічних сполук

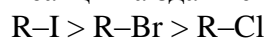
Реакція Грін'єра

Вихідна речовини: R-Hal та Mg.

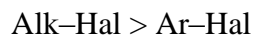
Умови: діетиловий етер (сухий) або ТГФ (сухий).

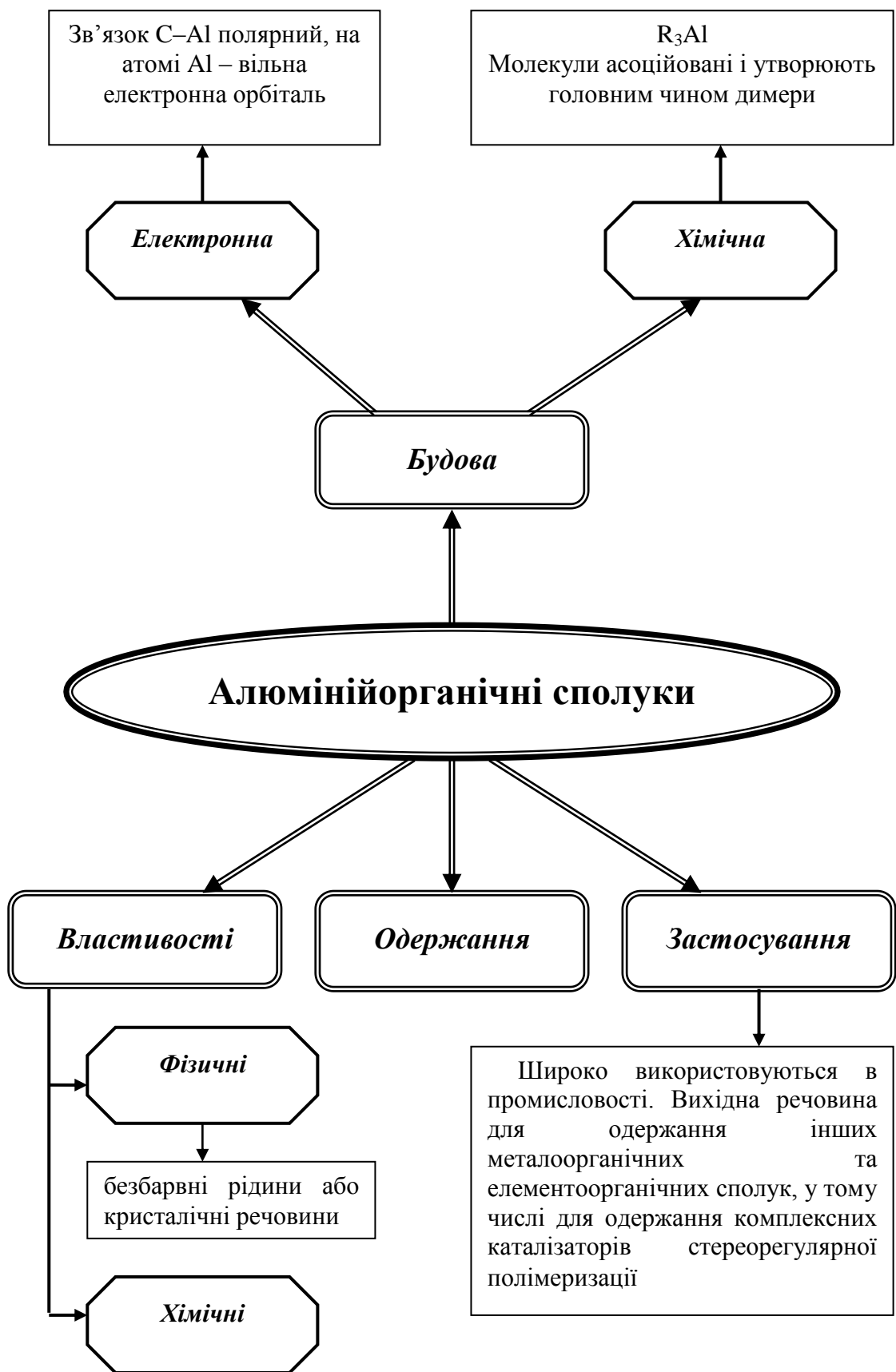


Реакційна здатність R-Hal:



R = алкільний (первинний, вторинний, третинний), алільний, бензильний, арильний.







Реагент: O₂ та H₂O.

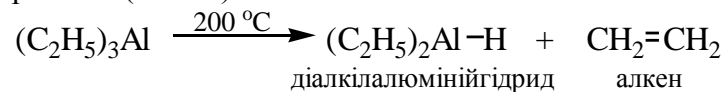
Реакція відбувається дуже інтенсивно з вибухом.
Алюмінійорганічні сполуки – піроформні

Взаємодія з киснем та вологою повітря

**Хімічні властивості
алюмінійорганічних
сполук**

Реакції термічного розкладу

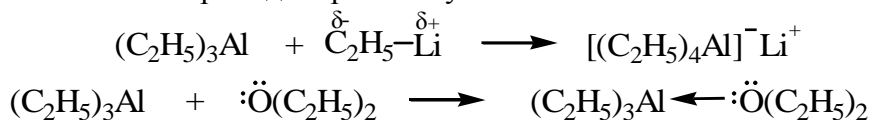
Умови: нагрівання (200 °C).



Умови: нагрівання (>300 °C).

Усі алюмінійорганічні сполуки розкладаються повністю з утворенням чистого Al (виключення – (C₂H₅)₃Al)

Реагент: електронодонорні сполуки.



Взаємодія з електронодонорними сполуками

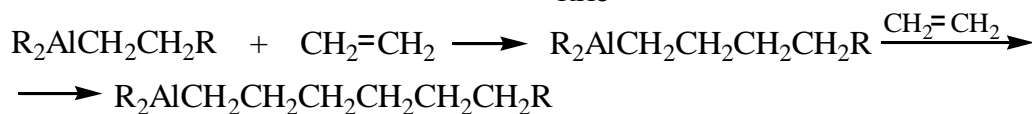
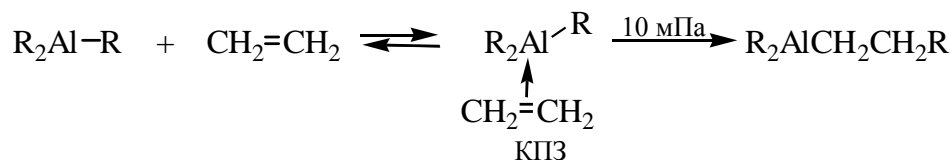
Хімічні властивості алюмінійорганічних сполук

Взаємодія з алкенами та алкінами

Реагент: алкени.

Умови: тиск.

Під тиском алкени приєднуються, як би проникаючи між атомом карбону та атомом алюмінію:



При збільшенні довжини ланцюга сполука стає термічно нестійкою і відщеплюється алкен.



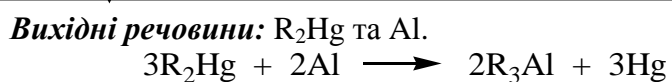
Можна одержати димери та олігомери алкенів.

Реагент: алкіни.

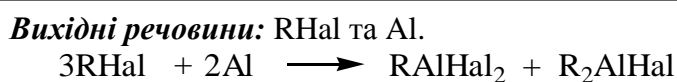
Алкіни в певних умовах утворюють полімери зі спряженими подвійними зв'язками

Одержання алюмінійорганічних сполук

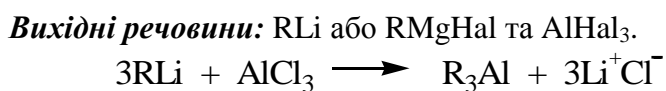
Взаємодія з меркурійорганічними сполуками



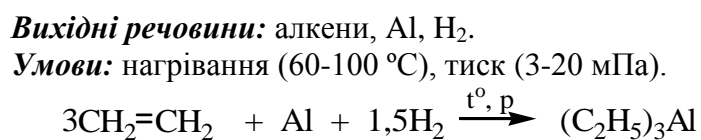
Взаємодія з галогеноалканами



Взаємодія з літій- та магнійорганічними сполуками

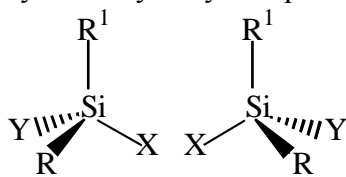


Реакція Циглера





Атом Si – sp^3 -гібридизація.
Молекули можуть бути хіральними:

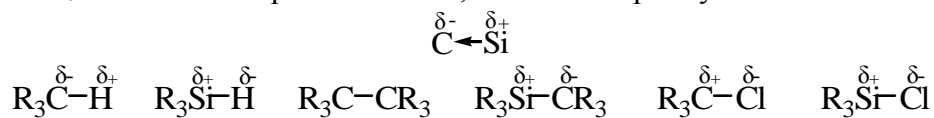


Сtereохімічна

**Будова силіційорганічних
сполук**

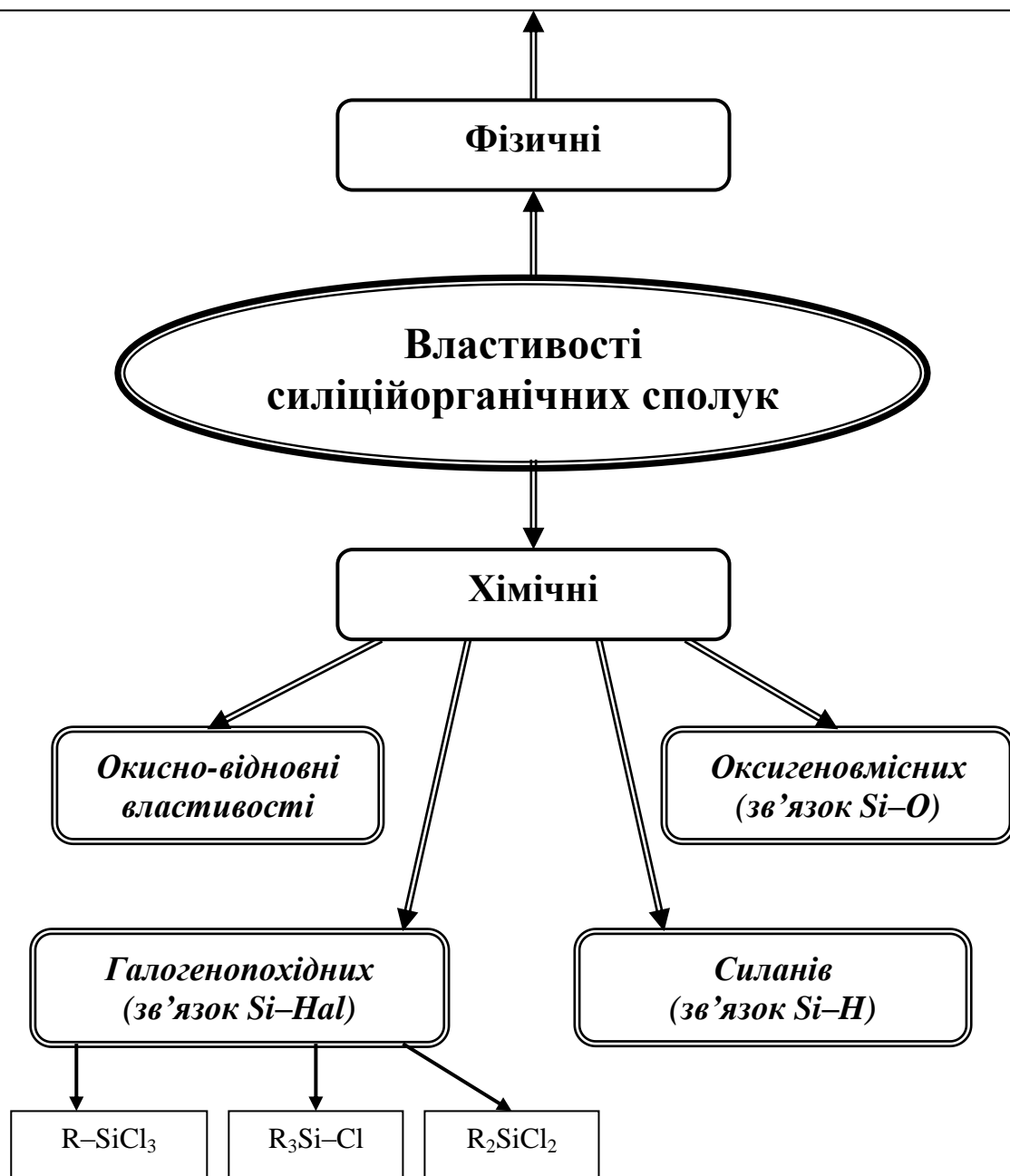
Електронна

Полярність зв'язків силіційорганічних сполук відрізняється від полярності зв'язків аналогічних похідних карбону, так як атом силіцію менш електронегативний, ніж атом карбону:

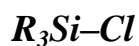


Силіційорганічні сполуки в основному безбарвні рідини. Вони звичайно не мають запаху, крім сполук зі зв'язком Si-Cl. Хлоропохідні на повітрі “димлять” і мають гострий запах.

Силіційорганічні сполуки звичайно у воді нерозчинні, вони гідрофобні

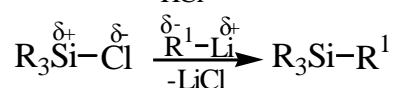
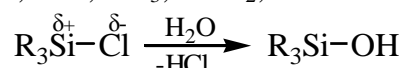


Хімічні властивості силіційорганічних сполук



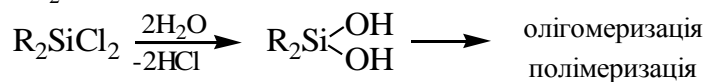
Зв'язок Si-Cl сильно полярний. Легко відбуваються реакції нуклеофільного заміщення.

Реагент: H_2O ; ROH ; RO^- ; NH_3 ; RNH_2 ; $RMet$.



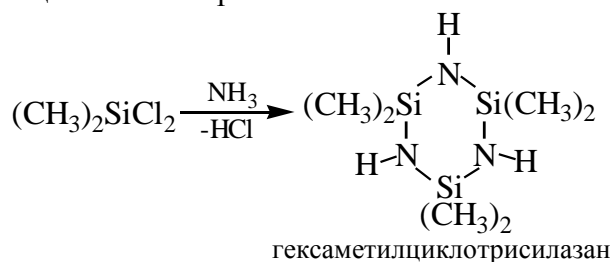
Реакції нуклеофільного заміщення, а потім олігомеризації та полімеризації.

Реагент: H_2O .



Реагент: NH_3 .

Продукти: циклоолігомери – силазани:



Реакції нуклеофільного заміщення.

Реагент: H_2O .

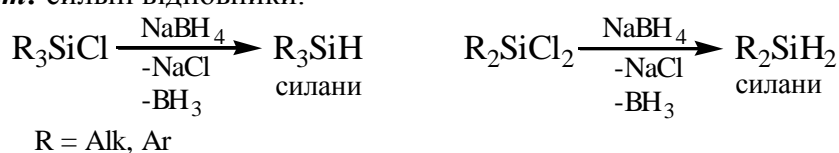


Хімічні властивості силіційорганічних сполук

Окисно-відновні властивості

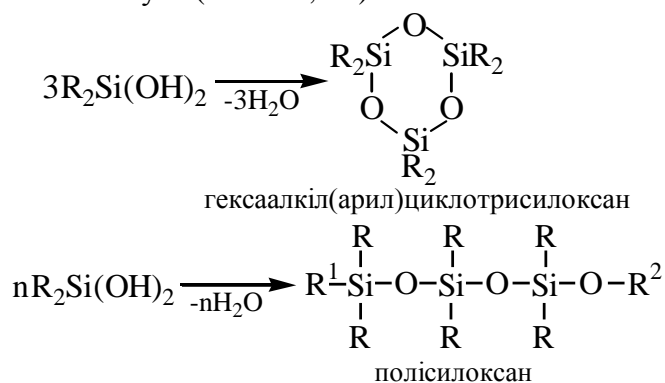
Реакції відновлення

Реагент: сильні відновники.



Оксигеновмісні сполуки

Силандіоли – реакційноздатні сполуки. Утворюють циклолігмери та лінійні полімери. Швидкість реакції залежить від природи вуглеводневого залишку R (R = Alk, Ar).

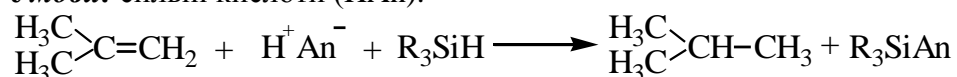


Силани

Силани R_3SiH та R_2SiH_2 – в особливих умовах – донори H^- -іонів.

Реагент: розгалужені алкени; карбонільні сполуки.

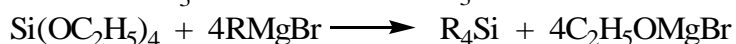
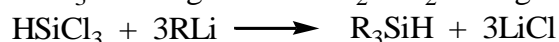
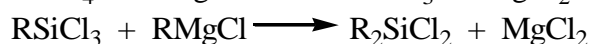
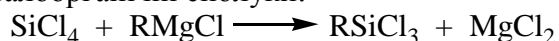
Умови: сильні кислоти (HAn).



Одержання силіційорганічних сполук

Металоорганічний синтез

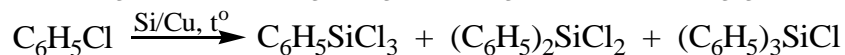
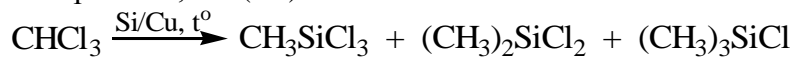
Вихідна речовина: галогенопохідні силіцію або естери силікатної кислоти та металоорганічні сполуки:



Взаємодія Si з галогенопохідними вуглеводнів

Вихідна речовина: Si та RHal.

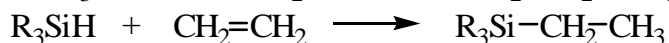
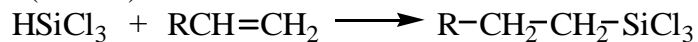
Умови: нагрівання, kat (Cu).

