

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

О. І. Василькевич, О. В. Кофанова, О. Є. Кофанов

**ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.
ХІМІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

**ЧАСТИНА 3. ВУГЛЕВОДИ, АРОМАТИЧНІ ТА
ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра
за освітньою програмою «Інженерна екологія та
ресурсозбереження»
спеціальності 101 «Екологія»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2021

Рецензент Чумак Віталій Лукич, д-р хім. наук, проф., завідувач кафедри хімії і хімічної технології Національного авіаційного університету

Відповідальний

редактор Ткачук Костянтин Костянтинович, д-р техн. наук, проф.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 6 від 31.01.2020 р.)
за поданням Вченої ради Інституту енергозбереження та енергоменеджменту
(протокол № 6 від 25 листопада 2019 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

Василькевич Олександр Іванович, канд. хім. наук, доц.

Кофанова Олена Вікторівна, канд. хім. наук, д-р пед. наук, проф.

Кофанов Олексій Євгенович, канд. тех. наук, канд. екон. наук, ст. викл.

ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.

ХІМІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

ЧАСТИНА 3. ВУГЛЕВОДИ, АРОМАТИЧНІ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

Хімія навколишнього середовища. Хімія органічних сполук : у 3-х частинах. Частина 3. Вуглеводи, ароматичні та гетероциклічні сполуки [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 101«Екологія» / О. І. Василькевич, О. В. Кофанова, О. Є. Кофанов; КПІ ім. Ігоря Сікорського. Електронні текстові дані (1 файл: 2,80 Мбайт). Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 214 с.

Навчальний посібник призначений для допомоги студентам, які вивчають дисципліни "Хімія навколишнього середовища", "Хімія", "Органічна хімія", "Екологія людини" тощо. У посібнику приділена увага роз'ясненню основ утворення хімічного зв'язку в органічних сполуках, розглянуто класи органічних речовин, їх фізичні та хімічні властивості, способи добування тощо. Зроблено висновки щодо токсичності певних сполук та їх впливу на організм людини, на довкілля тощо, залежності токсичності цих речовин від їх концентрації у певному середовищі, а також від будови та наявності чи, навпаки, відсутності певних функціональних груп. Особливу увагу приділено складовим організма людини, процесам, що відбуваються у навколишньому середовищі за участю токсикантів.

Навчальне видання призначене для студентів спеціальності 101 «Екологія», 184 «Гірництво» та студентів інших технічних спеціальностей.

© О. І. Василькевич, О. В. Кофанова, О. Є. Кофанов, 2021

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021

ЗМІСТ

ВСТУП	8
РОЗДІЛ 18. ВУГЛЕВОДИ	10
18.1 Моносахариди	10
18.1.1 Будова	10
18.1.2 Одержання моносахаридів	15
18.1.3 Хімічні властивості	16
18.2 Дисахариди	25
18.3 Полісахариди	27
РОЗДІЛ 19. АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (АРЕНИ). БЕНЗЕН	29
19.1 Будова бензену. Ароматичність	29
19.2 Номенклатура. Ізомерія	34
19.3 Методи одержання	36
19.4 Фізичні властивості	38
19.5 Хімічні властивості	39
19.5.1 Електрофільне заміщення	39
19.5.1.1 Механізм електрофільного заміщення	40
19.5.1.2 Вплив замісників на реакції електрофільного заміщення	42
19.5.2 Реакції приєднання, окиснення, нуклеофільного заміщення	45
РОЗДІЛ 20. ГАЛОГЕНОПОХІДНІ АРЕНІВ	47
20.1. Класифікація, номенклатура, фізичні властивості	47
20.2 Методи одержання	47
20.2.1 Галогенування бензенового ядра	47

20.2.2 Галогенування бічного ланцюга	49
20.3 Хімічні властивості	51
20.3.1 Реакції електрофільного заміщення	51
20.3.2 Реакції нуклеофільного заміщення	51
20.3.3 Реакції металування	54
20.3.4 Діоксини	55
РОЗДІЛ 21. НІТРОАРЕНИ	56
21.1 Методи одержання	56
21.1.1 Пряме нітрування	56
21.1.2 Окиснення аренамінів	59
21.2 Хімічні властивості	59
Розділ 22. АРЕНСУЛЬФОКИСЛОТИ	63
22.1 Синтез аренсульфокислот	63
22.2 Фізичні і хімічні властивості	65
22.2.1 Реакції сульфогрупи	65
22.2.2 Заміщення в бензеновому ядрі	67
РОЗДІЛ 23. АРОМАТИЧНІ АМІНИ (АРЕНАМІНИ)	68
23.1 Синтез аренамінів	69
23.2 Фізичні і хімічні властивості	72
23.2.1 Кисотно-основні властивості	72
23.2.2 Електрофільне заміщення в бензеновому ядрі	73
23.2.3 Заміщення в аміногрупі	75
23.2.4 Реакції з нітритною кислотою	76

РОЗДІЛ 24. АРОМАТИЧНІ АЗО- ТА ДІАЗОСПОЛУКИ	77
24.1 Фізичні властивості	78
24.2 Синтез солей діазонію (реакція діазотування)	79
24.3 Синтез азосполук	82
24.4 Хімічні властивості	84
24.4.1 Реакції без виділення азоту	84
24.4.2 Реакції з виділенням азоту	87
РОЗДІЛ 25. ГІДРОКСИАРЕНИ (ФЕНОЛИ)	90
25.1. Класифікація і номенклатура	90
25.2. Методи одержання	91
25.2.1. Промислові методи	91
25.2.2. Лабораторні методи	93
25.3. Фізичні і хімічні властивості	95
25.3.1. Реакції по гідроксильній групі	96
25.3.2. Реакції електрофільного заміщення в бензеновому ядрі	101
25.3.3. Окиснення	108
25.4. Двоатомні феноли	109
25.5. Триатомні феноли	111
РОЗДІЛ 26. АРОМАТИЧНІ ОКСОСПОЛУКИ	113
26.1. Методи синтезу	114
26.2. Фізичні і хімічні властивості	118
РОЗДІЛ 27. АРОМАТИЧНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ	127
27.1. Методи одержання	127
27.2. Фізичні і хімічні властивості	129
27.3. Окремі представники	130

РОЗДІЛ 28. АРОМАТИЧНІ СИСТЕМИ З ІЗОЛЬОВАНИМИ ЦИКЛАМИ	135
28.1. Біфеніл	135
28.2. Дифенілметан	137
28.3. Трифенілметан	137
РОЗДІЛ 29. КОНДЕНСОВАНІ АРОМАТИЧНІ СИСТЕМИ	142
29.1. Нафтален	142
29.1.1. Методи одержання	143
29.1.2. Фізичні і хімічні властивості	144
29.1.3. Орієнтація електрофільного заміщення	150
29.2. Антрацен	152
29.2.1. Методи одержання	153
29.2.2. Фізичні і хімічні властивості	154
РОЗДІЛ 30. ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ	158
30.1. Класифікація і номенклатура	158
30.2. П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом. Пірол, фуран, тіофен	162
30.2.1. Загальні методи одержання	164
30.2.2. Специфічні методи одержання	165
30.2.3. Хімічні властивості	168
30.2.4. Застосування	175
30.3. Конденсовані п'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом	177
30.3.1. Індол	177
30.3.2. Карбазол	181
30.4. П'ятичленні гетероцикли з кількома гетероатомами	182
30.4.1 Піразол	183
30.4.2. Імідазол	184
30.5. Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом	185