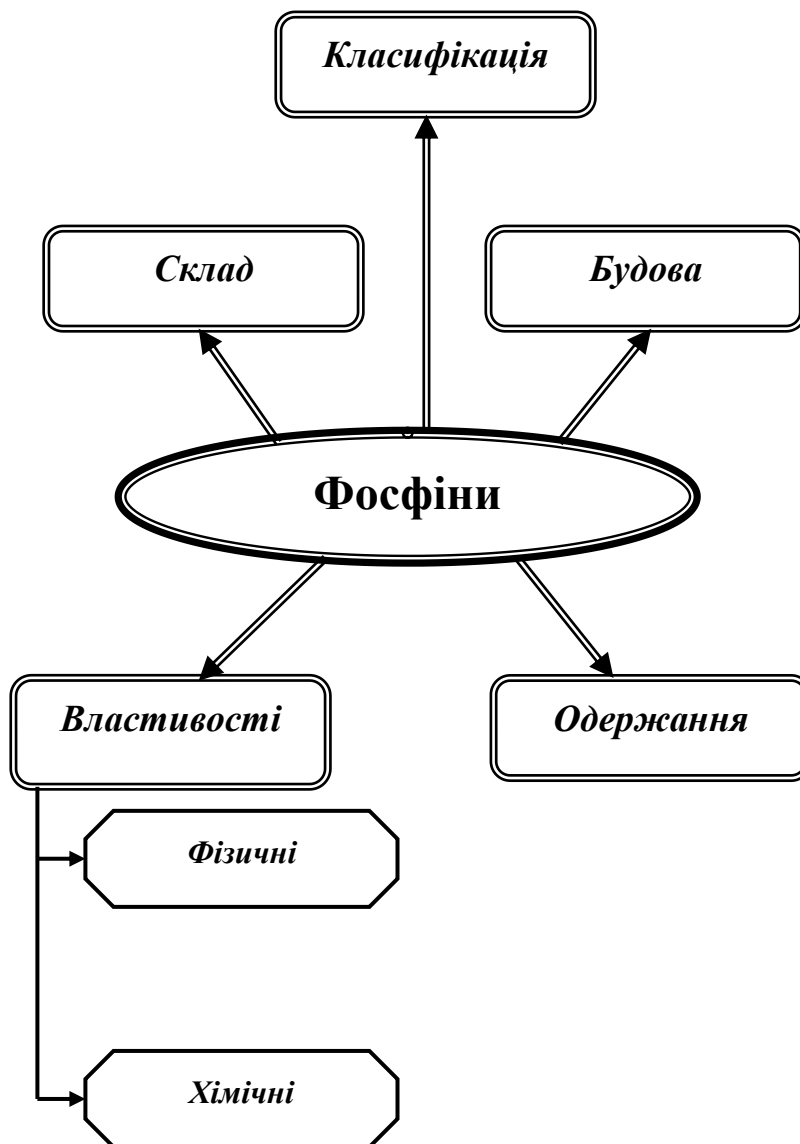


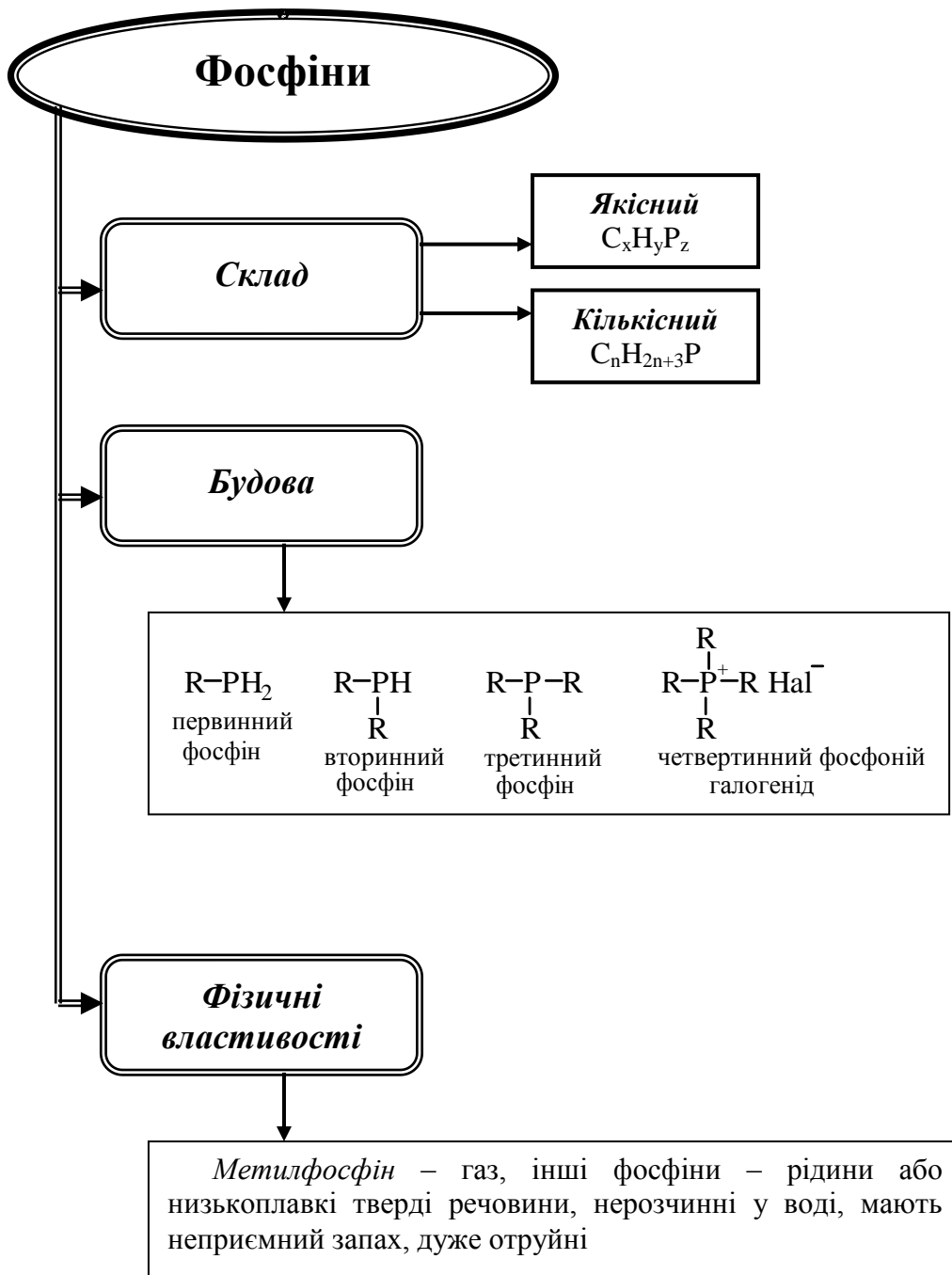
Гідросилування

Вихідна речовина: галогеносилани або алкілсилани та алкени.

Умови: kat (солі Pt).







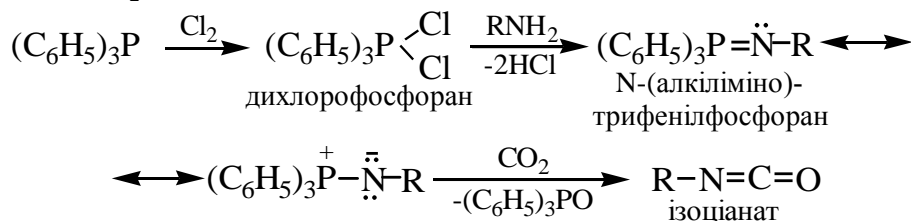


Хімічні властивості фосфінів

Утворення дихлорофосфоранів

Вихідна речовина: третинні фосфіни.

Реагент: Cl₂.

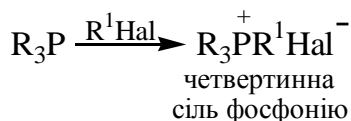


Утворення та деякі властивості четвертинних солей фосфонію

Одержання

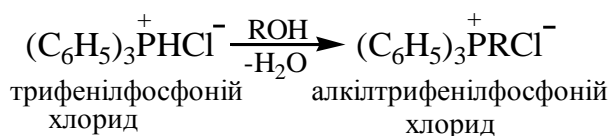
Вихідна речовина: R₃P.

Реагент: R¹Hal.



Вихідна речовина: (C₆H₅)₃P⁺HHal⁻.

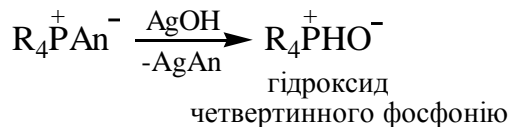
Реагент: ROH.



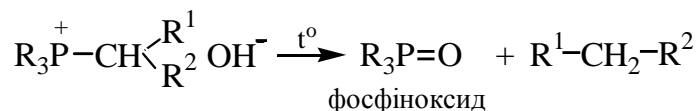
Властивості

Утворення гідроксидів четвертинного фосфонію

Реагент: AgOH (Ag₂O · H₂O).



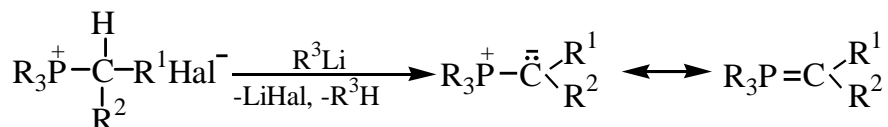
Умови: нагрівання.



Утворення алкаліденфосфоранів

Реагент: Сильна основа (бутиллітій, феніллітій, натрій амід та ін.).

Умови: наявність α-метиленової компоненти –C–H.

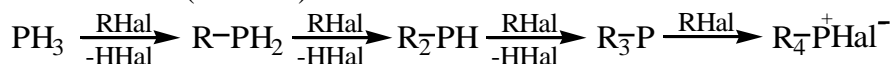


Одержання фосфінів

Алкілування фосфіну або фосфоній йодиду

Вихідна речовина: PH_3 .

Реагент: RHal ($\text{R} = \text{Alk}$).

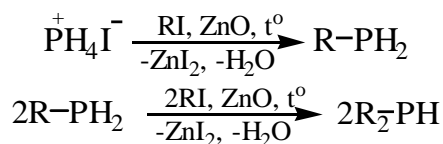


Основний продукт R_3P та $\text{R}_4\text{P}^+\text{Hal}^-$.

Первинні та вторинні фосфіни

Реагент: RI ($\text{R} = \text{Alk}$), ZnO .

Умови: нагрівання.

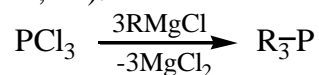


Взаємодія PCl_3 з реактивом Грін'єра

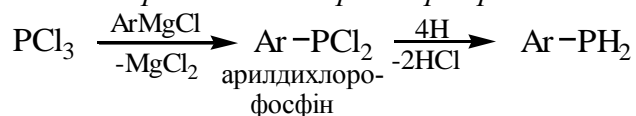
Третинні фосфіни

Вихідна речовина: PCl_3 .

Реагент: RMgCl ($\text{R} = \text{Alk, Ar}$).



Первинні та вторинні фосфіни

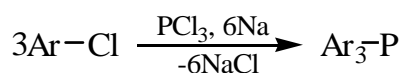


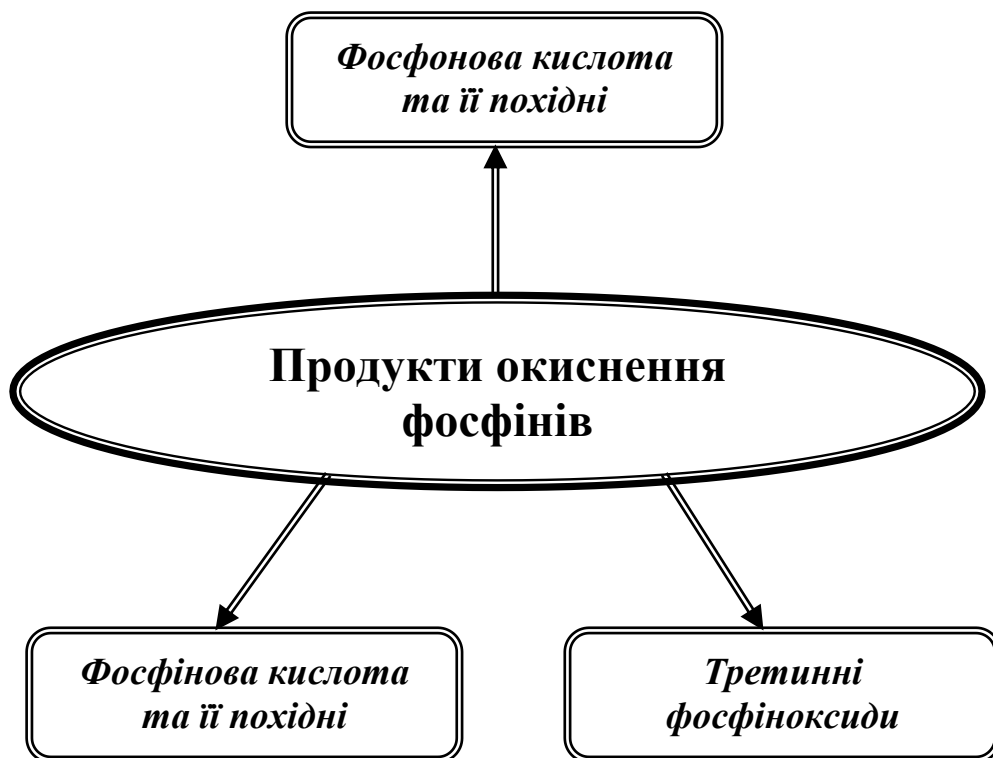
Взаємодія арилгалогенідів з PCl_3

Модифікована реакція Вюрца-Фіттіга

Вихідна речовина: Ar-Cl .

Реагент: PCl_3 , Na .

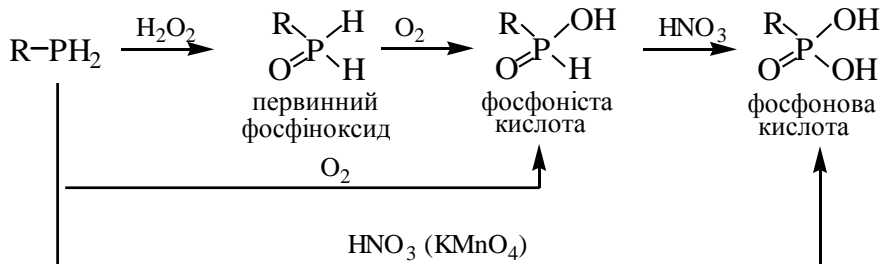




Фосфонова кислота та її похідні

Вихідна речовина: первинні фосфіни (R-PH₂).

Реагент: 1. H₂O₂. 2. O₂. 3. Сильні окисники (HNO₃, KMnO₄).

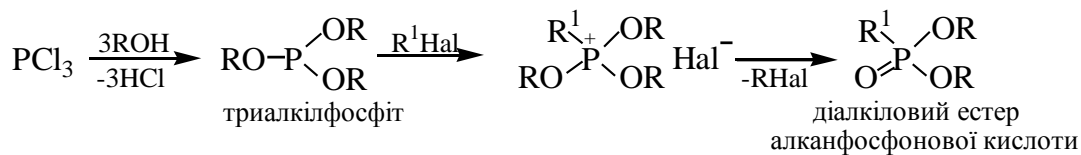


Естери фосфонової кислоти

Перегрупування Арбузова-Міхаеля

Вихідна речовина: триалкілфосфіт.

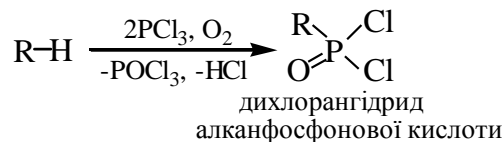
Реагент: R¹Hal.



Дихлороангідриди фосфонової кислоти

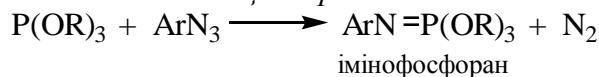
Вихідна речовина: алкан (R-H).

Реагент: PCl₃, O₂.

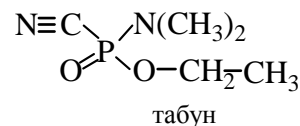
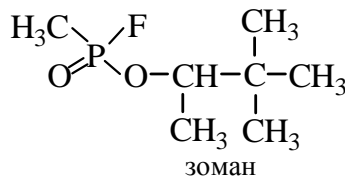
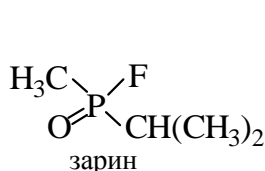


Фосфазосполуки

Реакція Кірсанова



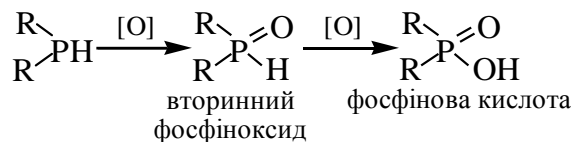
До похідних фосфонових кислот належать нервово-паралітичні отрути:



Фосфінова кислота та її похідні

Вихідна речовина: вторинні фосфіни (R_2PH).

Реагент: окисник.

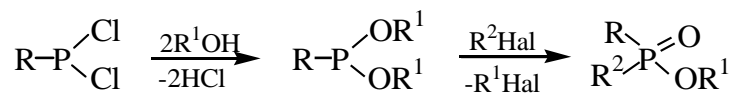


Естери фосфінової кислоти

Перегрупування Арбузова-Міхаеля

Вихідна речовина: алкілдіхлорофосфін.

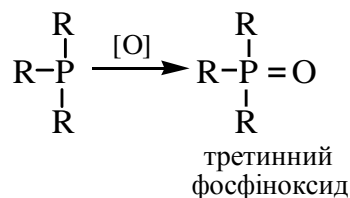
Реагент: спирт (R^1OH), алкілгалогенід (R^2Hal).



Третинні фосфіноксиди

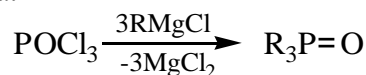
Вихідна речовина: третинні фосфіни (R_3P).

Реагент: окисник.

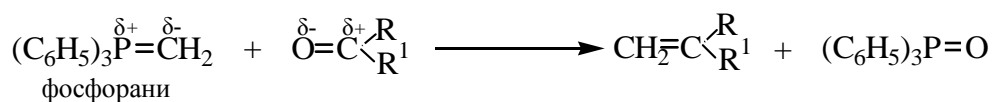


Вихідна речовина: галогеноксида фосфору ($POHal_3$).

Реагент: реактив Грін'єра.

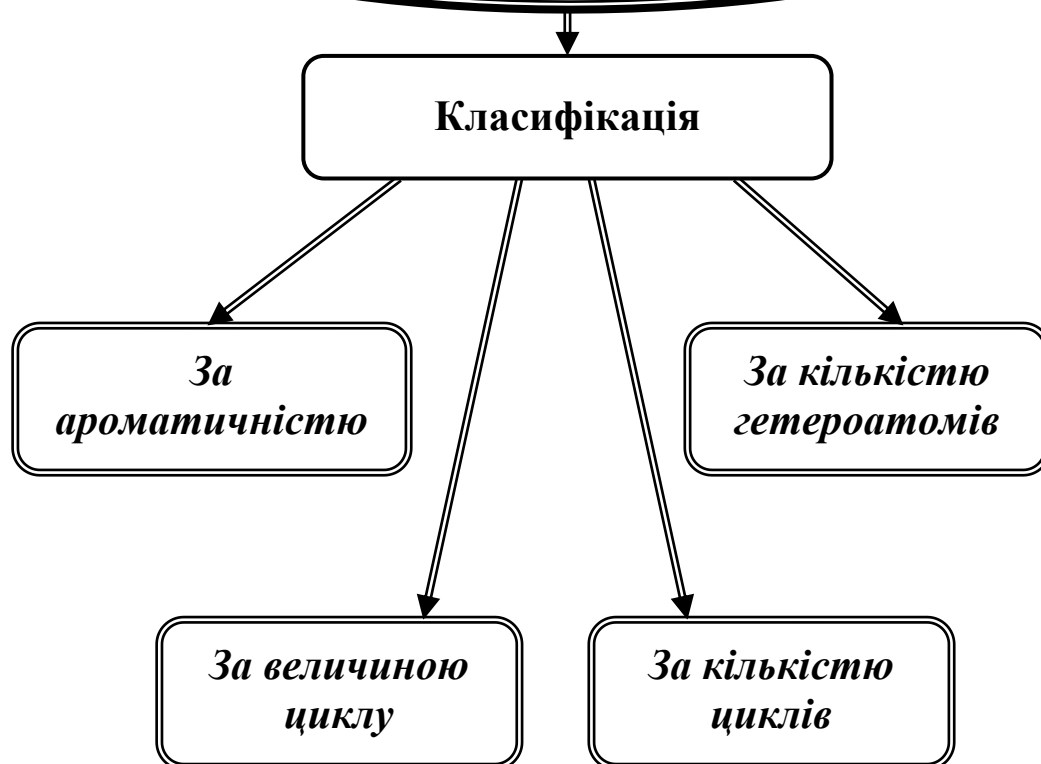


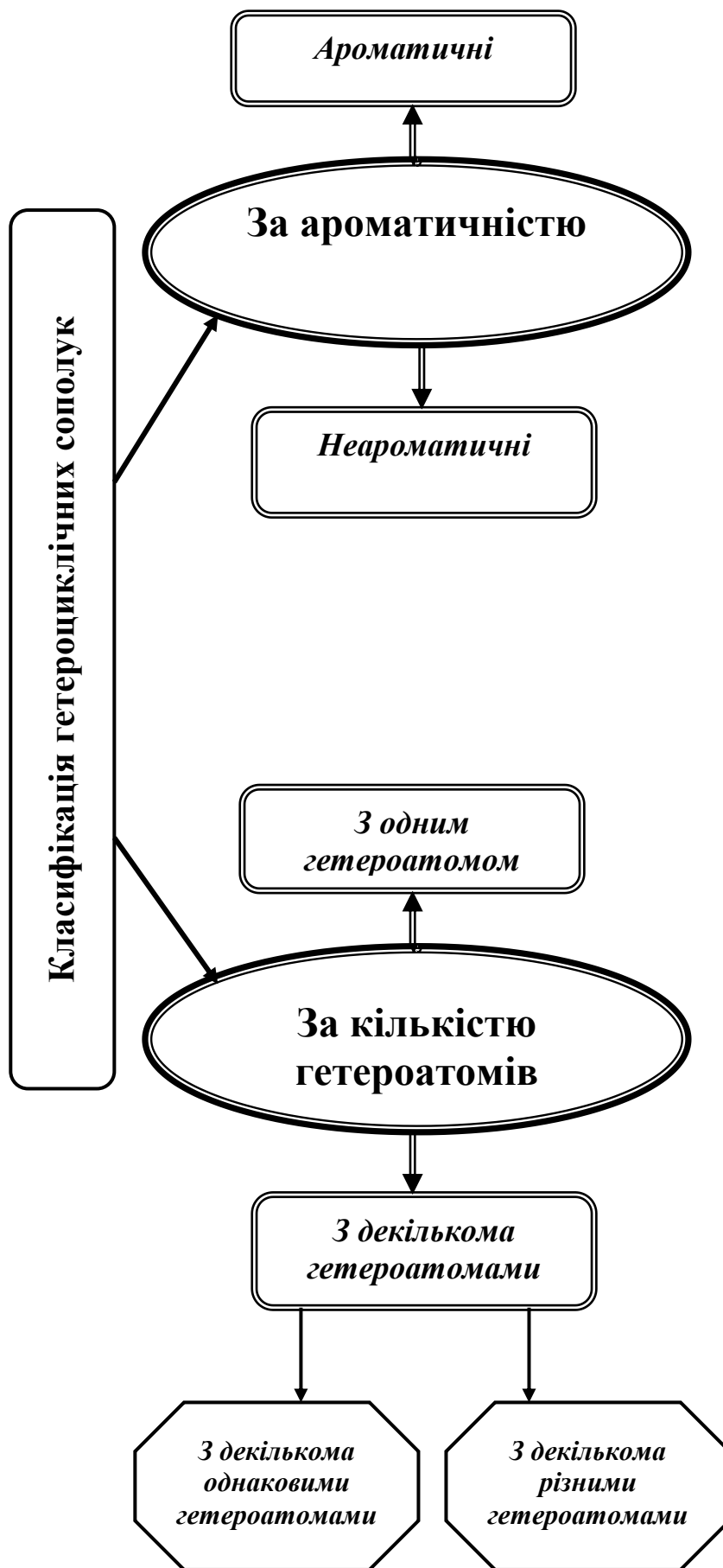
Реакція Віттіга

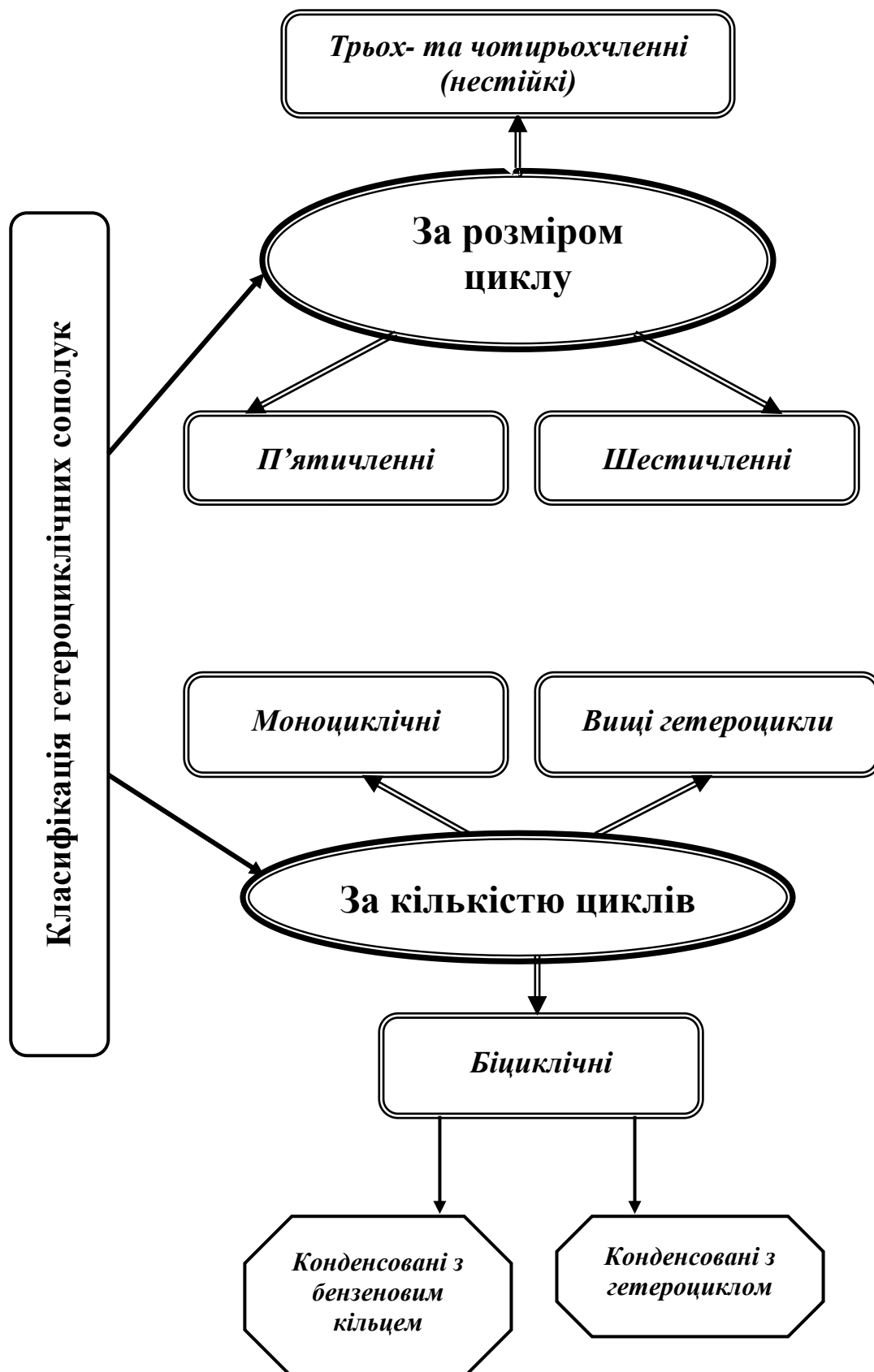


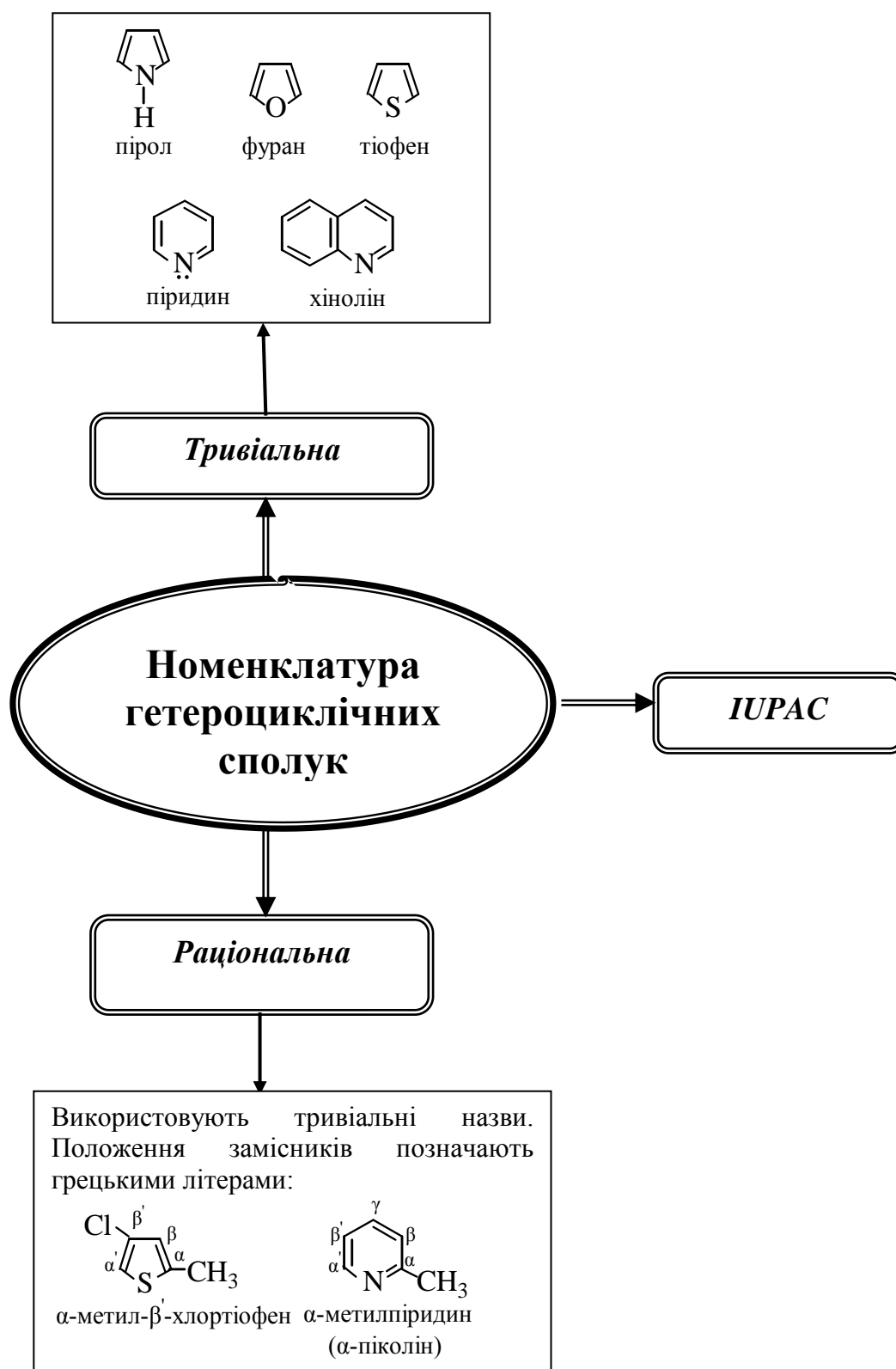
Гетероциклічні сполуки –

сполуки, що містять цикли, в яких один або більше атомів карбону заміщені на атоми інших елементів: найбільш поширені атоми нітрогену, кисню, сульфуру, а також фосфору, селену, телуру та ін.

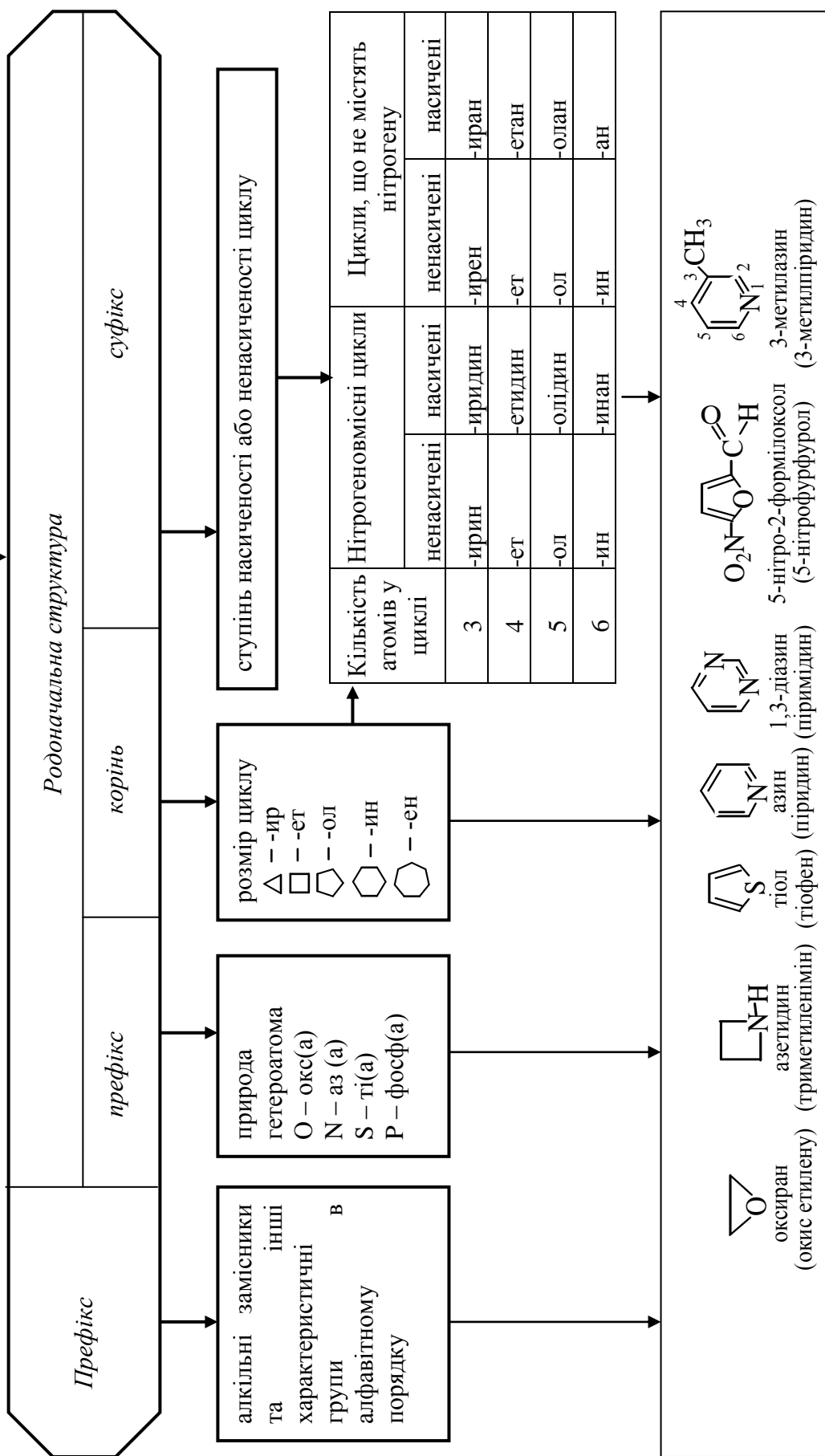












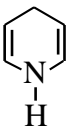

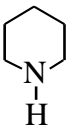
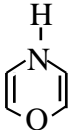
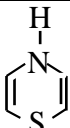

Номенклатура IUPAC гетероциклічних сполук



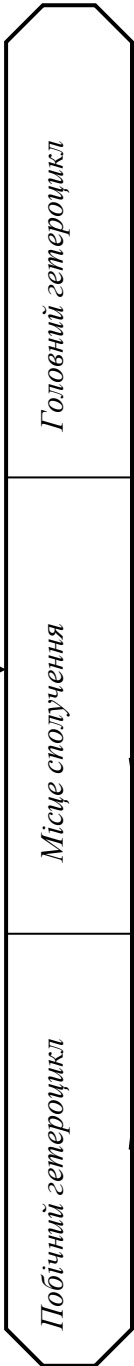
Назви гетероциклічних сполук

Структурна формула	Систематична назва	Традиційна назва	Структурна формула	Систематична назва	Традиційна назва
	оксиран	окис етилену		азол	пірол
	азиридин	етиленамін		оксол	фуран
	тііран	етилен-сульфід		тіол	тіофен
	1-азирин			2,3-дигідрогеназол	2,3-дигідропірол 2,3-піролін
	азетидин	триметилен-імін		2,5-дигідрогеназол	2,5-дигідропірол 2,5-піролін
	оксетан	триметилен-оксид		азолідин	тетрагідропірол піролідин
	тіетан	триметилен-сульфід		оксалан	тетрагідрофуран
	1-азетин			1,2-діазол	піразол
	діазиридин			1,3-діазол	імідазол
	діазетидин			1,3-оксазол	
				1,2-тіазол	

Назви гетероциклічних сполук

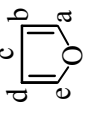
Структурна формула	Систематична назва	Традиційна назва	Структурна формула	Систематична назва	Традиційна назва
	азин	піридин		<i>o</i> -діазин 1,2-діазин	піридазин
	оксин	4Н-піран		<i>m</i> -діазин 1,3-діазин	піримідин
	1,4-гідрогеназин	1,4-дигідро-піридин		<i>p</i> -діазин 1,4-діазин	піразин
	азинан	піперидин		оксазин	
				тіазин	
				1,4-діоксан	діоксан

Номенклатура IUPAC конденсованих гетероциклічних сполук



Визначення атомів, що безпосередньо приймають участь у конденсації

В головному гетероциклі зв'язки позначаються літерами латинського алфавіту, починаючи з гетероатома під номером 1:



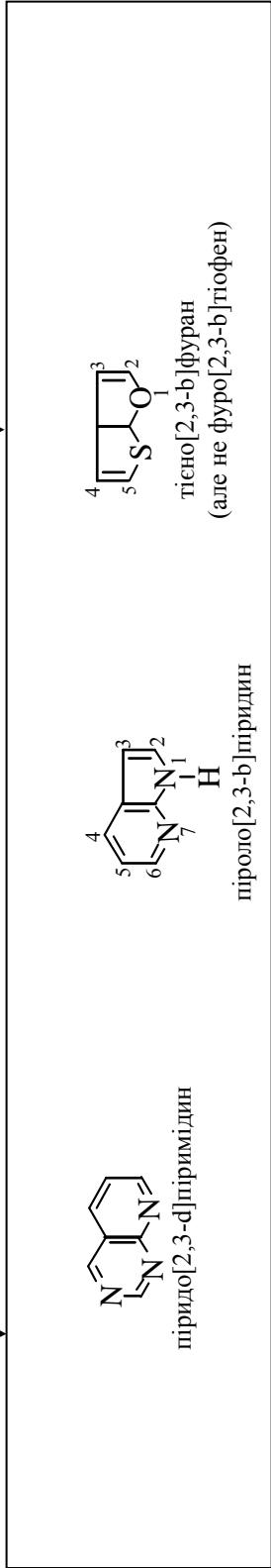
В побічному гетероциклі позначення зв'язку, що приймає участь у конденсації, відповідає нумерації атомів в ізольованому кільці, але з урахуванням найменших локантів

Старшинство гетероциклів

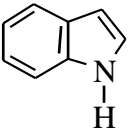
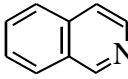
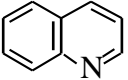
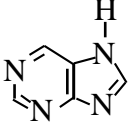
гетероцикли > гетероцикли з іншими > гетероцикли з іншими > бензенове
з нітрогеном гетероатомами більш гетероатомами менш > кільце
електронегативними електронегативними > кільце

великий гетероцикл > малий гетероцикл

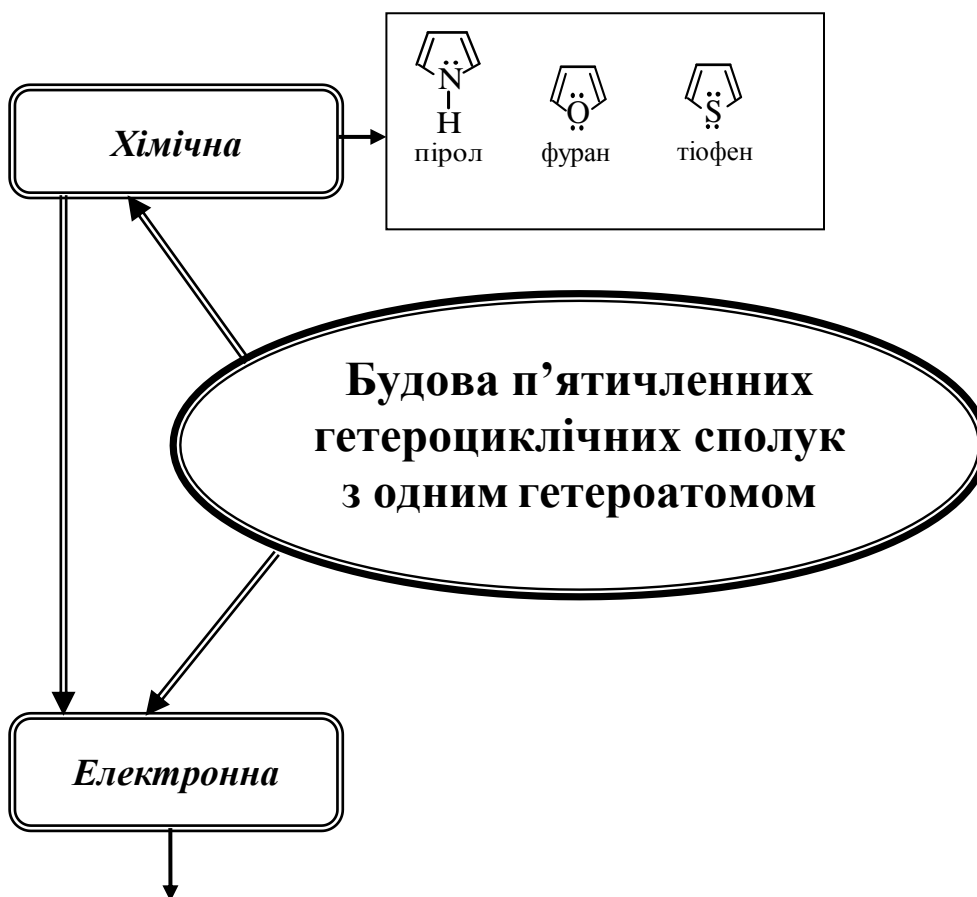
гетероцикл з декількома гетероатомами > гетероцикл з одним гетероатомом



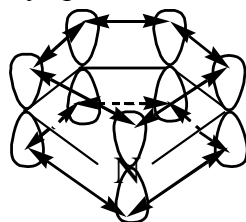
Назви гетероциклічних сполук з конденсованими ядрами

Структурна формула	Систематична назва	Традиційна назва	Структурна формула	Систематична назва	Традиційна назва
	бензено[2,3-b]пірол	індол		бензено[3,4-c]піридин	ізохінолін
	бензено[2,3-b]піридин	хінолін		імідазол[4,5-d]піримідин	пурин

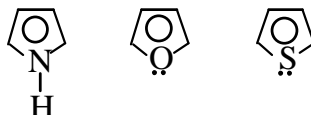




Кожний атом кільця піролу, як карбон так і нітроген, зв'язаний σ -зв'язком з трьома іншими атомами. Для утворення цих зв'язків атом використовує три sp^2 -гібридні орбіталі, які лежать в одній площині під кутом 120° . Кожний атом витрачає один електрон на утворення σ -зв'язку. У кожного атома карбону кільця залишається один електрон, а у атома нітрогену – два електрони. Ці електрони займають p -орбіталі. p -Орбіталі перекриваються над і під площиною молекули, утворюючи π -електронну хмару, що задовольняє правилу ароматичності:

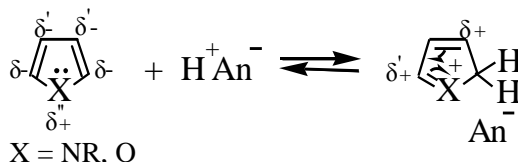


Структура фурану і тіофену аналогічна структурі піролу. Оксиген та сульфур містять неподілену електронну пару sp^2 -гібридної орбіталі. Атом оксигену та сульфуру подають два електрони в π -хмару. Таким чином, фуран і тіофен теж відносяться до ароматичних сполук:





Реагент: сильні кислоти (HAn).



Легкість протонування (в основному в α -положення, утворюється дієнова система): пірол > фуран > тіофен.

Акцепторні замісники (-C=O, -COOH, -NO₂) різко знижують здатність похідних піролу, фурану, тіофену приєднувати протон

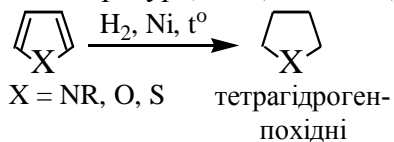
**Основні властивості
(ацидофобність)**

**Загальні хімічні
властивості п'ятичленних
гетероциклічних сполук з
одним гетероатомом**

Гідрювання

Реагент: H₂.