30.5.1. Піридин	185
30.5.1.1. Способи одержання	186
30.5.1.2 Хімічні властивості	189
30.5.1.3. Найважливіші похідні	194
30.5.2. Конденсовані шестичленні гетероцикли	196
30.5.2.1. Хінолін. Ізохінолін	196
30.5.2.2 Акридин	201
30.6 Шестичленні гетероцикли з двома гетероатомами. Піридазин, піримідин, піразин	201
30.7. Конденсовані гетероцикли з декількома атомами Нітрогену. Пурин	204
ВИКОРИСТАНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА	207
ДОДАТКИ	208

ВСТУП

Органічні речовини мають велике значення для функціонування живих організмів. Вважається, що приблизно 90 % сухої маси клітин припадає на 4 основні типи органічних сполук, серед яких білки, вуглеводи, ліпіди та нуклеїнові кислоти (НК). Значно у менших кількостях в живих організмах містяться інші органічні сполуки (ОС) (наприклад, карбонові кислоти – молочна, яблучна, лимонна, піровиноградна, пальмітинова, стеаринова тощо, пігменти – хлорофіл, білірубін тощо), але й вони відіграють значну роль у різноманітних біохімічних процесах, без яких функціонування організма неможливе.

Зокрема, до основних функцій біомолекул у живих організмах належать такі:

- участь у біохімічних процесах обміну речовин – у ролі субстратів та/або метаболітів;
- участь у реакціях синтезу, утворенні складних макромолекул – білків або НК, полісахаридів, ліпідів, інших біологічних структур, зокрема, мембран, рибосом тощо;
- участь у регулятивних біохімічних процесах (вітаміни, гормони, внутрішньоклітинні регулятори), здійсненні фізіологічних функцій окремих клітин чи всього організму.

ОС присутні також в атмосфері, поверхневих і підземних водах, осадах, ґрунтах і гірських породах. Серед відходів виробництва багато ОС, деякі з яких є чужорідними для живих істот (ксенобіотики). Вони не засвоюються живими організмами, а в майже незмінному вигляді накопичуються в навколишньому середовищі, створюючи небезпеку для здоров'я людини.

Отже, навчальний посібник призначений для допомоги студентам, які вивчають дисципліни "Хімія навколишнього середовища", "Хімія",

"Органічна хімія", "Екологія людини" тощо. У посібнику приділена увага роз'ясненню основ утворення хімічного зв'язку в органічних сполуках, розглянуто класи органічних речовин, їх хімічні властивості тощо.

Зроблено висновки щодо токсичності певних сполук та їх впливу на організм людини, на довкілля тощо, залежність токсичності цих речовини від їх концентрації у певному середовищі, а також від будови та наявності чи, навпаки, відсутності певних функціональних груп. Особливу увагу приділено складовим організма людини, процесам, що відбуваються у навколишньому середовищі за участю токсикантів.

Навчальне видання призначене для студентів спеціальностей 101 "Екологія", 184 "Гірництво" та студентів інших технічних спеціальностей.

РОЗДІЛ 18

ВУГЛЕВОДИ

Вуглеводи (цукри) це полігідроксикарбонільні сполуки та їх похідні. Більшість із них мають брутто-формулу $C_n(H_2O)_n$, що дало підстави *К. Шмідту* (1844 р.) дати назву – вуглеводи ("вуглець і вода"), яка використовується в хімічній літературі і дотепер.

Вуглеводи надзвичайно поширені в рослинному і тваринному світі і, поряд з білками, нуклеїновими кислотами і ліпідами, є основними компонентами, з яких формуються клітини живих організмів.

У природі ~ 80 % сухої маси рослин і ~ 2 % сухої маси тварин припадає на вуглеводи. Синтез вуглеводів з CO_2 і H_2O під дією світла і хлорофілу (фотосинтез) є основою життєдіяльності рослин. Вуглеводи є першими органічними речовинами у колообігу Карбону в природі і є сполучною ланкою між мінеральними і органічними речовинами.

Вуглеводи поділяють на три групи:

- моносахариди – найпростіші полігідроксикарбонільні сполуки, що не піддаються гідролізу;
- олігосахариди – вуглеводні, що містять від двох до десяти моносахаридних залишків;
- полісахариди – природні полімери, що складаються з моносахаридних залишків і здатні гідролізуватися.

18.1 Моносахариди

18.1.1 Будова

За функціональними групами моносахариди поділяють на альдози (гідроксиальдегіди), кетози (гідроксикетони), нейтральні цукри (мають тільки

гідроксильні і карбонільні групи); кислі цукри (мають карбоксильну або іншу кислотну групу); аміномоносахариди, дезаксимоносахариди (замість гідроксильної групи мають атом Гідрогену).

За кількістю атомів Карбону в ланцюзі моносахариди поділяють на тріози (3 атоми Карбону), тетрози (4 атоми Карбону), пентози (5 атомів Карбону), гексози (6 атомів Карбону), вищі цукри (більше шести атомів Карбону).

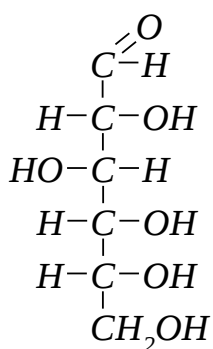
Повну загальну назву моносахариди утворюють з префікса альдо- або кето-, до якого додають назву числівника, що відповідає кількості атомів Карбону в ланцюзі, і закінчення (суфікса) -оза (альдопентоза, альдогексоза, кетопентоза і т. п.).

Найпоширенішими моносахаридами є *D*-глюкоза (виноградний цукор) і *D*-фруктоза (фруктовий цукор).

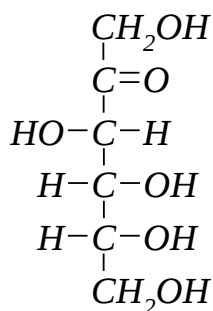
Глюкоза міститься у винограді та більшості солодких фруктів, входить до складу дисахаридів (мальтоза, лактоза тощо).

Фруктоза також міститься переважно в солодких фруктах (але у меншій кількості, ніж глюкоза), меді, помідорах, входить до складу дисахариду сахарози (цукрози), полісахариду інсуліну.

Е. Фішер, дослідивши просторові конфігурації глюкози і фруктози, запропонував для них такі проєкційні формули:



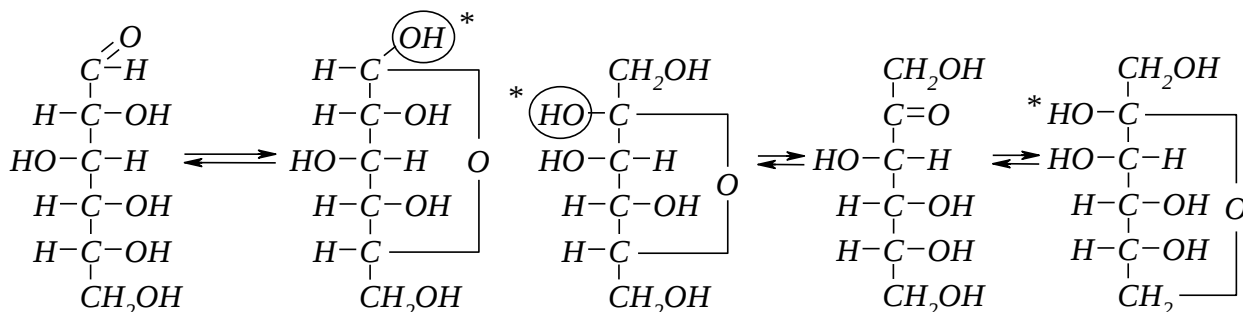
D-глюкоза



D-фруктоза

Проте дослідниками було встановлено, що фруктоза і глюкоза не вступають у реакції конденсації, полімеризації, з натрій гідросульфідом

NaHSO_3 , не забарвлюють розчини фуксинсульфітної кислоти. Це свідчить про існування моносахаридів у циклічній або напівацетальній формі (О. Коллі–Б. Толленс):



D -глюкоза D -глюкопіраноза D -фруктофураноза D -фруктоза D -фруктопіраноза

Напівацеталь утворюється внутрішньомолекулярною взаємодією карбонільної групи з гідроксидом біля δ -карбонового атома глюкози, або γ - чи δ -карбонових атомів фруктози.

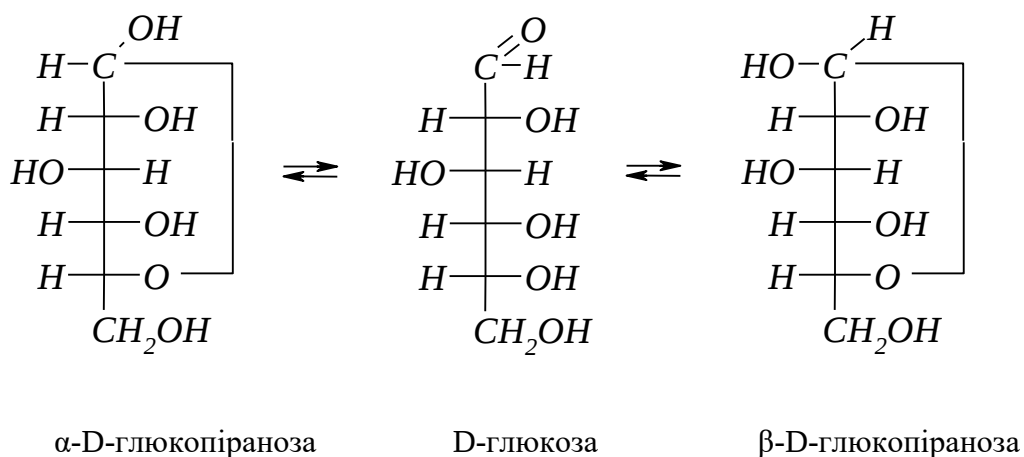
Напівацетальний гідроксил відрізняється за хімічними властивостями від чотирьох інших гідроксидів. Його називають *глікозидним гідроксидом* (у формулах його позначено зірочкою).

Таутомерія циклічної і відкритої форм називається *циклоланцюговою таутомерією*. Напівацеталі існують у піранозній і фуранозній формах.

Напівацетальна форма характерна для кристалічного стану гексоз. У водних розчинах утворюється рівноважна суміш циклічної і відкритої форм.

Моносахариди циклічної будови можуть мати α - або β -форми, які називають *аномерами* (від грец. *ано* – зверху).

В α -формі глікозидний гідроксил розташований з того самого боку, що й гідроксил, який визначає конфігурацію моносахариду в цілому (D - або L -) і бере участь в утворенні циклу. Рентгеноструктурний аналіз підтвердив, що НО-група при аномерному атомі Карбону розміщена з правого боку для α - D -ряду і з лівого боку – для β - D -ряду:

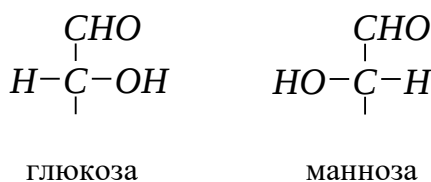


Аномери мають різні температури топлення, різні кути обертання площини поляризованого світла і є *діастереомерами* між собою, але не енантіомерами. При розчиненні однієї з форм у воді відбувається часткова ізомеризація одного аномєру в інший до встановлення стану рівноваги. При цьому змінюється значення кута обертання. Таке явище називають *мутаротацією* (від лат. mutare – змінювати, rotation – обертання) або *аномєризацією*.

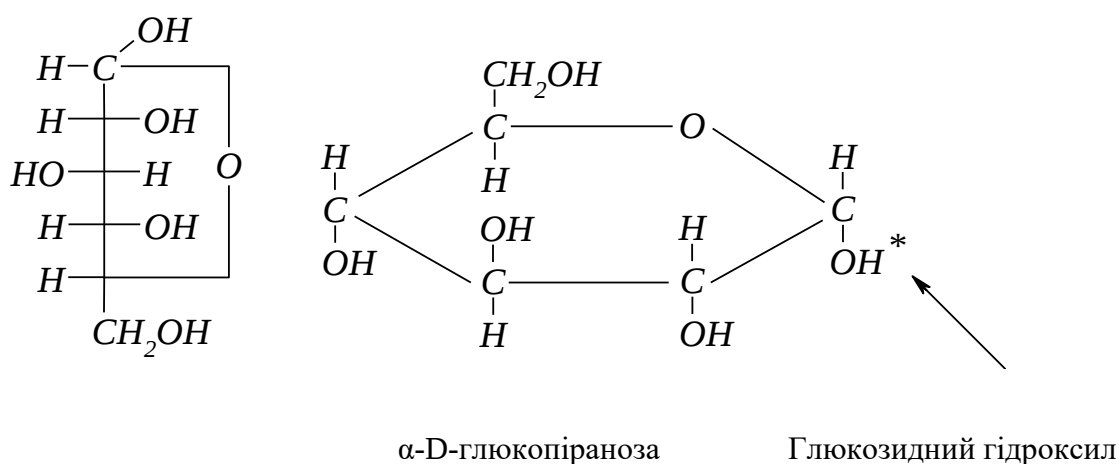
У водному розчині глюкози при 25 °C міститься 36 % α -D-глюкопіранози, 64 % β -D-глюкопіранози і ~0,02 % D-глюкози у відкритій формі. Фруктоза у водному розчині після мутаротації складається з 76 % β -D-фруктопіранози, 20 % β -D-фруктофуранози і 4 % α -D-фруктофуранози.

Отже, *аномєри* – діастереоізомери, що розрізняються між собою лише конфігурацією при аномєрному (напівацетальному) атомі Карбону.