Умови: висока температура, kat (Ni, Pt, Pd).



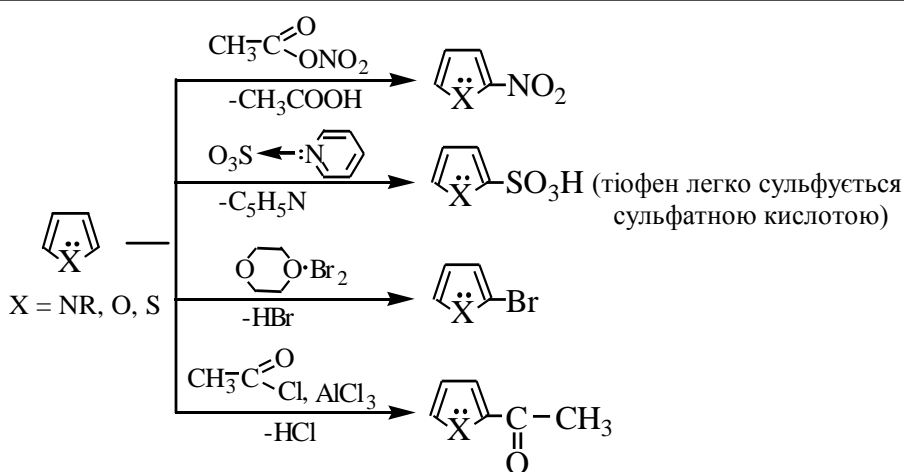
Тіофен гідрується важко

Загальні хімічні властивості п'ятичленних гетероциклічних сполук з одним гетероатомом

Взаємодія з електрофільними реагентами

Активність гетероциклів в реакціях електрофільного заміщення:
пірол > фуран > тіофен

В залежності від типу гетероциклу, типу електрофільного реагенту та умов реакції утворюються різні продукти реакції: відбувається або електрофільне заміщення, або приєднання, або виявляється ацидофобність



Реакції електрофільного заміщення в основному здійснюються в положення 2 (α -положення).

Пірол легко реагує зі слабкими електрофілами. Галогенування приводить до утворення тетрагалогенопіролу. Пряме нітрування піролу неможливе. 2-Нітропірол одержують через сіль. Фуран ацилюється ангідридами кислот у присутності м'яких кислот Льюїса (SnCl_4).

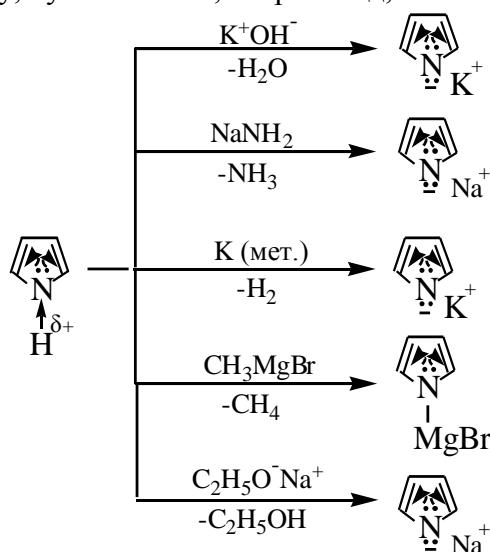
Тіофен легко сульфатується сульфатною кислотою

Специфічні хімічні властивості п'ятичленних гетероциклічних сполук з одним гетероатомом

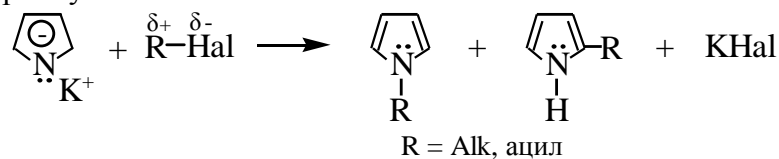
Пірол та його похідні

Пірол – слабка кислота, pK (піролу) $\approx pK$ (C_2H_5OH).

Реагент: розчин лугу, лужні метали, натрій амід, металоорганічні сполуки.



Аніон піролу має декілька реакційних центрів: атом нітрогену, α - та β -атоми карбону.

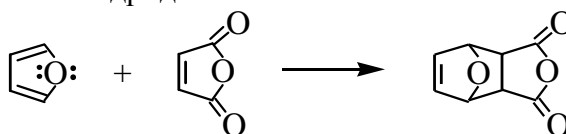


Фуран та його похідні

Фуран в багатьох реакціях реагує як дієн-1,3.

Реакція дієнового синтезу

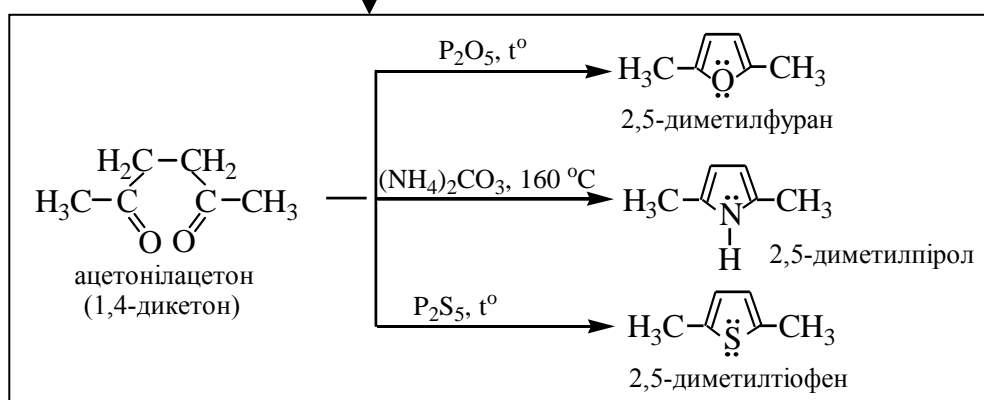
Реагент: малеїновий ангідрид.



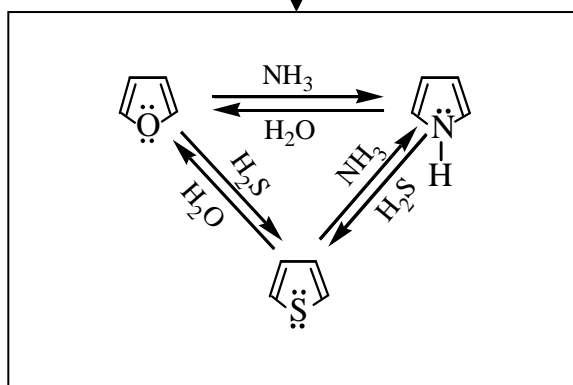


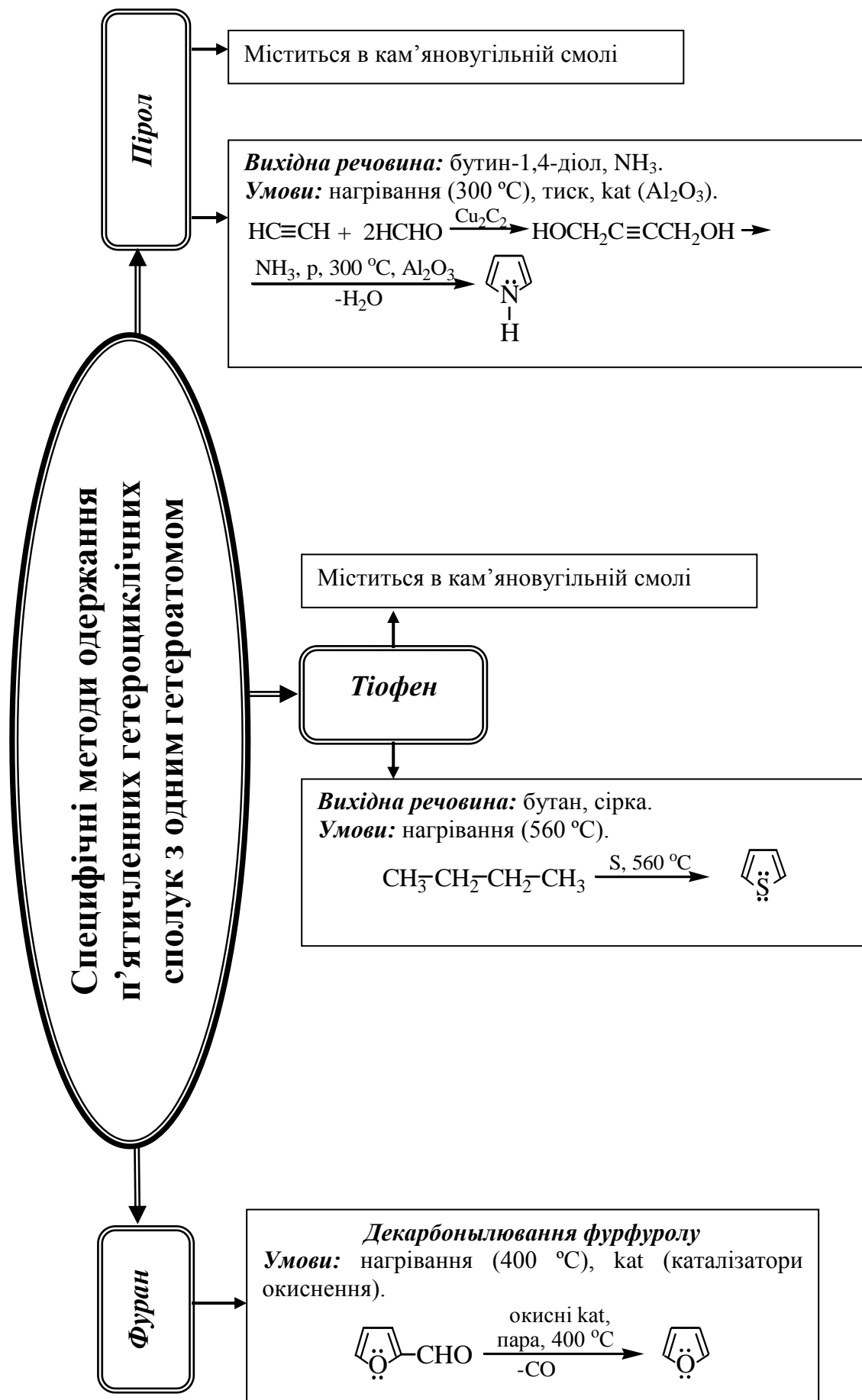
Загальні методи одержання п'ятичленних гетероциклічних сполук з одним гетероатомом

Циклізація γ -дикарбонільних сполук

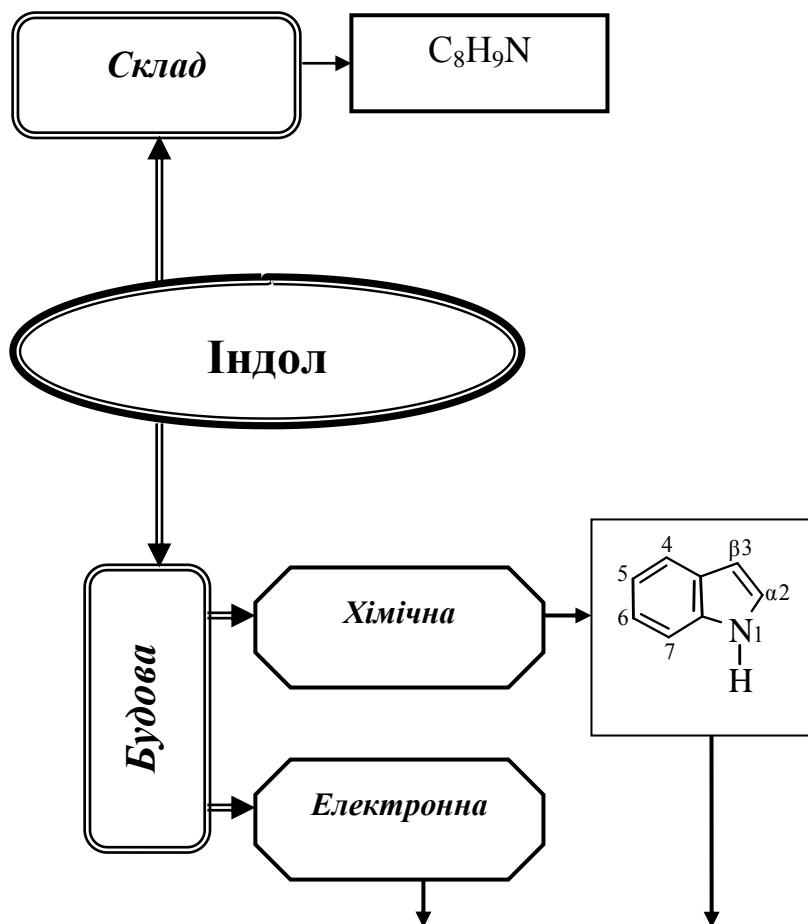


Взаємні каталітичні перетворення



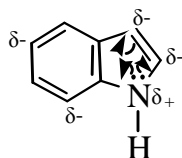


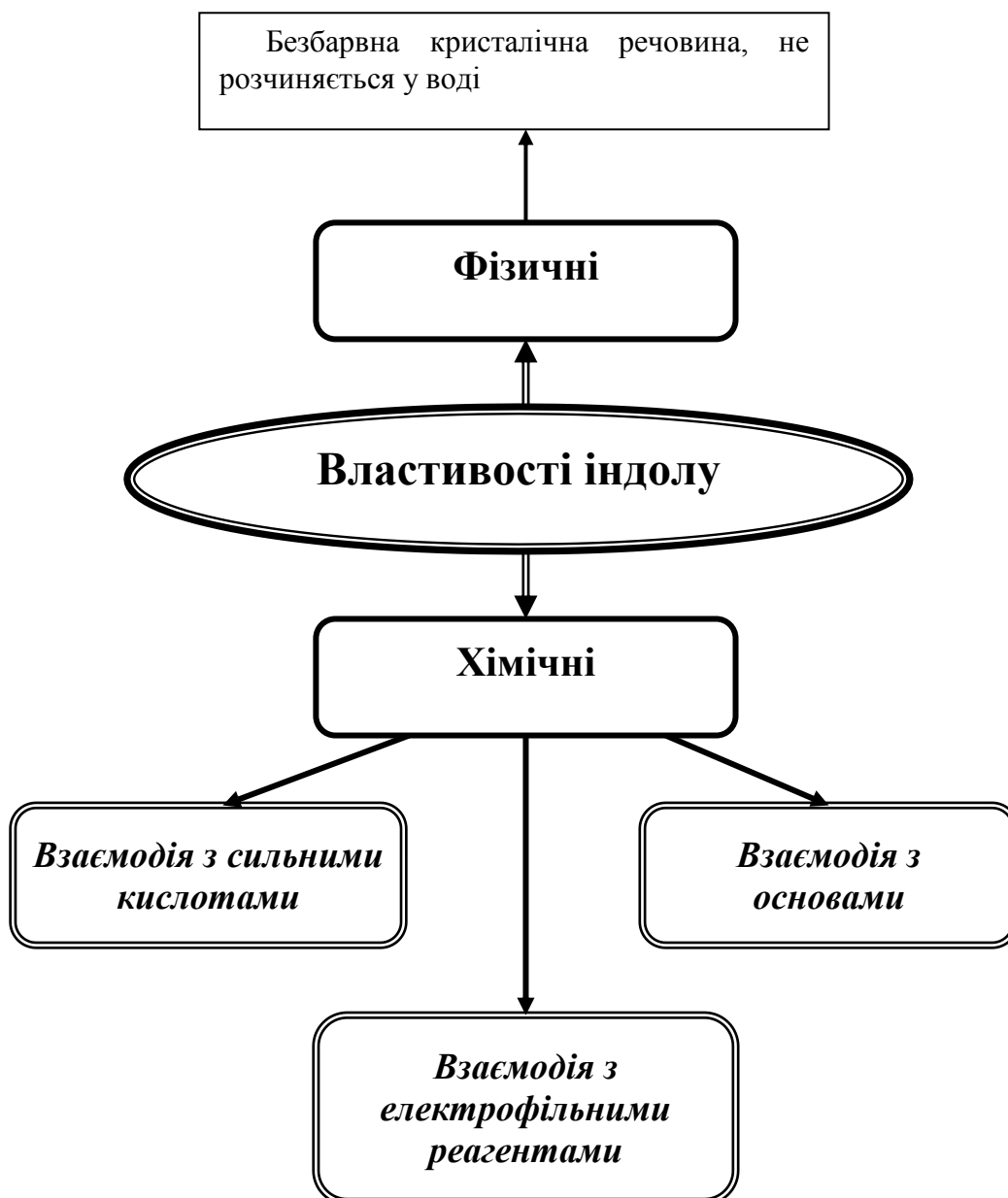




Індол має циклічну спряжену систему, в якій приймає участь гетероатом зі своєю неподіленою парою електронів. Індол – аналог нафталену. Сполука має “ароматичний” характер.

Атом нітрогену виявляє електронодонорну дію, на атомах карбону спостерігається підвищена густина електронів, особливо в положеннях 3, 5, 7:





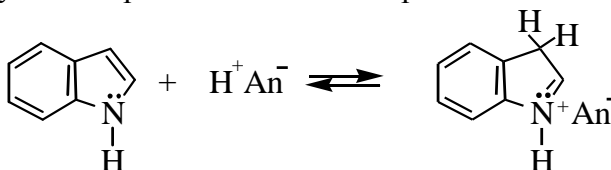
Властивості індолу

Хімічні властивості

Взаємодія з сильними кислотами

Реагент: HAn.

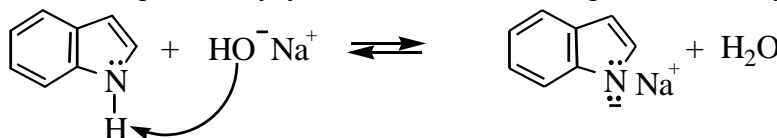
Сильні кислоти протонують індол в положення 3. Порушується спряжена система гетероциклічного кільця:



Взаємодія з основами

Індол – слабка кислота, рК (індол) \approx рК (пірол).

Реагент: розчин лугу; алкоксиди; металоорганічні сполуки.



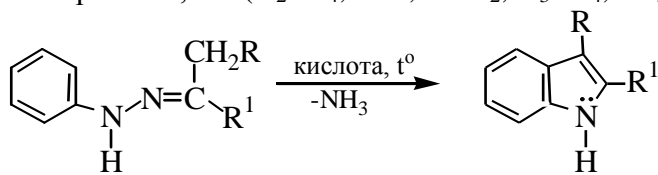
Реакції електрофільного заміщення

При взаємодії з сильними електрофільними реагентами утворюються продукти осмолення та олігомеризації.

З м'якими електрофілами відбувається заміщення в положення 3. Якщо положення 3 зайнято, група, що атакує, вступає в положення 2

Вихідна речовина: фенілгідрозон.

Умови: нагрівання, кат (H_2SO_4 , HCl , ZnCl_2 , H_3PO_4 , BF_3).



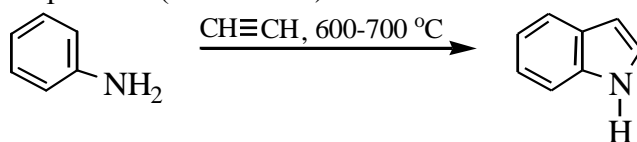
Циклізація фенілгідрозонів у присутності кислот

Одержання індолу

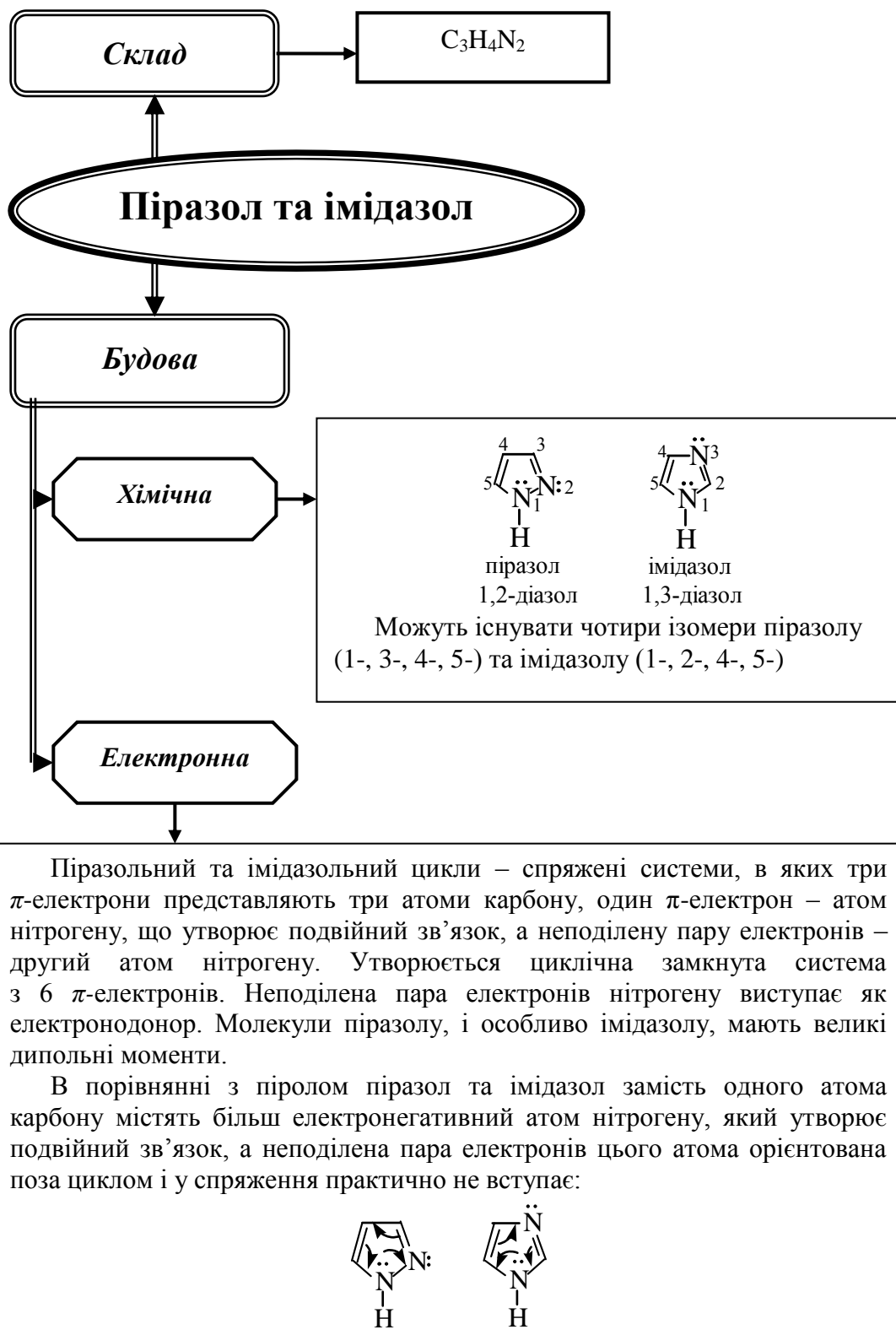
Термічна конденсація

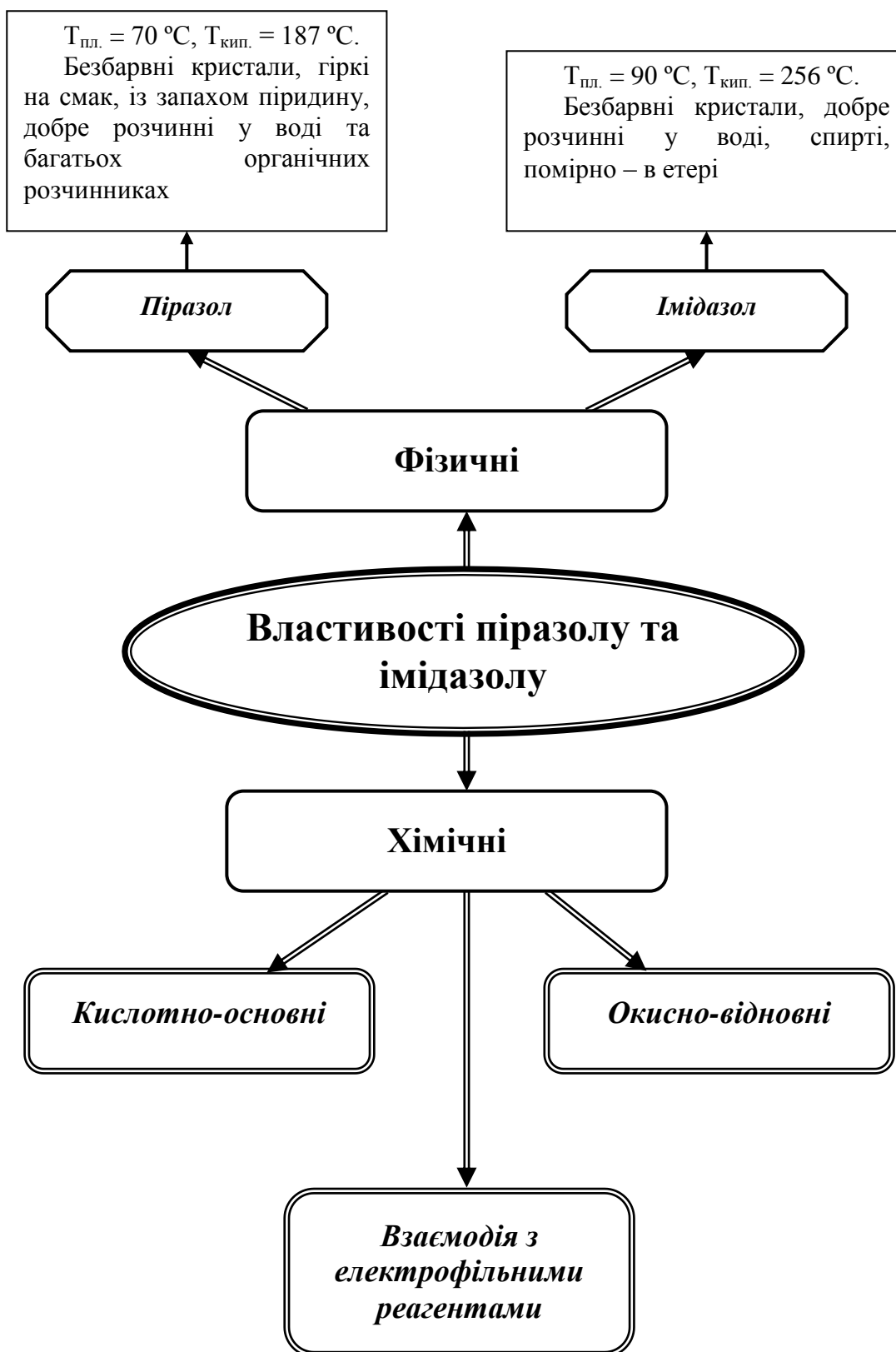
Вихідна речовина: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{CH}\equiv\text{CH}$.

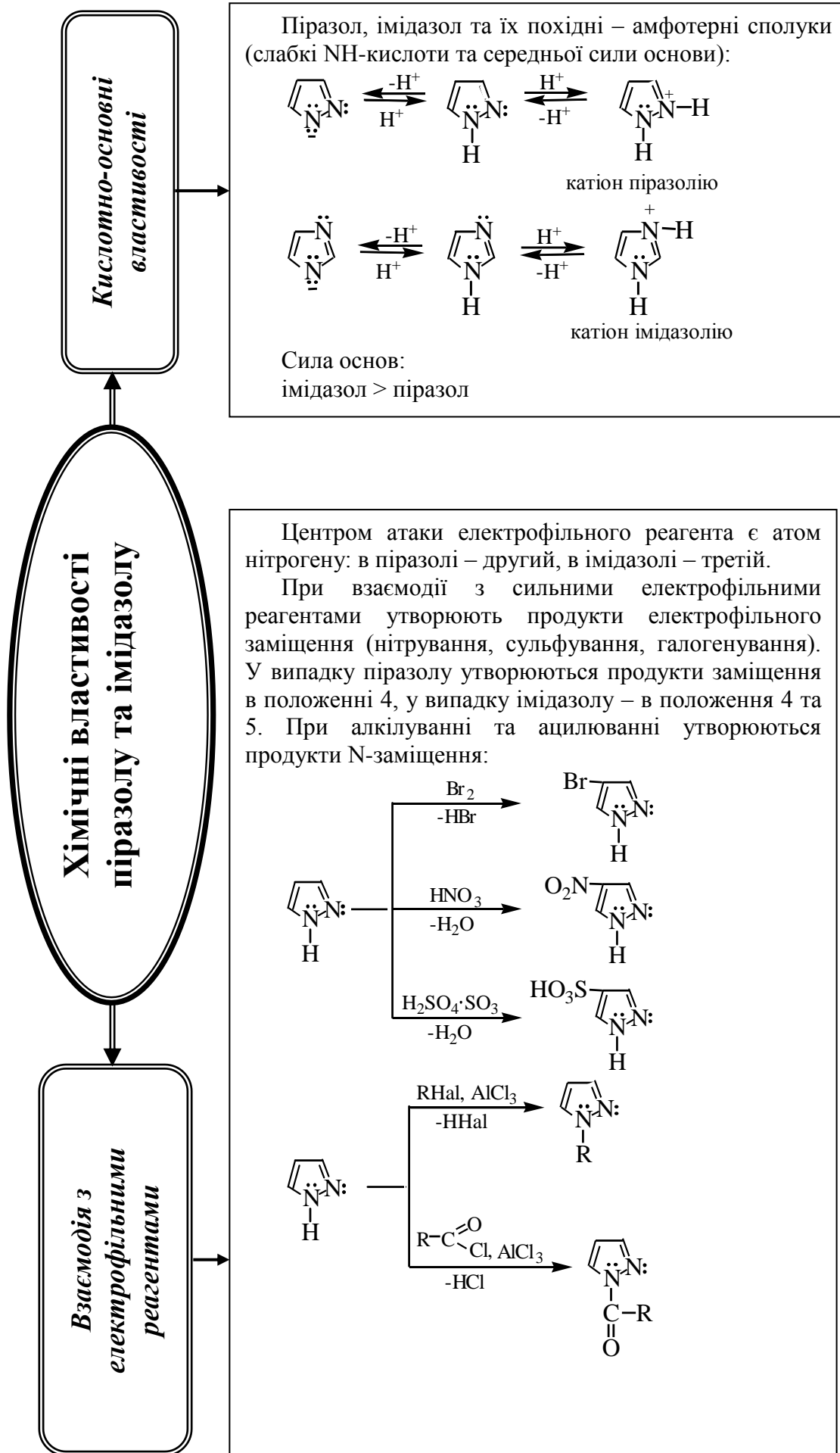
Умови: нагрівання ($600\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$).









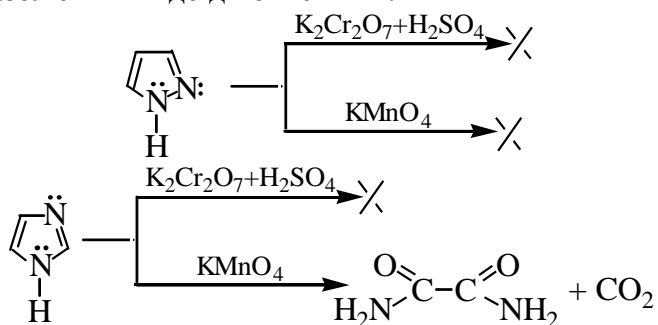


Хімічні властивості піразолу та імідазолу

Реакції окиснення

Реагент: $K_2Cr_2O_7+H_2SO_4$ або $KMnO_4$.

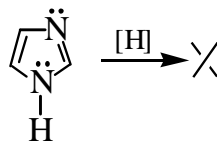
Піразол стійкий до дії окисників.



Реакції відновлення

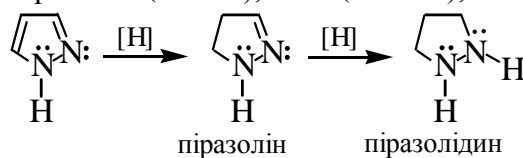
Реагент: Na/Hg , Zn/HCl , HI ($300\text{ }^\circ C$).

Імідазол стійкий до дії відновників.

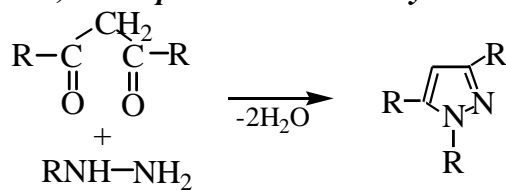


Реагент: 1. H_2 . 2. $Na+C_2H_5OH$.

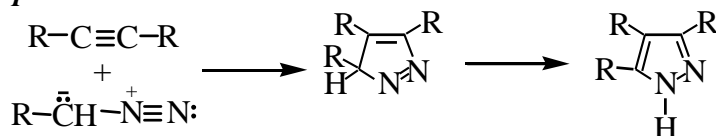
Умови: нагрівання ($150\text{ }^\circ C$), тиск (10 мПа), кат (Pd).



Конденсація гідрозину, алкіл- або арилгідрозинів з 1,3-дикарбонільними сполуками



Приєднання діазоалканів або діазокетонів до алкінів

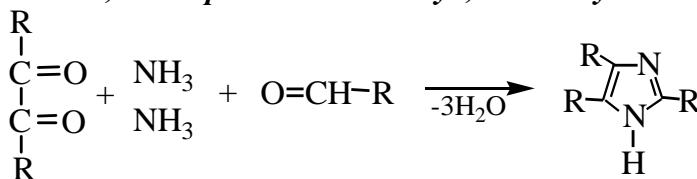


Одержання піразолу

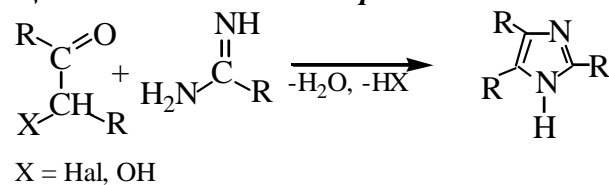
Одержання піразолу та імідазолу

Одержання імідазолу

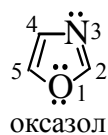
Взаємодія 1,2-дикарбонільних сполук, амоніаку і альдегідів



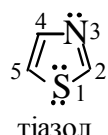
Конденсація α-галогено- або α-гідроксикетонів з амідинами







оксазол



тіазол

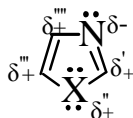
Оксазол і тіазол – аналоги фурану і тіофену: замість карбону в положенні 3 – атом нітрогену. Оксазол і тіазол нагадують імідазол: замість групи NH – атоми кисню або сульфуру

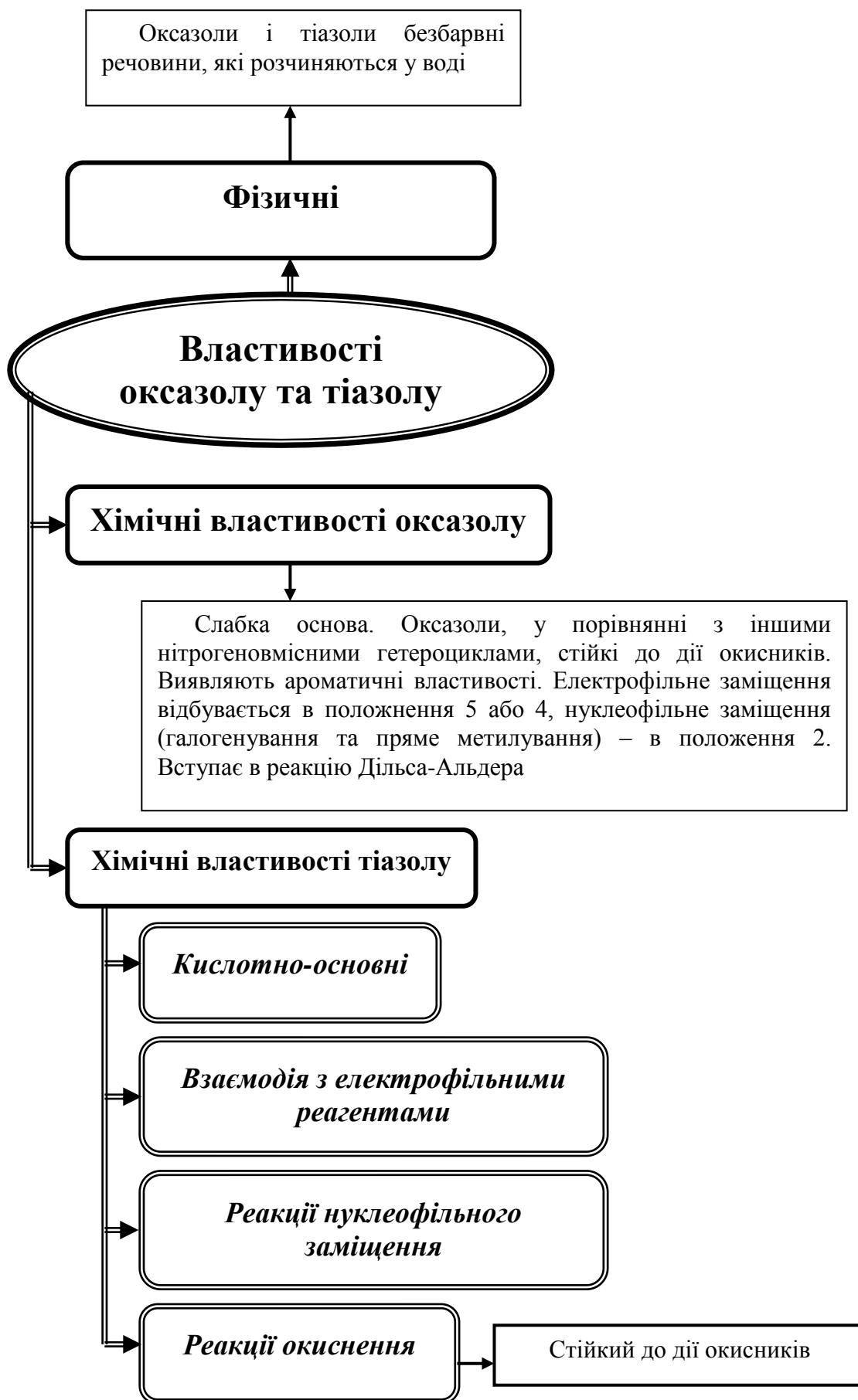
Хімічна

**Будова оксазолу
та тіазолу**

Електронна

Подібно фурану, тіофену, імідазолу в молекулах оксазолу і тіазолу утворюється циклічна замкнута спряжена система в результаті циклічної делокалізації π -електронів. Системи ароматичні. В результаті електронноакцепторної дії атома нітрогену, на інших атомах циклу може утворюватися позитивний заряд:



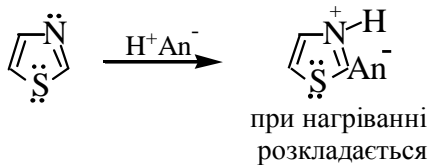


Хімічні властивості тіазолу

Кисотно-основні

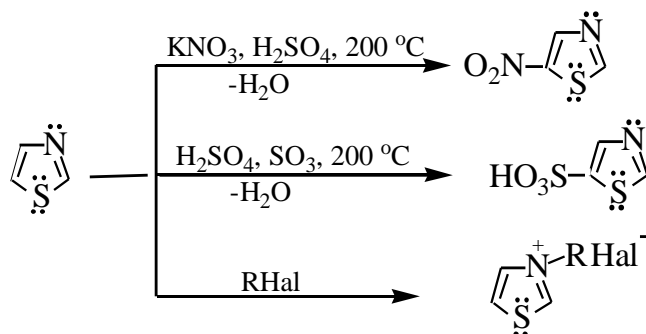
Тіазол – слабка основа.

Реагент: $\text{H}^+ \text{An}^-$.



Взаємодія з електрофільними реагентами

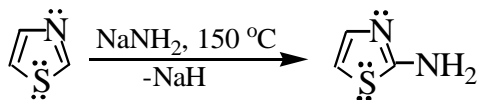
Кільце сильно дезактивовано.