Епімери – діастереоізомери з декількома хіральними атомами, що відрізняються конфігурацією лише при одному (епімерному) атомі. Часто таким атомом, що викликає утворення епімерів, є другий зверху атом Карбону. Епімерами, наприклад, є глюкоза і манноза:



Циклічну будову моносахаридів можна зображати *формулами Хеуорса* (1929 р). У них атоми, що розміщені у *формулах Коллі–Толленса* ліворуч, розташовуються зверху (крім атому Гідрогену біля п'ятого атома Карбону), а ті, що розміщені праворуч, – знизу площини кільця:



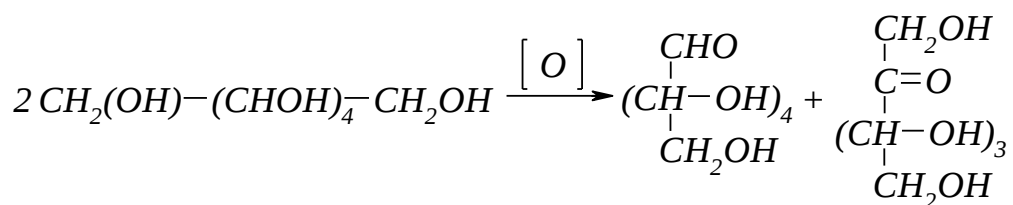
Фактично глюкоза і фруктоза не мають пласкої будови, а існують у вигляді просторових конформерів у формі "ванни" (шість конформерів) або у формі "крісла" (два конформери).

Отже, для моносахаридів характерні всі основні види ізомерії: структурна, стерична і конформаційна.

Альдогексози у відкритій формі містять чотири хіральних атоми Карбону, і кількість стереоізомерів для них становить $2^4 = 16$: вісім пар енантіомерів (вісім *D*-ряду і вісім *L*-ряду).

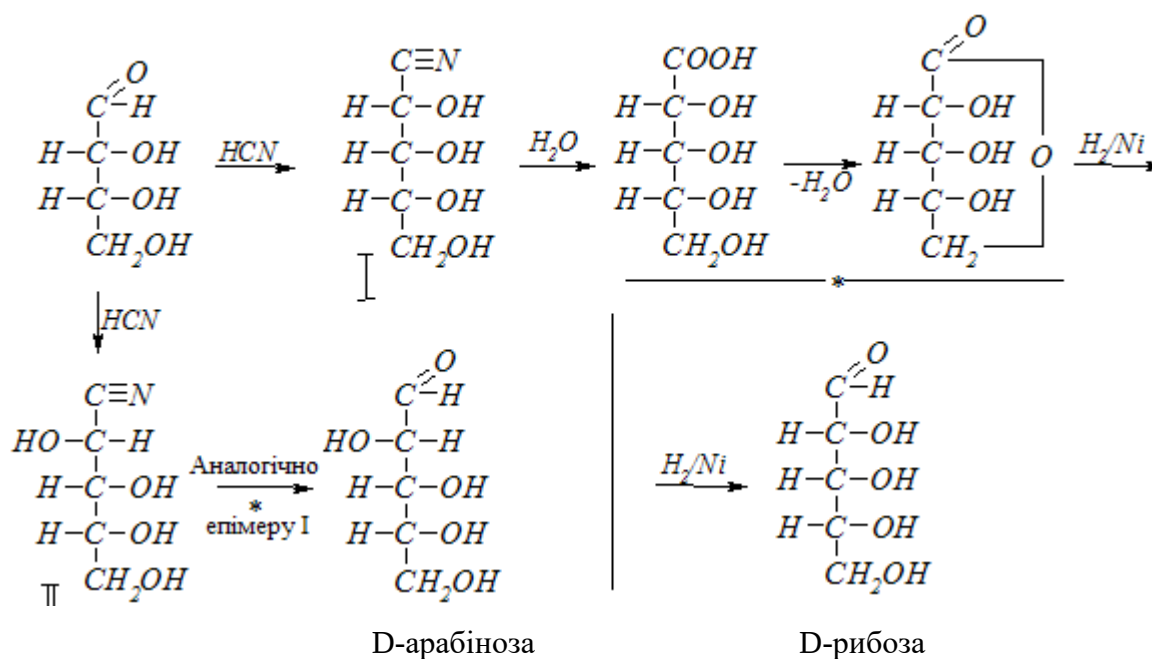
Для напівацетальної форми альдогексоз кількість хіральних атомів становить 5 (32 етероізомери).

Для кетогексоз у відкритій формі (три хіральних атоми) стереоізомерів 8, які утворюють чотири пари енантіомерів (чотири *D*-ряду і чотири *L*-ряду).



▪ 4. Гідроксинітрильний синтез Г. Кілліані – Е. Фішера

Метод дозволяє синтезувати вищі моносахариди з нижчих. Приєднання ціанідної групи до карбонілу моносахарида приводить до утворення суміші епімерів гідроксинітрилів I і II. Подальші реакції гідролізу, гідратації і відновлення приводять до альдопептоз – D-рибози з епімеру I і D-арабінози з епімеру II.

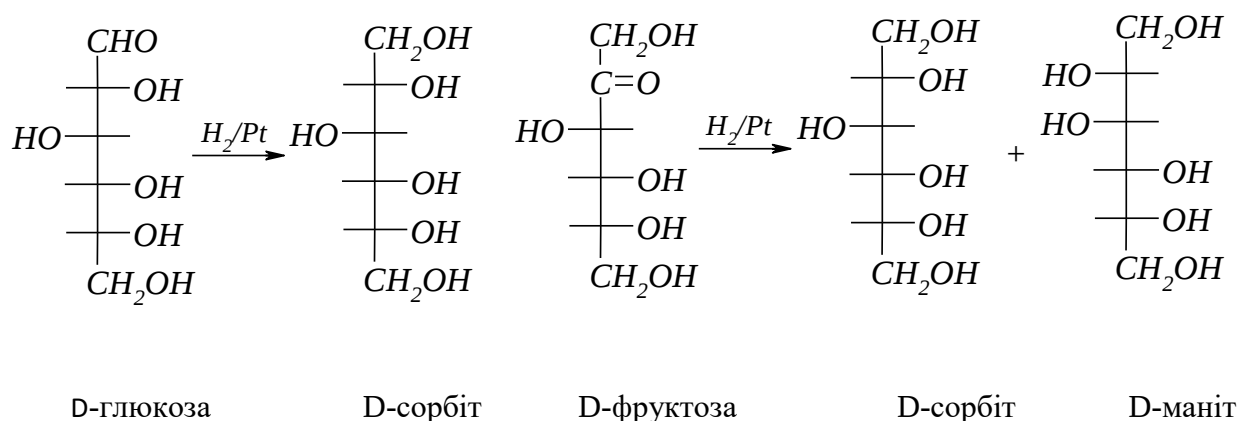


18.1.3 Хімічні властивості

Для моносахаридів характерні властивості спиртів, карбонільних сполук і напівацеталів.

1. Відновлення

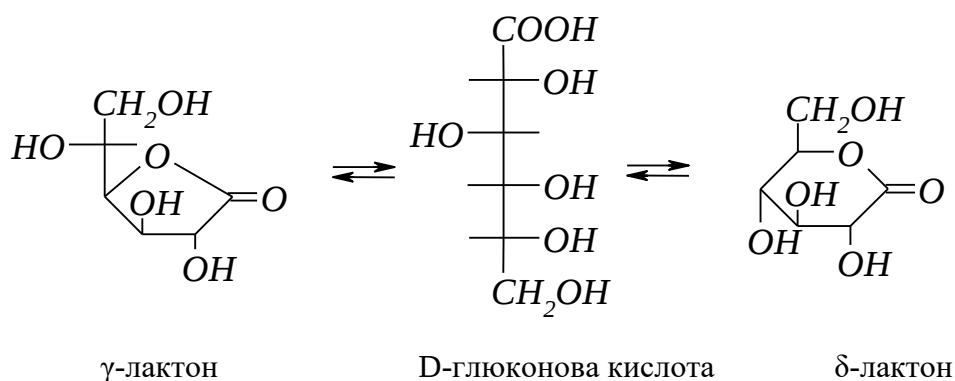
Моносахариди відновлюються до поліолів. Альдози утворюють тільки один поліол, а кетози утворюють два стереоізомерні спирти:



У лабораторії відновлення виконують переважно натрій борогідридом NaBH_4 , амальгамою Натрію, а у промисловості – воднем над скелетними платиновими, паладієвими та нікелевими каталізаторами за кімнатної температури й атмосферного тиску.

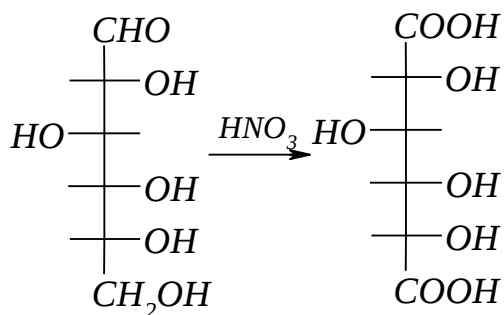
2. Окиснення

Найлегше окиснюється альдегідна група з утворенням альдонових кислот, які легко перетворюються на лактони з переважанням у суміші γ -форми:



Для окиснення альдегідної групи застосовують м'які окисники (зокрема, розведена нітратна кислота HNO_3 , бром тощо).

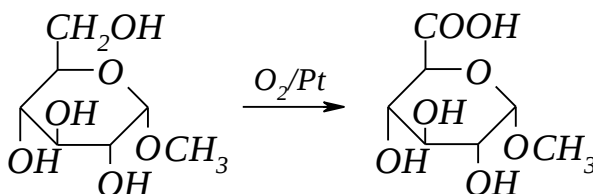
При одночасному окисненні альдегідної і первинної гідроксильної груп нітратною кислотою утворюються дикарбонові гідроксикислоти – альдарові кислоти:



D-глюкоза

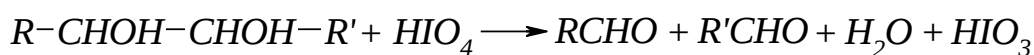
D-глюкоєва кислота (цукрова кислота)

Каталітичне окиснення первинної спиртової групи (при захисті від окиснення альдегідної групи переведенням її в глюкозид або яку-небудь іншу похідну) приводить до уронових кислот:

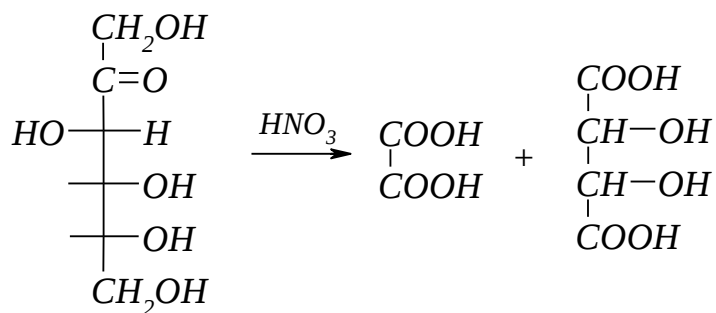


α -метил-D-глюкопіранозидуєва кислота

Йодна кислота та плумбум(IV) ацетат розщеплюють α -гліколи з утворенням альдегідів. При цьому первинна спиртова група окиснюється до формальдегіду. Реакція відбувається кількісно, тому її використовують для визначення будови моно-, оліго- і полісахаридів:



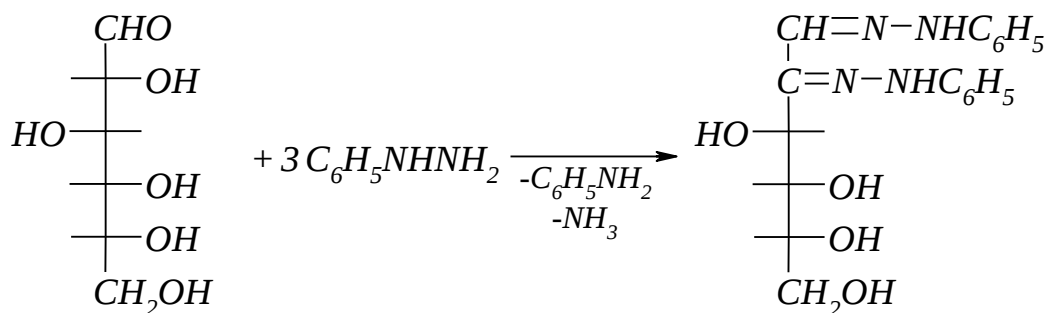
Фруктоза (кетогексоза) окиснюється важче, ніж глюкоза (альдогексоза) і часто з розщепленням вуглеводневого ланцюга:



Винна кислота

3. Реакція за карбонільною групою

З гідроксиламіном утворюються оксими, з гідразинами – гідразони; за надлишку фенілгідазину – оزازони, оскільки гідроксильна група в α -положенні окиснюється до оксогрупи, яка також реагує з фенілгідазином:



D-глюкоза

Озозон D-глюкози

Оزازони широко використовуються у встановленні будови моносахаридів.

4. Естери

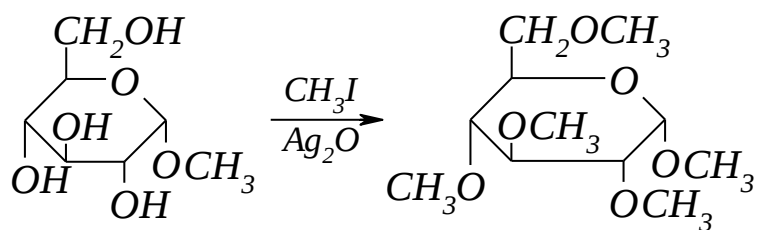
Ацилюванням оцтовим ангідридом у піридині на холоді одержують повні ацетати зі збереженням конфігурації у C_1 .

Бензоїлювання бензоїлхлоридом у піридині (або за наявності лугу) за Шоттен*–Бауманом** можна провести селективно за первинною спиртовою групою або глікозидним гідроксилом.

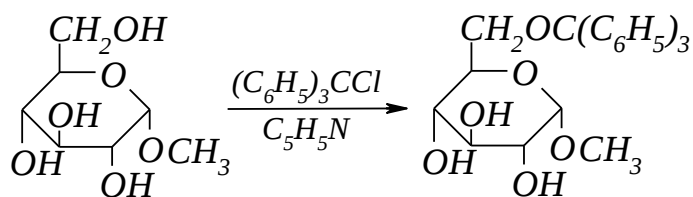
Піридинсульфотриоксид у піридині за кімнатної температури естерифікує передусім первинну спиртову групу. Сульфоестери легко розщеплюються кислотами.