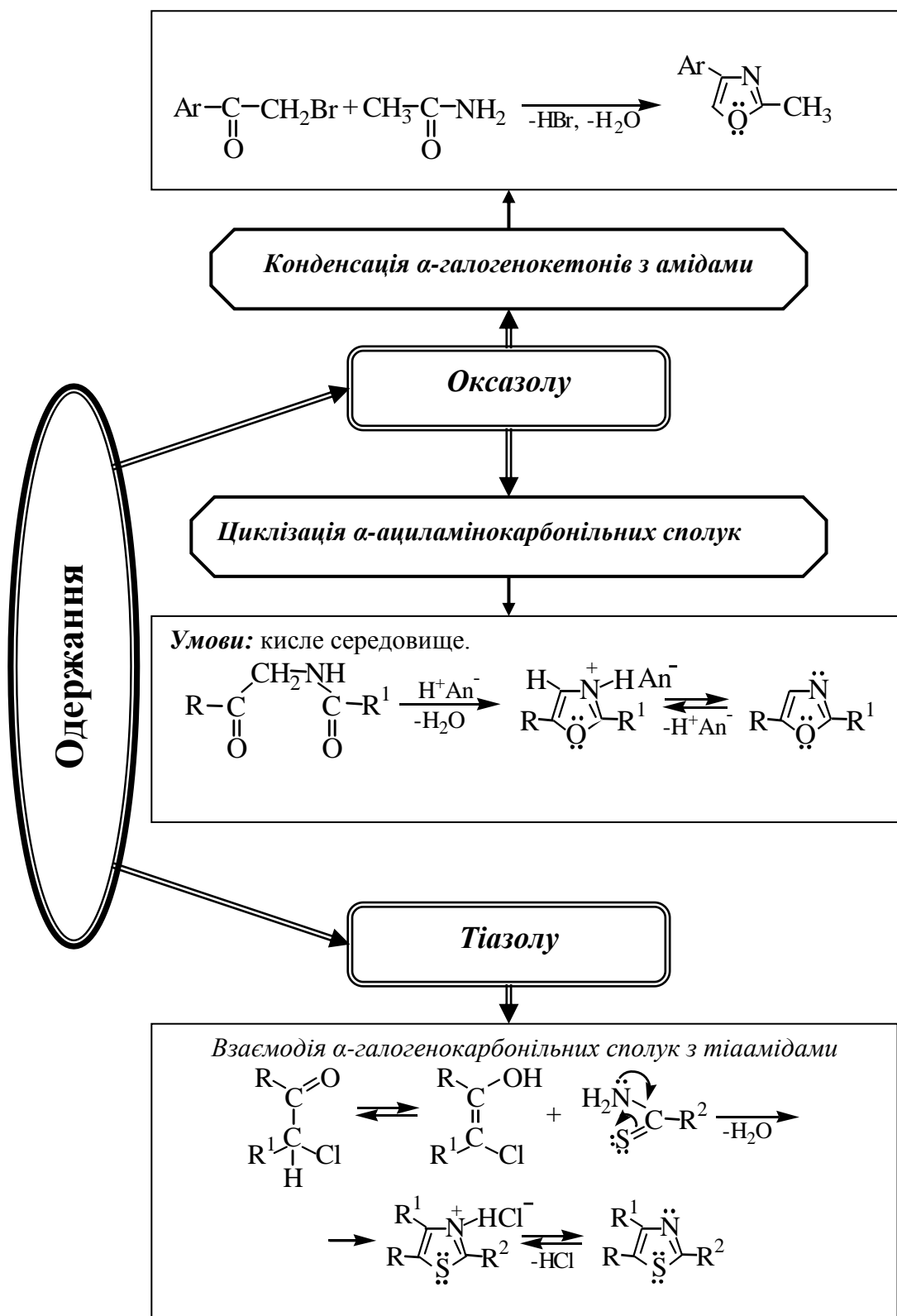


Реакції нуклеофільного заміщення

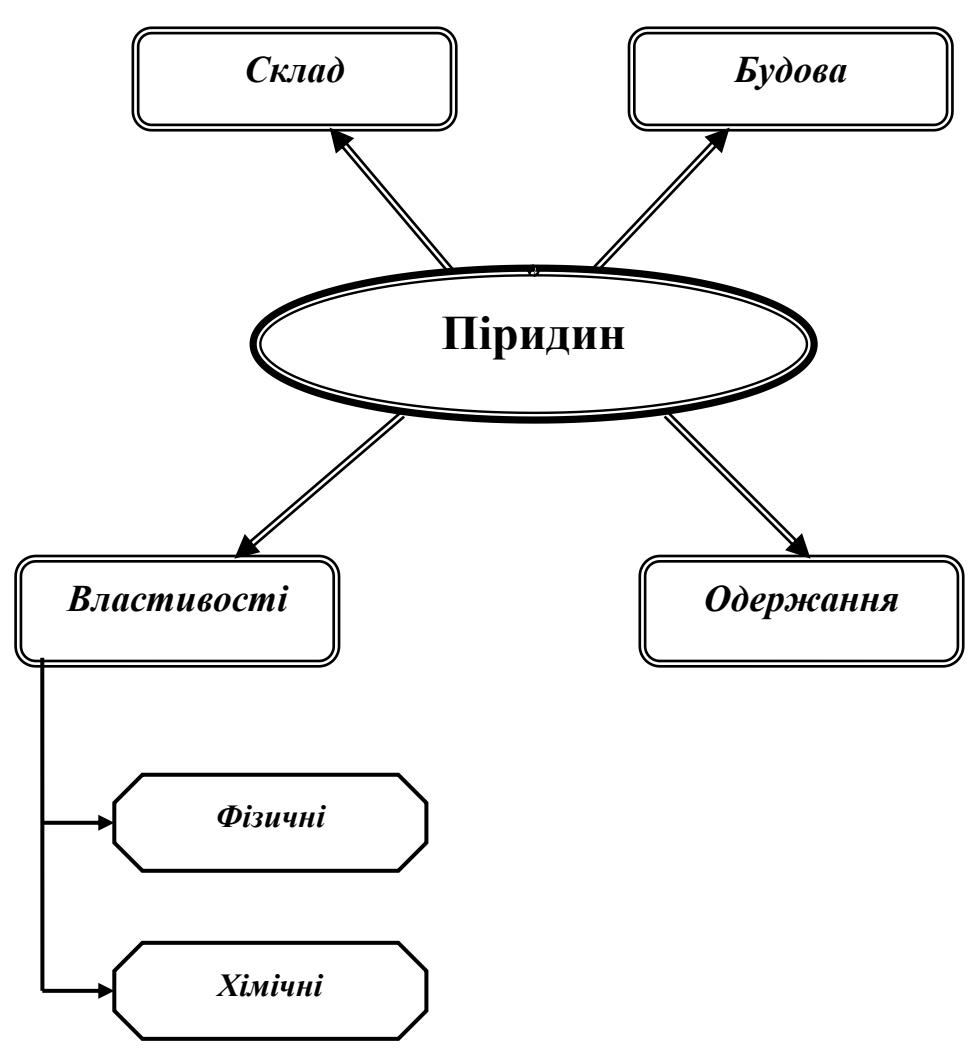
Реагент: NaNH_2 .

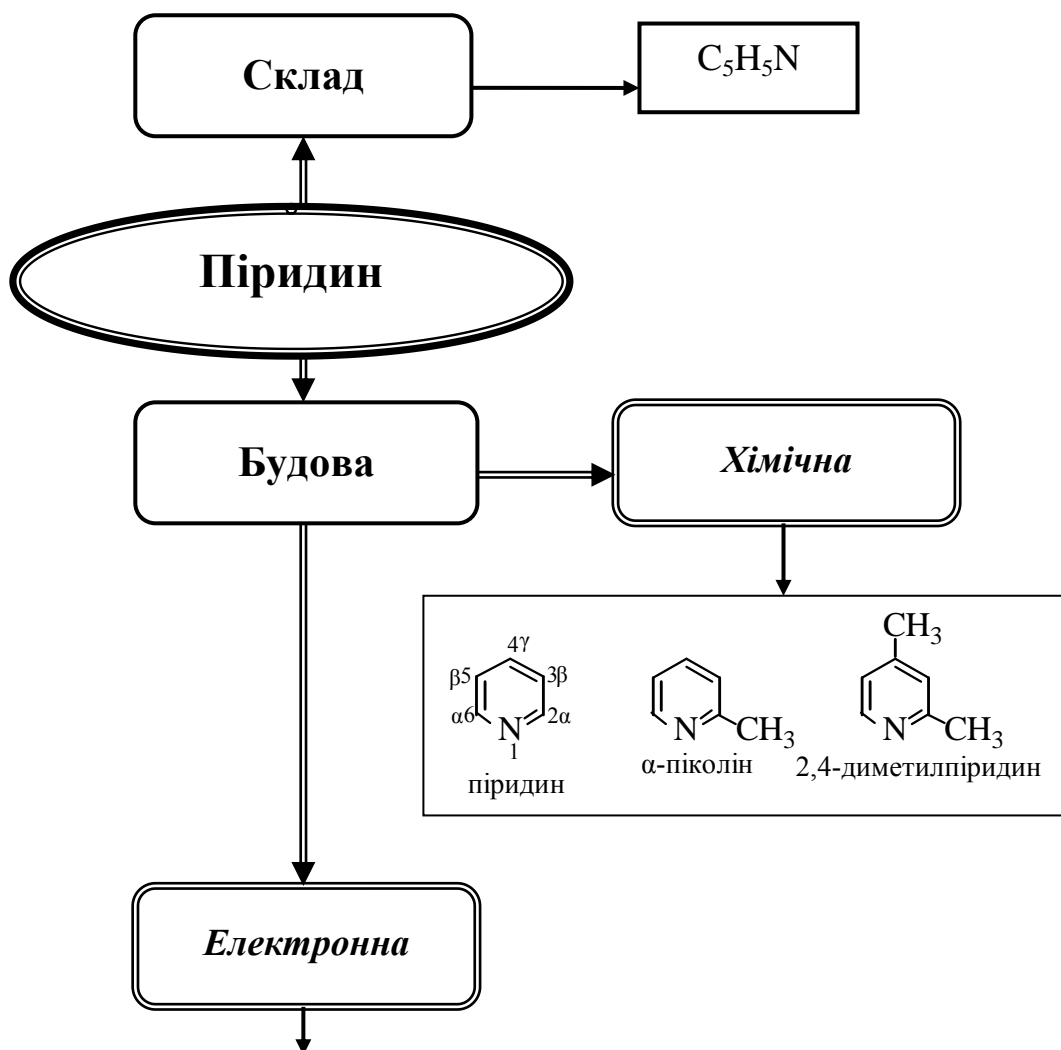
Умови: нагрівання (150°C).



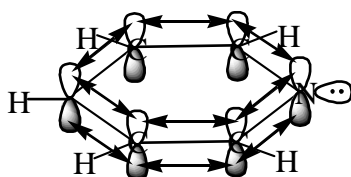








Піридин – циклічна спряжена система, яка складається з 6 π -електронів, подібна бензеновій системі, за виключенням того, що один атом карбону заміщений на атом нітрогену в стані sp^2 -гібридизації. Неподілена електронна пара атома нітрогену зі свого просторового розташування в спряженні практично не приймає участі:



Внаслідок електроноакцепторної дії атома нітрогену, молекула піридину полярна, на атомі карбону – частковий позитивний заряд.

Якщо до атома нітрогену приєднуються електрофільні агенти, ефективні позитивні заряди значно збільшуються. Найбільші ефективні заряди в 2-(α -) та 4-(γ -)положеннях

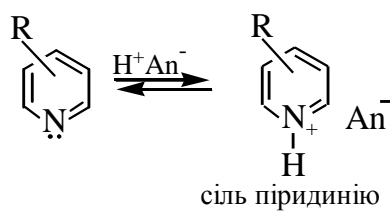


Хімічні властивості піридину

Кисотно-основні властивості

Піридин та його похідні виявляють основні властивості,
 pK (піридин) $\approx pK$ (анілін).

Реагент: H^+An^-



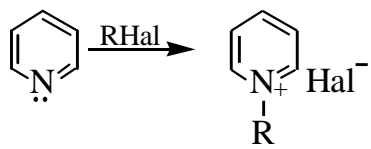
Взаємодія з
електрофільними
реагентами

Хімічні властивості
піридину

Окисно-відновні
властивості

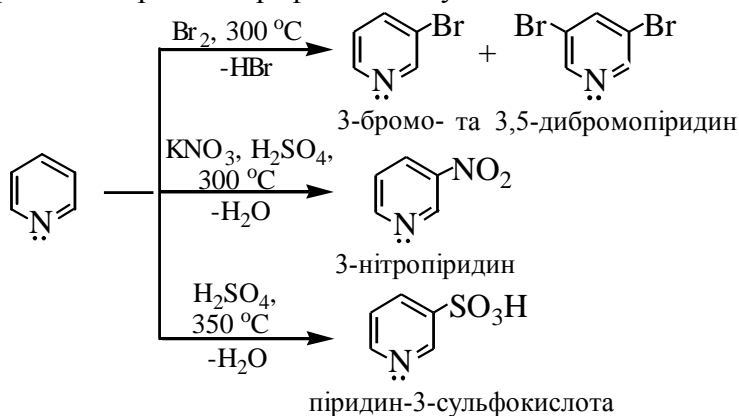
Електрофільні реагенти приєднуються до неподіленої пари електронів. Легко відбувається алкілювання.

Реагент: RHal.



четвертинна сіль

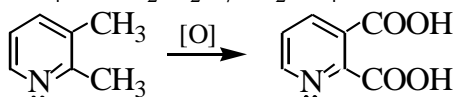
В реакціях електрофільного заміщення веде себе подібно сильно дезактивованому похідному бензену. Піридин нітрується, сульфується та галогенується в жорстких умовах. Заміщення відбувається в положення 3. В реакцію Фріделя-Крафтса не вступає.



Реакції окиснення

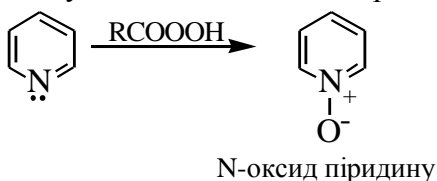
Цикл піридину стійкий до окиснення. Алкілпіридини окиснюються до піридинкарбонових кислот.

Реагент: KMnO₄ або K₂Cr₂O₇+H₂SO₄.



Реагент: RCOO₂H або H₂O₂.

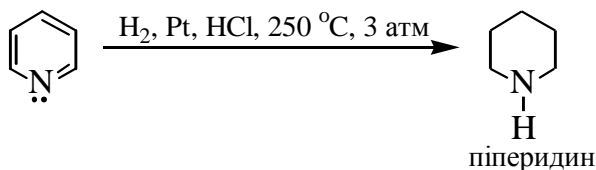
Окиснення відбувається за атомом нітрогену:



Реакції відновлення

Реагент: H₂.

Умови: температура (250 °C), тиск (3 атм), кисле середовище, kat (Pt).



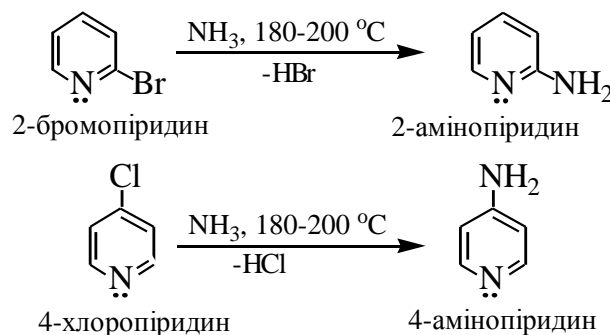
Хімічні властивості піридину

Взаємодія з нуклеофільними реагентами

Піридин реагує з нуклеофільними реагентами аналогічно бензеновому кільцю, що містить сильну електроноакцепторну групу. Нуклеофільне заміщення відбувається легко, особливо в положення 2 та 4.

Реагент: NH_3 .

Умови: нагрівання ($180\text{ }^\circ\text{C}$).



Піридин в реакціях нуклеофільного заміщення дуже реакційноздатний: може заміщуватися навіть основний гідрид-іон: H^- .

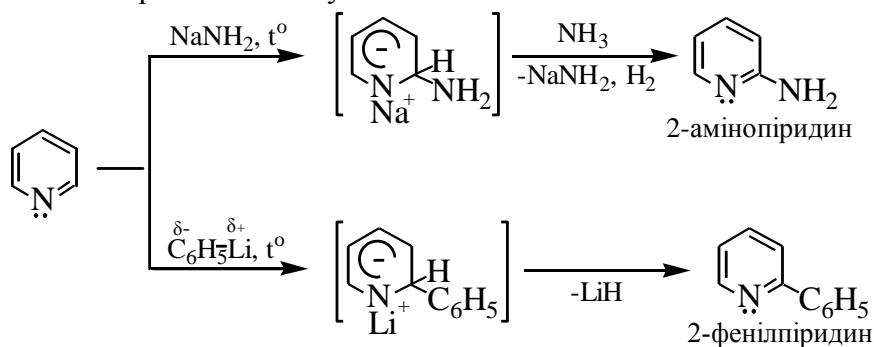
Реакція Чічібабіна

Реагент: Na^+NH_2^- .

Умови: нагрівання.

Реакція алкілювання або арилювання

Реагент: літійорганічна сполука.

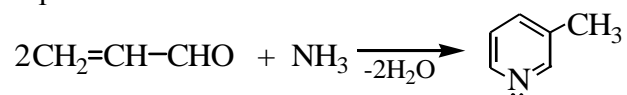


Одержання піридину та його похідних

Добування з кам'яновугільної смоли

Конденсація α,β -ненасичених альдегідів з амоніаком

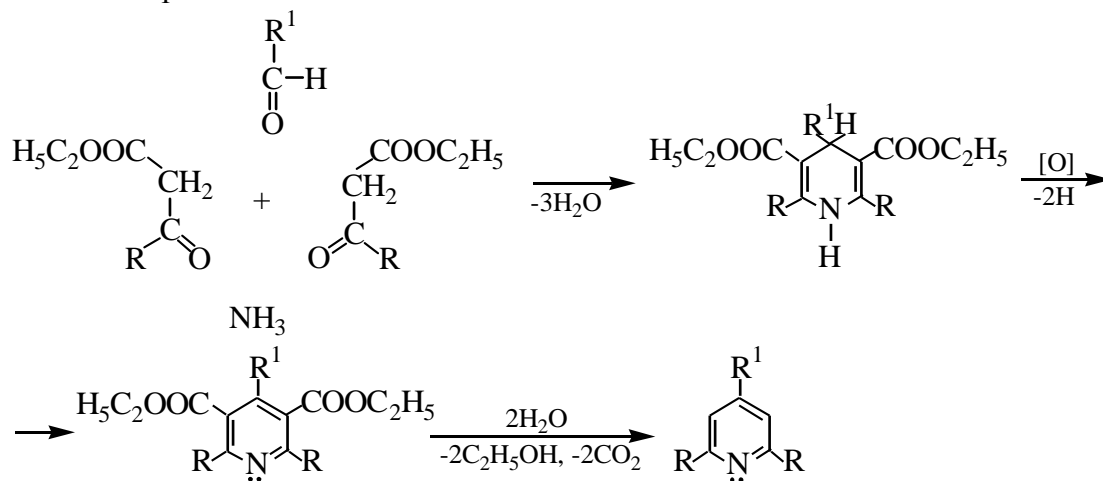
Умови: нагрівання.



Синтез Ганча

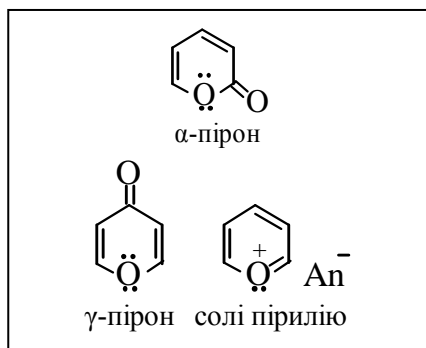
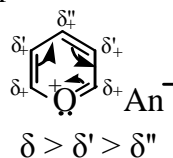
Вихідні речовини: ацетооцтовий естер, альдегід, NH_3 .

Умови: нагрівання.



Будова катіона пірилію дуже подібна до будови катіона піридинію. Катіон пірилію – циклічна делокалізована 6π -електронна система, що стабілізована відповідно правилу Хюккеля.

Сильно електронегативний атом оксигену в оксонієвій формі викликає сильну поляризацію зв'язків і високу реакційну здатність по відношенню до нуклеофільних реагентів:



Хімічна

Електронна

Будова

Пірони та пірилієві солі

Властивості

Одержання

Фізичні

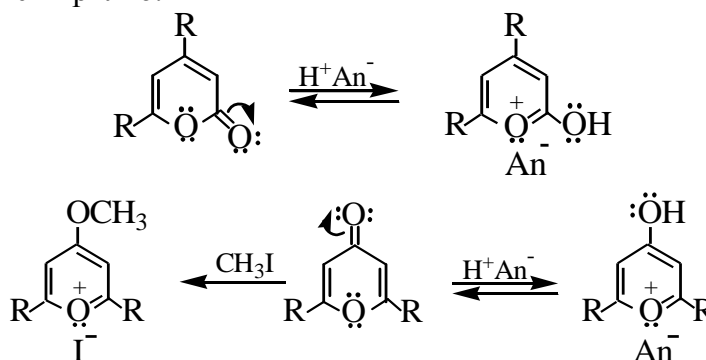
Пірилієві солі – безбарвні кристалічні речовини

Хімічні

Хімічні властивості пірлієвих солей

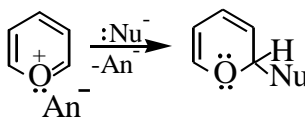
Кисотно-основні властивості

α -Пірани та γ -пірани – спряжені основи солей 2-гідрокси- та 4-гідроксипірилію.

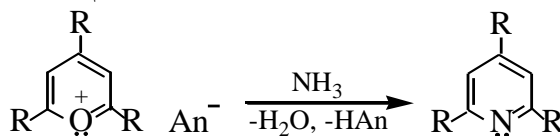


Взаємодія з нуклеофільними реагентами

Місцем атаки є атом карбону в положенні 2. Однак, можливі реакції в положення 4:

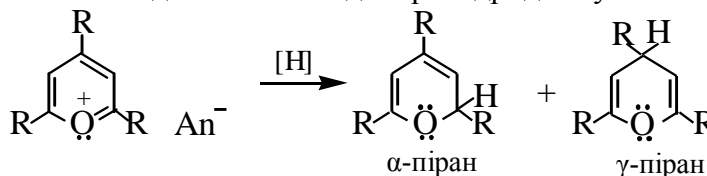


Можливо розщеплення циклу з наступним замиканням та утворенням іншої циклічної системи:

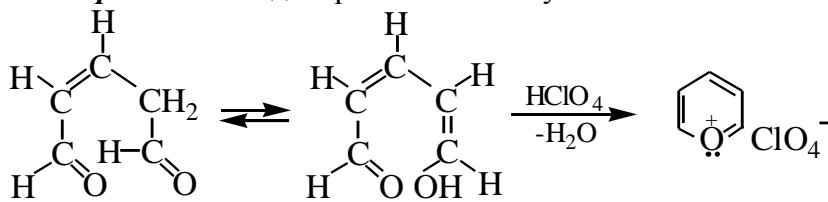


Реакції відновлення

Реагент: слабкі відновники або донори гідрид-іону.

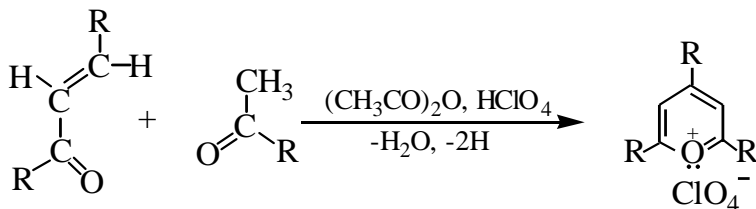


Вихідна речовина: δ -дикарбонільна сполука.