5. Етери

Метилують моносахариди метилйодидом за наявності аргентум оксиду або диметилсульфатом за наявності натрій гідроксиду:



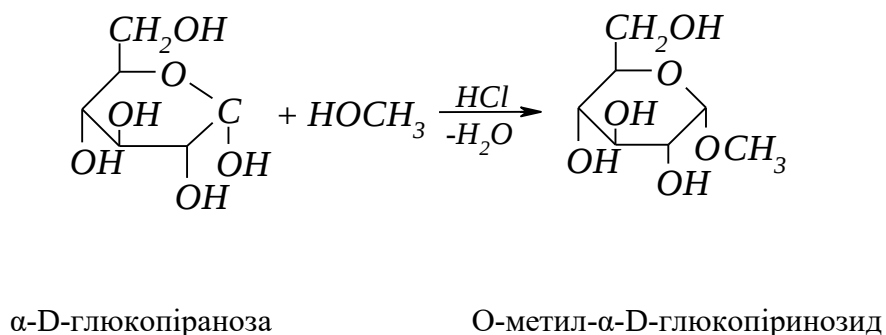
Метильовані моносахариди поширені в природі, зокрема, є в складі полісахаридів. У синтетичній хімії вуглеводів мають важливе значення трифенілметиллові (тритилові) етери. Вони утворюються переважно за первинною спиртовою групою в реакції моносахаридів з трифенілхлорметаном у піридині:



*Шоттен (1853–1910 рр.) – німецький хімік.

**Бауман (1846–1896 рр.) – німецький хімік.

Тритильна група легко відщеплюється в кислому середовищі, але є стійкою до дії основ. При дії на глюкозу метилового спирту в присутності соляної (хлоридної) кислоти реагує тільки глікозидний гідроксид, інші чотири НО-групи глюкози не реагують.

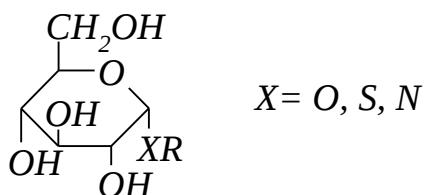


Глікозидна гідроксильна група відрізняється від інших гідроксилів. Для неї характерні реакції нуклеофільного заміщення.

Механізм алкілювання за глікозидним гідроксидом полягає в заміщенні його CH_3O -групою. При алкілюванні інших гідроксильних груп галогеналкілами механізм реакції полягає в заміщенні атомів Гідрогену НО-груп алкілами.

Глікозиди – численний клас органічних сполук. Розрізняють О-глікозиди, S-глікозиди, N-глікозиди.

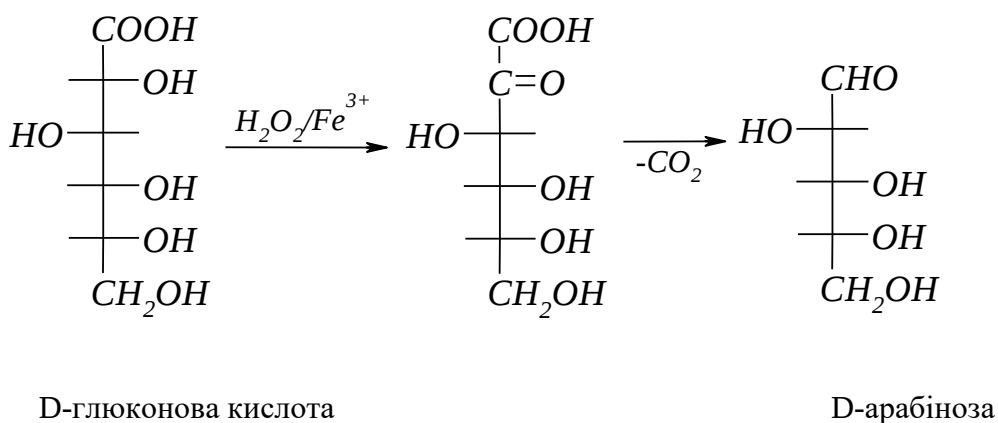
Найпоширенішими в рослинному світі є О-глікозиди.



6. Скорочення та подовження карбонового ланцюга моносахаридів

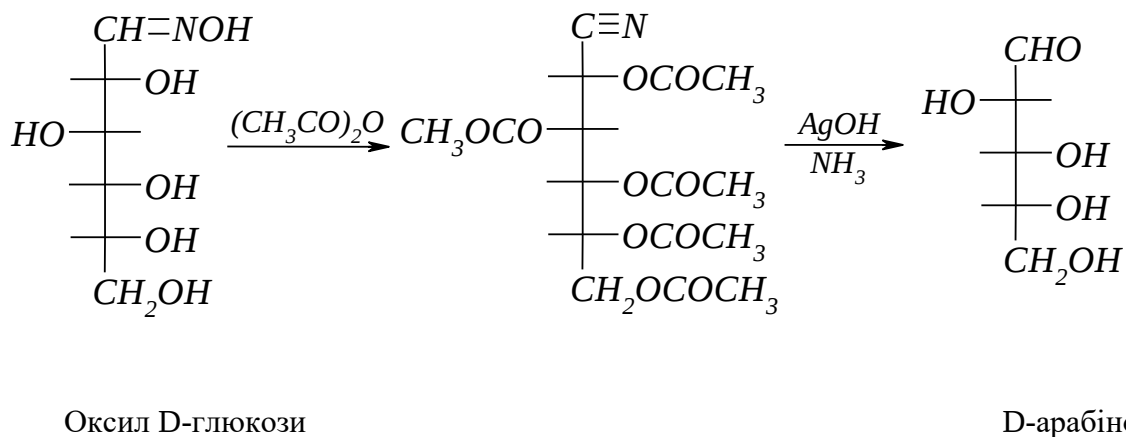
- – Метод Руфера (1899 р.).

Окиснення гідроген пероксидом за наявності іонів Феруму (III):