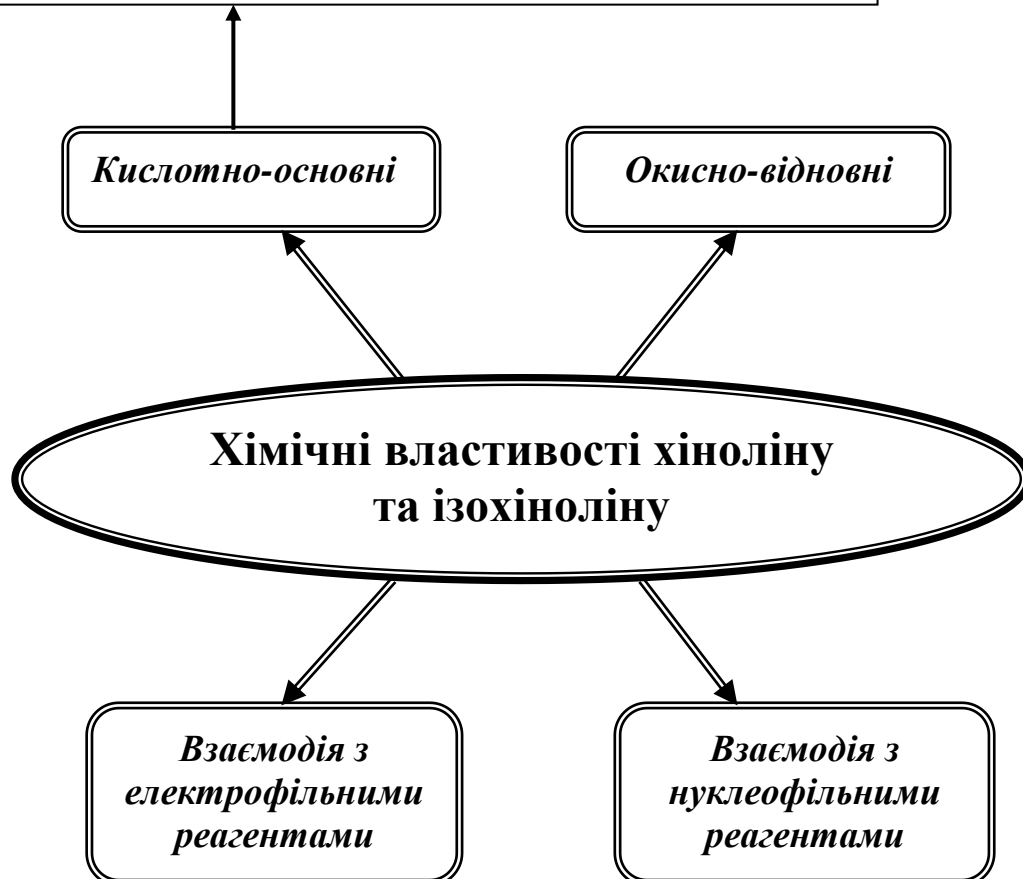
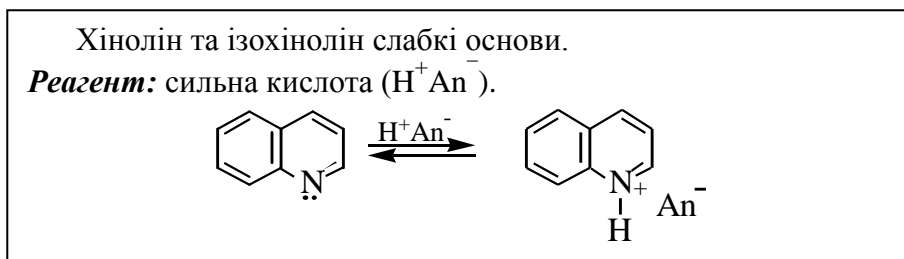


Одержання пірилієвих солей

Вихідна речовина: α,β -ненасичені карбонільні сполуки та метилкетони.



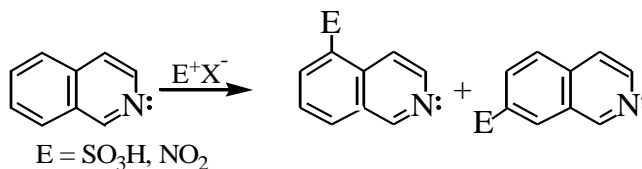
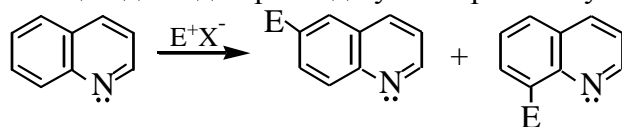




Хімічні властивості хіноліну та ізохіноліну

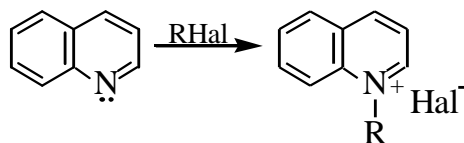
Взаємодія з електрофільними реагентами

Центр атаки – атом нітрогену. Утворюється відповідний катіон, подальша реакція електрофільного заміщення відбувається в бензеновому кільці відповідно розподілу електронної густини:

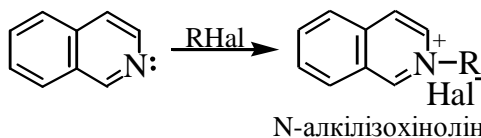


Алкилування

Реагент: RHal.



N-алкілхінолін



N-алкілізохінолін

Взаємодія з нуклеофільними реагентами

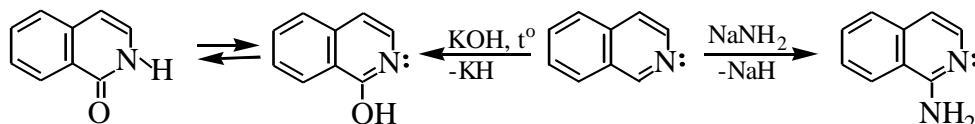
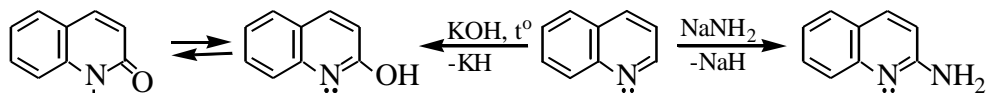
Центр атаки: хінолін – положення 2, ізохінолін – положення 1.

1. Реакція Чічібабіна

Реагент: Na^+NH_2^- .

2. Взаємодія з лугом

Реагент: KOH.

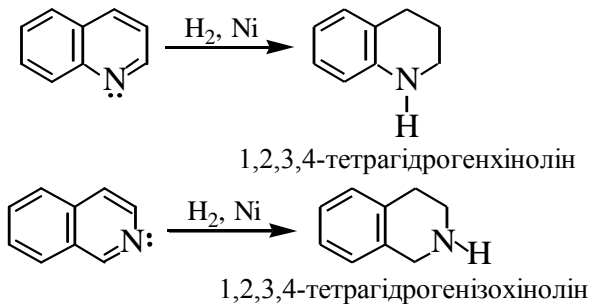


Хімічні властивості хіноліну та ізохіноліну

Каталітичне гідування відбувається в піридиновому циклі.

Реагент: H₂.

Умови: kat (Ni).



Гідування

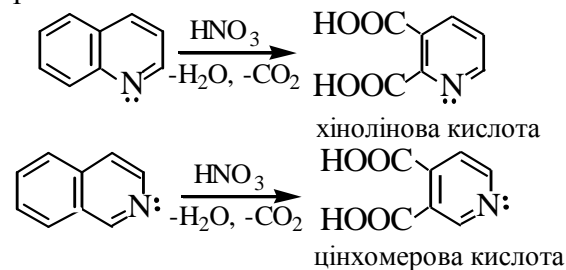
Окисно-відновні реакції

Окиснення

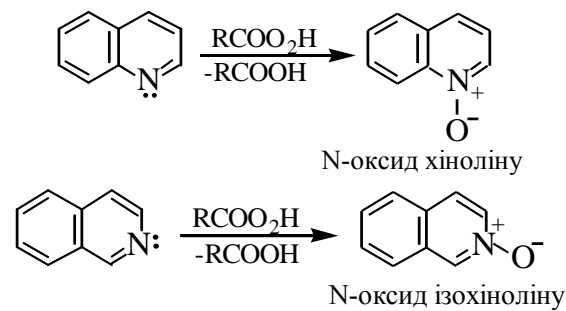
Руйнування бензенового кільця

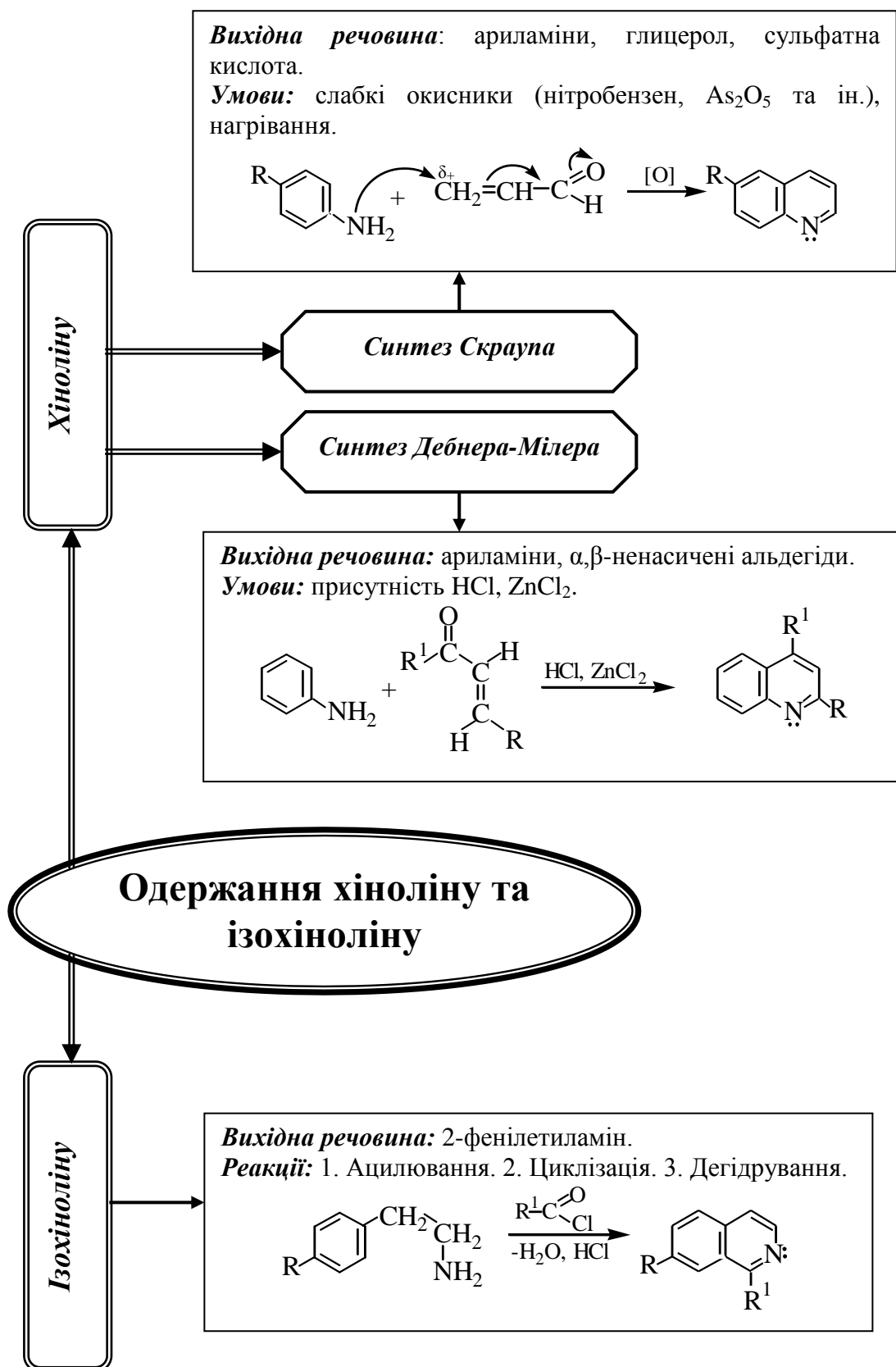
Реагент: сильні окисники (KMnO₄, HNO₃).

Умови: нагрівання.

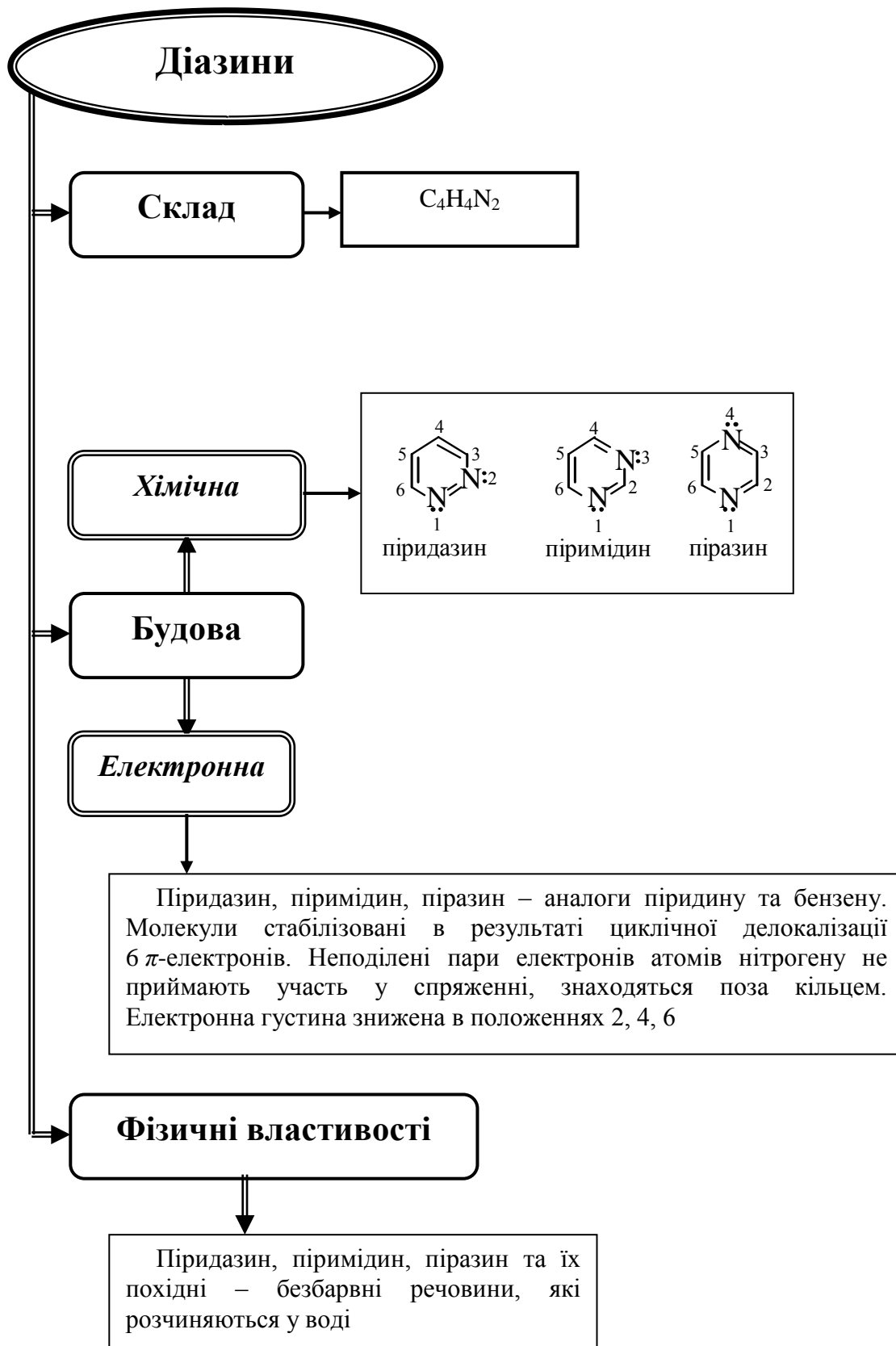


Реагент: RCOO₂H або H₂O₂.



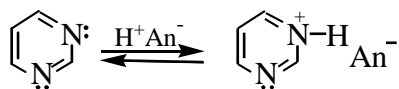






Завдяки електроноакцепторній дії другого атома нітрогену, піридазин, піримідин, піразин – більш слабкі основи ніж піридин.

Реагент: кислота ($H^+ An^-$).



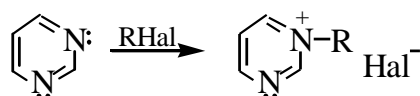
Протонування другого атома нітрогену можливо тільки в концентрованих розчинах кислот



Хімічні властивості діазинів

Взаємодія з електрофільними реагентами

Центр атаки – один з атомів нітрогену.
Реагент: сильні алкілюючі агенти (RX).



Здійснити реакції нітрування, сульфування, галогенування, ацилювання практично не вдається.

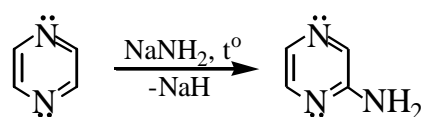
Більш активно в реакції електрофільного заміщення вступають гідрокси- та алкоксипохідні піримідину. Заміщення відбувається в положення 5

Взаємодія з нуклеофільними реагентами

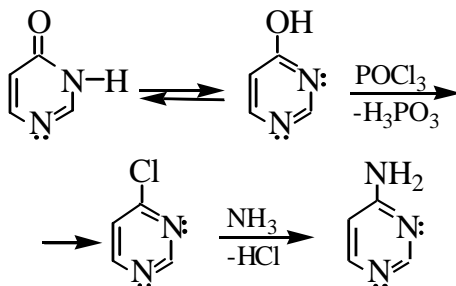
Піридазин, піримідин, піразин реагують з сильними нуклеофілами легше, ніж піридин.

Реагент: NaNH₂.

Умови: нагрівання.



Активно з нуклеофільними реагентами реагують галогенопохідні:



Хімічні властивості діазинів

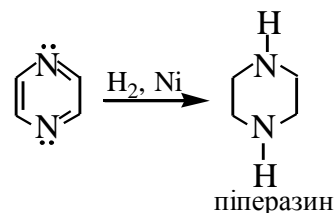
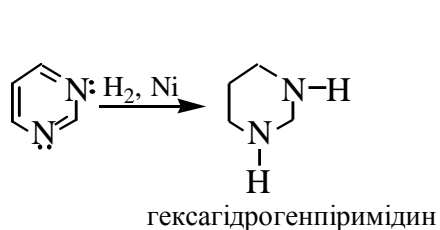
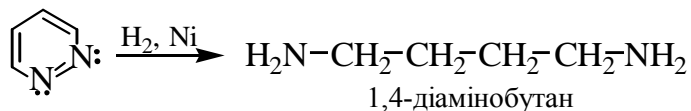
Окисно-відновні властивості

Реакції гідрування

Діазини гідруються легше, ніж піридин.

Реагент: H_2 .

Умови: нагрівання, kat (Ni).



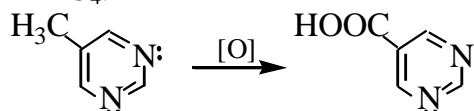
Окиснення

Реагент: сильні окисники.

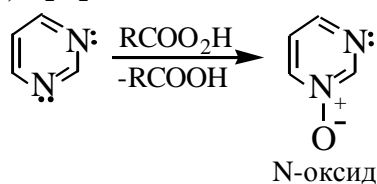
Діазини стійкі до дії сильних окисників.

Алкілзаміщені окиснюються до карбонових кислот.

Реагент: CrO_3 , $KMnO_4$.

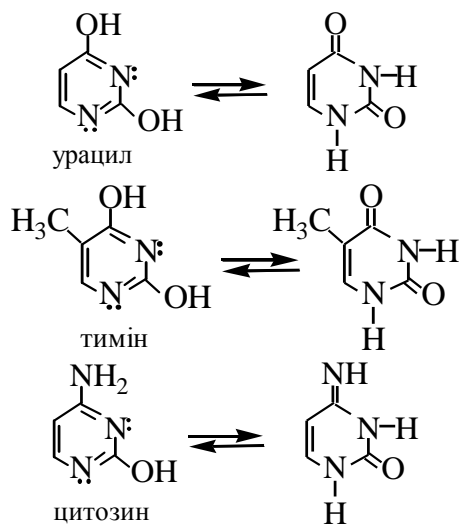


Реагент: RCO_2H , H_2O_2 .



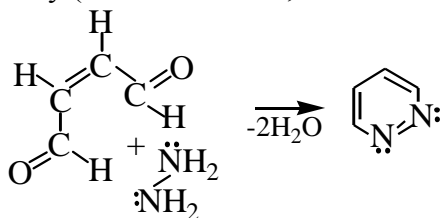
Похідні піримідину

Урацил, тимін, цитозин можуть існувати як в лактимній, так і лактамній формах:



Основною формою піримідинових основ вважається лактамна форма. Входять до складу нуклеотидів, нуклеозидів та нуклеїнових кислот

Вихідна речовина: гідразин ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$) та компонента, що містить чотири атоми карбону (малеїнальдегід, малеїнальдегідна кислота).



Піридазин та його похідні

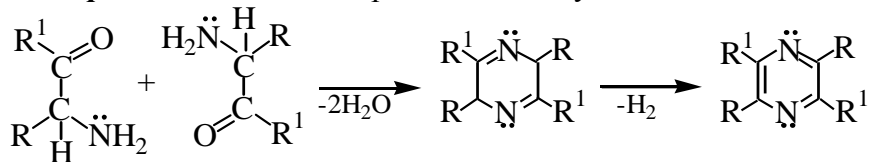
Одержання діазинів

Піримідин та його похідні

Піразин та його похідні

Реакція самоконденсації

Вихідна речовина: α -амінокарбонільні сполуки.



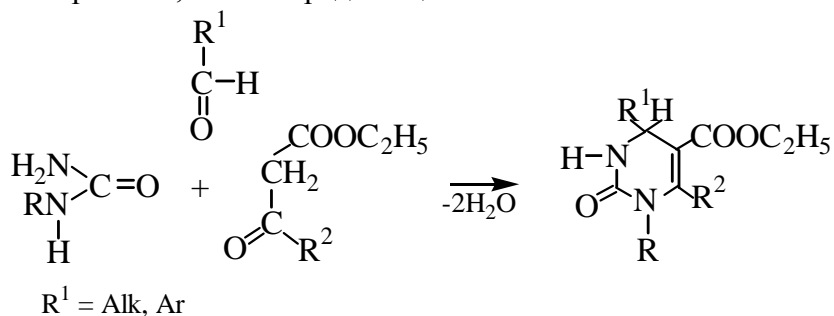
Одержання діазинів

Піримідин та його похідні

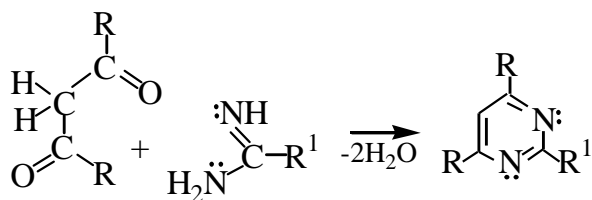
Реакція Бідженеллі

Вихідна речовина: ацетооцтовий естер, алкіл- та діалкілсечовини, альдегід.

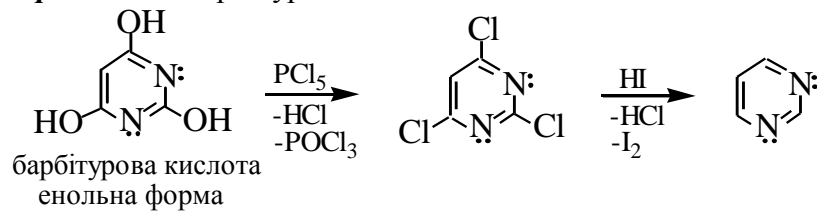
Умови: нагрівання, кисле середовище.

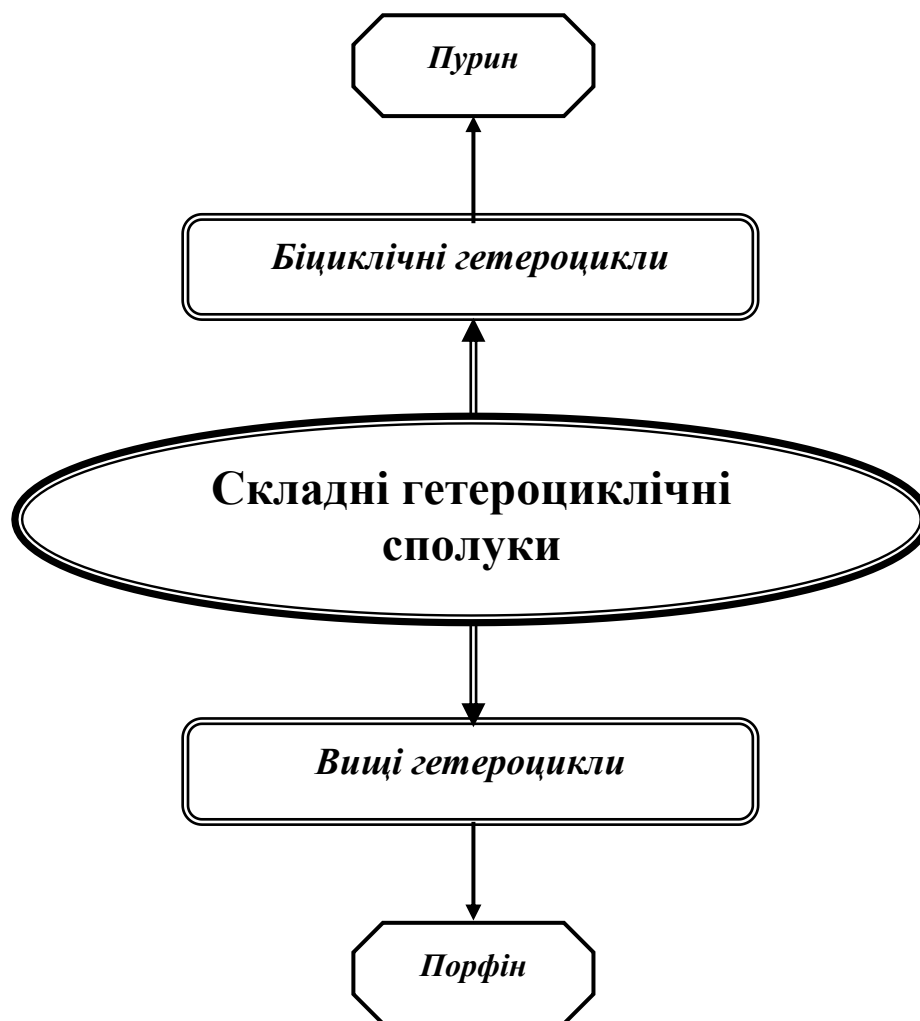


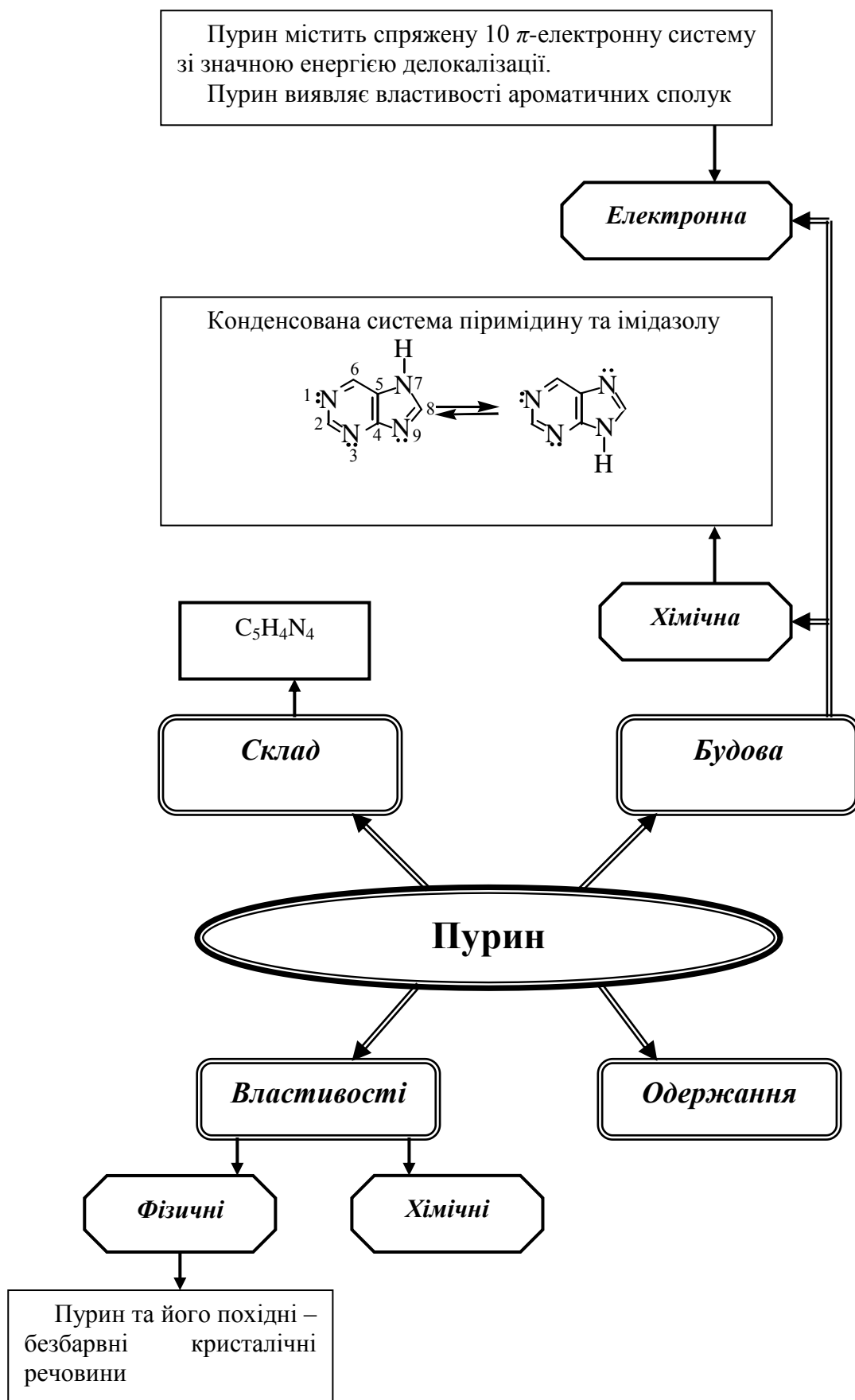
Вихідна речовина: 1. Дикарбонільні сполуки. 2. Амідини; сечовина; тіосечовина та ін.



Вихідна речовина: барбітурова кислота.



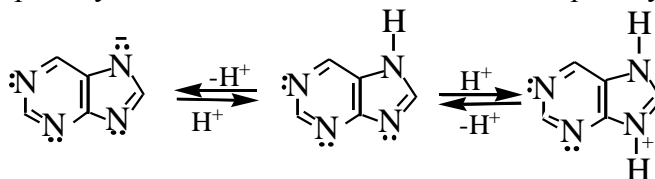




Хімічні властивості пурину

Кисотно-основні властивості

Пурин – амфотерна сполука, слабка NH-кислота та слабка основа (протонування за імідазольним атомом нітрогену):

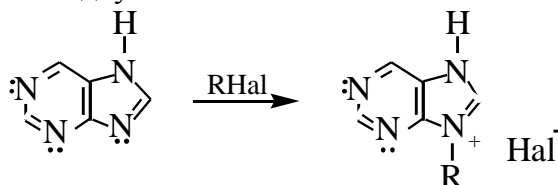


Окисно-відновні властивості

Стабільний до дії окисників

Взаємодія з електрофільними реагентами

Електрофільні реакції не характерні.
Алкилування відбувається в положення 9:



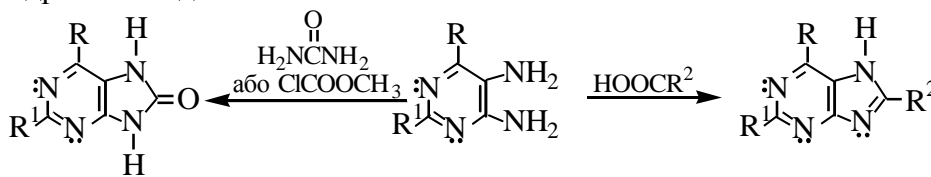
Похідні пурину з активуючими замісниками вступають в реакції електрофільного заміщення, яке відбувається в положення 8

Реакція з нуклеофільними реагентами

Легко відбуваються реакції нуклеофільного заміщення в положення 8 (галогенопохідні пурину є вихідними сполуками для одержання гідрокси- та амінопохідних шляхом реакцій нуклеофільного заміщення)

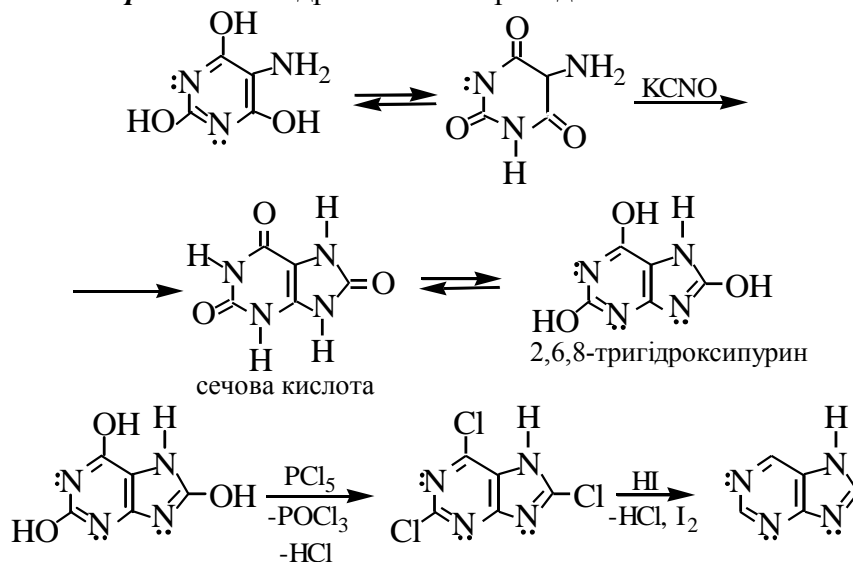
Одержання пурину та його похідних

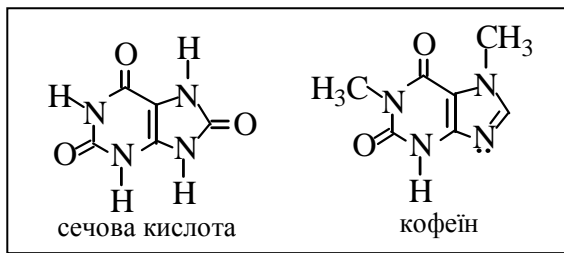
Вихідна речовина: 5,6-діамінопіримідин або його гідроксипохідні.



Для побудови системи пурину звичайно використовують похідні піримідину і до нього добудовують цикл імідазолу

Вихідна речовина: гідроксиамінопіримідин.

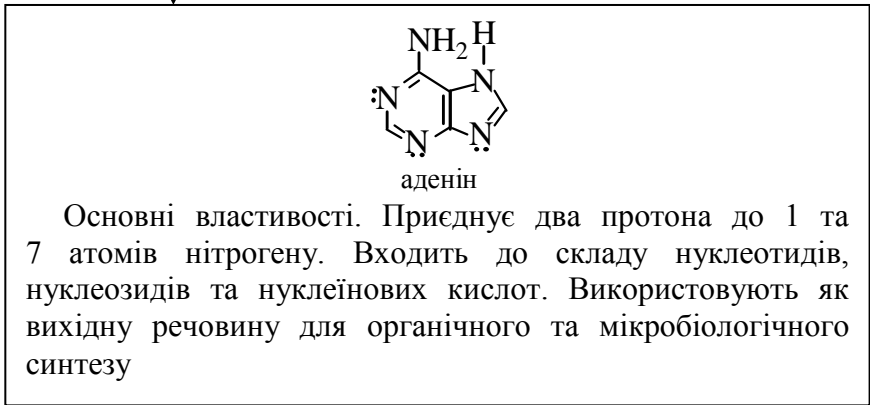




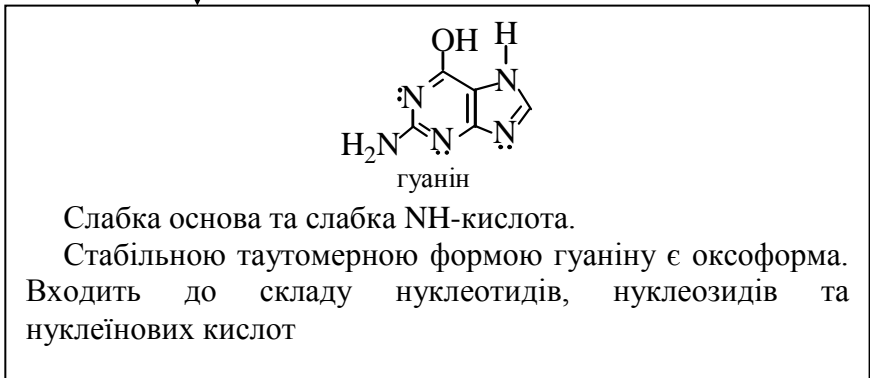
Деякі похідні пурину

Пуринові основи

Аденін (6-амінопурин)

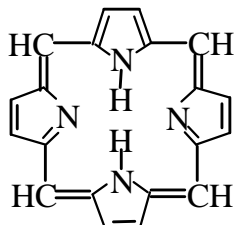


Гуанін (2-аміно-6-гідроксипурин)



Вищі гетероцикли

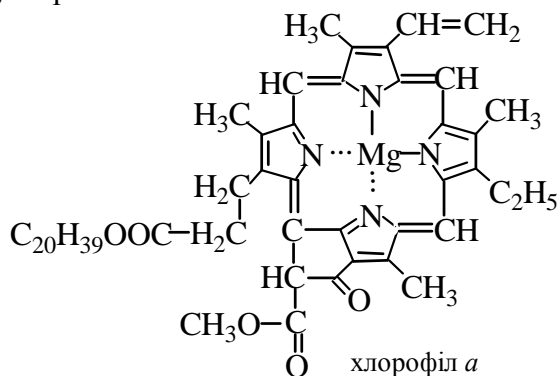
Порфін



порфін

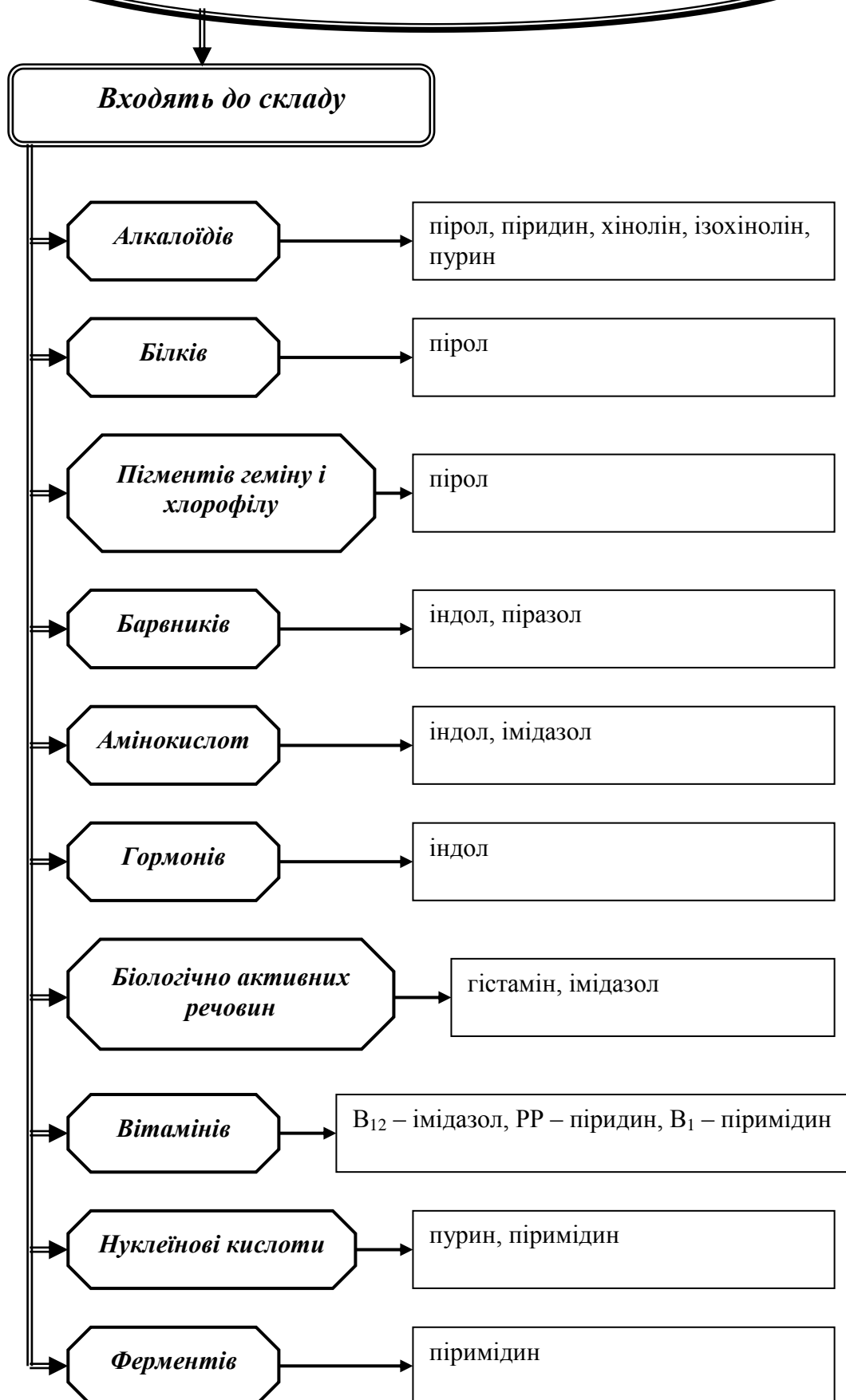
Шестнадцятичленна гетероциклічна система, містить атоми нітрогену, які одночасно входять до структури пірольних кілець.

Характерною особливістю є здатність координаційно зв'язувати йони металів, утворюючи комплекси:



хлорофіл *a*

Значення гетероциклічних сполук у природі



Застосування гетероциклічних сполук