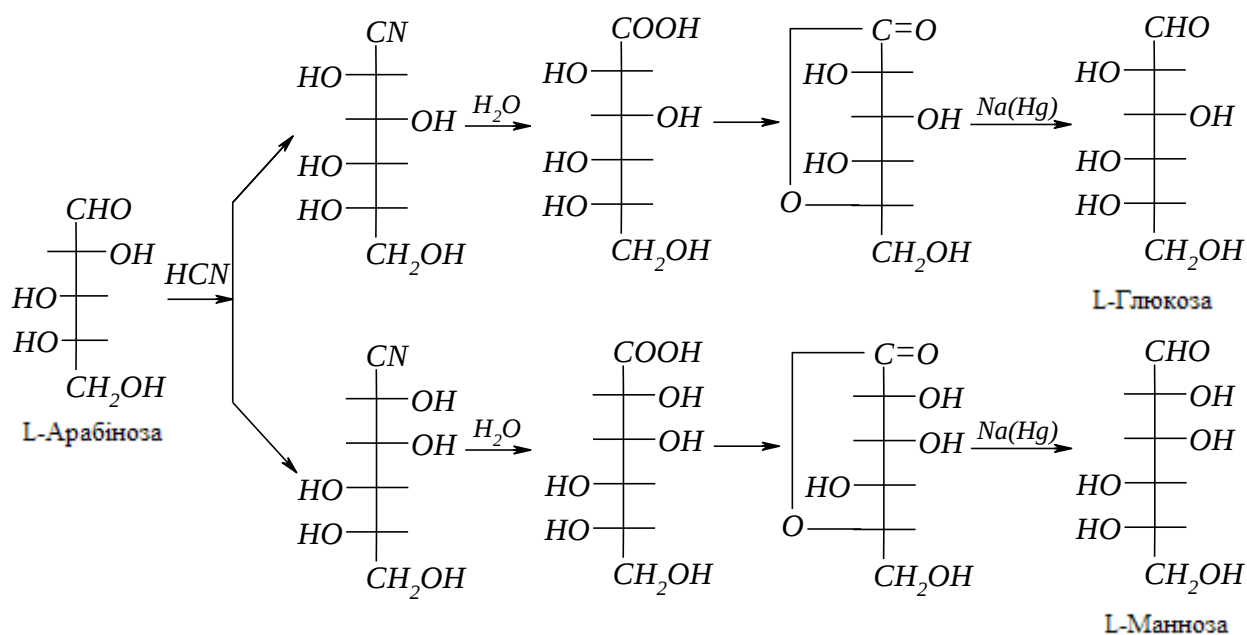
- – Розщеплення за Волем (1893 р.)

Дією гідроксиламіну на моносахариди одержують оксим, який оцтовим ангідридом одночасно дегідратують і ацилюють. Обробка амоніачним розчином аргентум гідроксиду вилучає нітрильну групу, і одночасно амонолізом ацетоксильних груп регенеруються гідроксильні групи.



▪ – Синтез Кіліані (ціангідринний метод)

Приєднання HCN до альдоз утворює два енантіомерні нітрими, які гідролізом перетворюються в альдонові кислоти, а ті – легко переходять у γ -лактони. Її відновлення амальгамою Натрію дає альдози:



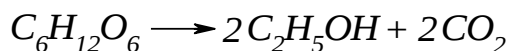
На стадії γ -лактонів завдяки різній розчинності епімери розділяють на індивідуальні продукти.

7. Бродіння

Моносахариди, переважно гексози, а також дисахариди мальтоза, сахароза, лактоза після гідролізу здатні вступати в анаеробне (без доступу кисню) розщеплення під впливом ферментів. Хімізм бродіння є досить складним.

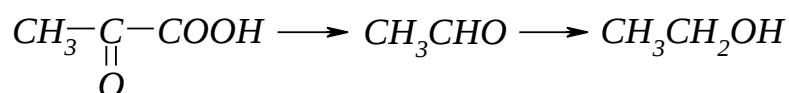
Природа продуктів бродіння залежить від типу мікроорганізмів, субстрату, рН середовища, наявності кисню. Відомі різні види бродіння: спиртове, оцтовокисле, молочнокисле, гліцеринове, пропіоновокисле, маслянокисле (бутиратнокисле), ацетон-бутанольне.

При спиртовому бродінні гексози *D*-глюкоза, *D*-фруктоза, *D*-маноза під впливом певних ферментів розщеплюються на етиловий спирт і вуглекислий газ:

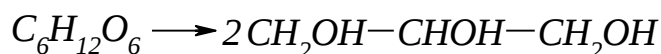


Спрощена схема перетворень може мати вигляд: глюкоза → гліцериновий альдегід → гліцерінова кислота → піровиноградна кислота → оцтовий альдегід → етиловий спирт.

Піровиноградна кислота під впливом ферменту піруватдекарбоксилази перетворюється на оцтовий альдегід, який відновлюється ферментом алкогольдегідрогеназою до етанолу:

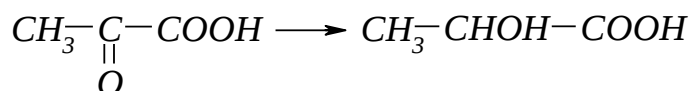


При зміні умов спиртового бродіння можна отримати гліцерин:



При оцтовокислому бродінні етанол в атмосфері повітря окиснюється альдегіддегідрогеназою, яку виділяють оцтовокислі бактерії, до оцтової кислоти. Так одержують харчову оцтову кислоту.

При молочнокислому бродінні під впливом молочнокислих бактерій піровиноградна кислота відновлюється до молочної кислоти:



Ця реакція лежить в основі виробництва самої молочної кислоти, хліба, кисломолочних продуктів, силосування кормів у сільському господарстві. За участю молочнокислих бактерій відбувається квашення плодів і овочів, де утворюються молочна й оцтова кислоти і етиловий спирт.

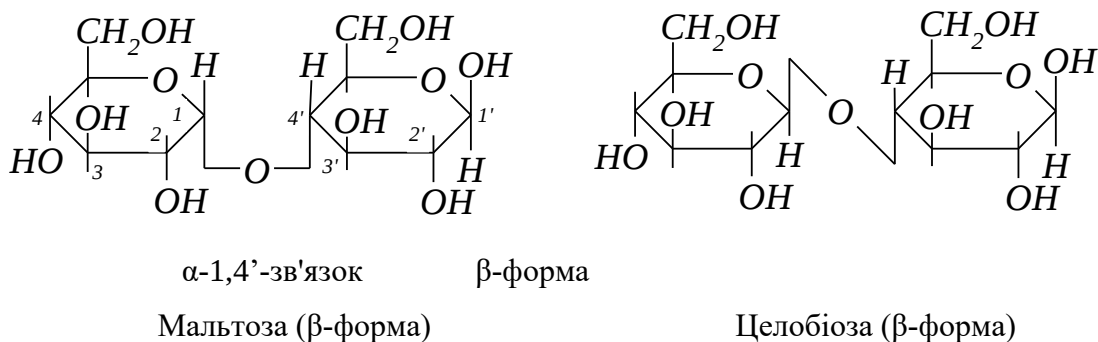
18.2 Дисахариди

Дисахариди це сполуки, що складаються з двох залишків моносахаридів, сполучених між собою *глікозидним зв'язком*. Їх поділяють на відновлюючі (відновлюють деякі метали з їх оксидів) і невідновлюючі.

Відновлюючі дисахариди утворюються за рахунок глікозидного гідроксилу лише одного моносахариду. У невідновлюючих дисахаридів зв'язок утворюється за участю двох глікозидних гідроксильних груп. Невідновлюючі дисахариди не відновлюють оксидів металів, не здатні до мутаротації через відсутність таутомерії, існують тільки в циклічній формі.

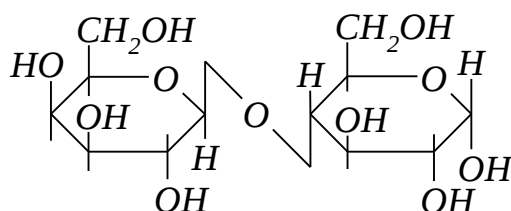
До відновлюючих дисахаридів належать мальтоза (солодовий цукор, продукт неповного гідролізу крохмалю), целобіоза (проміжний продукт гідролізу целюлози), лактоза (молочний цукор).

Мальтоза побудована з β -D-глюкопіранозних форм. Кристалічна мальтоза існує переважно в β -формі. Кисневий місток утворюється за участю гідроксилів при 1-му і 4-му атомах Карбону і називається 1,4'-глікозидним зв'язком. У водних розчинах здатна до цикло-ланцюгової таутомерії, тому і проявляє всі властивості карбонільної групи (окиснюється до кислоти, відновлюється). Гідролізується до D-глюкопіранози. Мальтоза менш солодка, ніж сахароза.



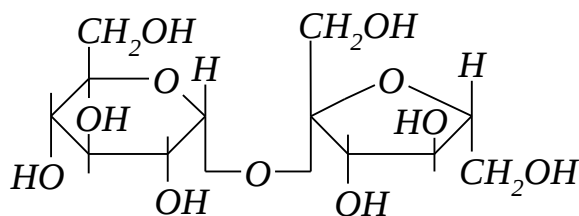
Целобіоза побудована з β -D-глюкози. Для кристалічної целобіози характерна β -форма.

Лактоза побудована із залишків β -D-галактопіранози і α -D-глюкопіранози. Існує переважно в α -формі. Міститься у коров'ячому молоці (до 5 %), у жіночому молоці (до 8 %) тощо. Менш солодка, ніж сахароза. Стійкіша до вологи від інших дисахаридів. Використовують для дитячого харчування, фармацевтичних препаратів та ін.



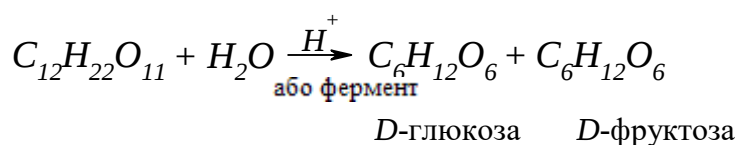
Залишок β -D-галактопіранози α -форма
Лактоза (α -форма)

Невідновлюючий дисахарид – сахароза (буяковий або тростинний цукор), складається із залишків α -D-глюкопіранози і β -D-фруктофуранози, сполучених α -1,2'-глікозидним зв'язком:



Сахароза

При гідролізі сахарози утворюється суміш D-глюкози і D-фруктози в піранозній формі (штучний мед):



18.3 Полісахариди

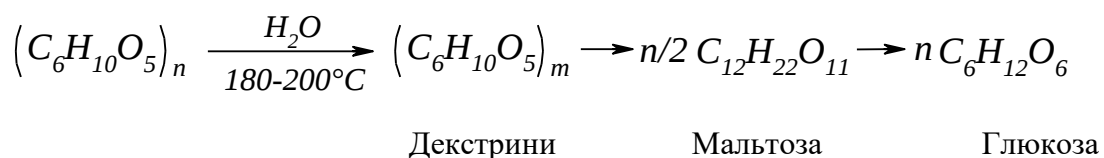
Полісахариди – високомолекулярні природні вуглеводи, що складаються із залишків моносахаридів, сполучених глікозидними зв'язками. Основні полісахариди – целюлоза (клітковина), крохмаль, глікоген, пектинові речовини, біополімери водоростей.

Крохмаль – полісахарид рослин, накопичується в насінні, бульбах картоплі, коренях тощо. Складається, в основному, з двох полісахаридних компонентів: амілози (20...30 %) і амілопектину (70...80 %).

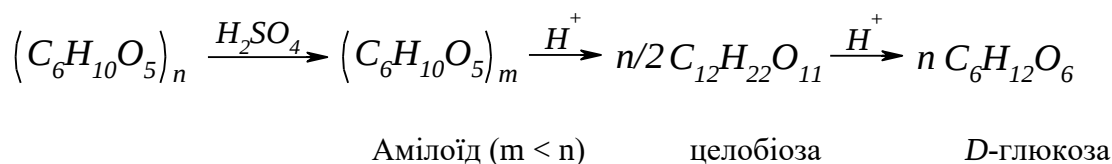
Амілоза – лінійний полісахарид з (1-4)-зв'язками між залишками α -D-глюкопіранози (~ 1000 залишків). Припускають спіралеподібну структуру.

Амілопектин – полісахарид із розгалуженою структурою, що складається із залишків α -D-глюкози з 1-4'-зв'язками в основному ланцюзі і α -1-6'-глікозидними зв'язками, які спричинюють розгалуження. Ступінь поліконденсації для амілопектину становить 600–5000.

Гідроліз крохмалю має ступінчастий характер, протікаючи з утворенням *декстринів* (його аналоги з меншою молекулярною масою), мальтози і глюкози:



Целюлоза (клітковина) – побудована із залишків β -D-глюкози за участю β -1,4'-глікозидних зв'язків (аналогічно целобіозі). Макромолекули целюлози мають лінійну будову; кількість моносахаридних залишків може досягати 10000. У воді не розчиняється, але розчиняється в амоніачному розчині $Cu(OH)_2$ (*реактив Швейцера*), концентрованому розчині $ZnCl_2$, концентрованій H_2SO_4 . Гідроліз проходить важче, ніж гідроліз крохмалю:



Целюлоза надзвичайно поширена в світі. Її вміст у деревині становить 40–50 %, у ваті бавовнику – до 98 %. Виділяють хімічною обробкою деревини: сумішшю кальцій гідросульфїту й сульфїтної кислоти (сульфїтний метод), їдким натром (натронний метод) або натрій гідроксидом із натрій сульфїдом (сульфїдний метод) за підвищеної температури під тиском.

Ферментів, що розщеплюють β -глікозидні зв'язки в тракті людини, на відміну від тварин, немає, тому людина не здатна перетравлювати целюлозу.

Целюлоза та її похідні мають величезне практичне значення. З повністю нітрованої целюлози, що утворюється під дією концентрованих нітратної і сульфатної кислот, виготовляють порох.

Ацетат целюлози застосовують для виробництва ацетатного шовку, кіно- і фотоплівок. З целюлози одержують також віскозне волокно для виробництва тканин, шинного корду, целофану тощо; папір, етиловий (гідролізний) спирт шляхом гідролізу до глюкози, яку далі піддають бродінню.

Глікоген (тваринний крохмаль) побудований з D-глюкози. За структурою є найближчим аналогом амілопектину.

До полісахаридів водоростей належить *агар*. У промисловості його одержують екстракцією червоних водоростей; використовують як гелеутворювальний агент.

Камеді – полісахариди, що виділяються у вигляді в'язких розчинів чи склоподібних мас при ушкодженні кори багатьох рослин. Складаються з кислих і нейтральних біополімерів.

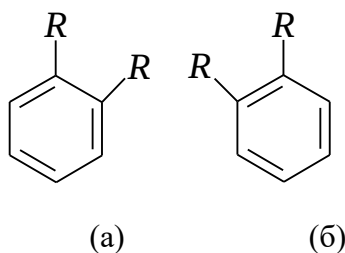
РОЗДІЛ 19

АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (АРЕНИ). БЕНЗЕН

Ароматичними вуглеводнями (аренами) називають карбоциклічні вуглеводні із бензеновими (бензен і його гомологи) або конденсованими бензеновими кільцями (нафтален, антрацен та ін.). Найпростіший арен – бензен (бензол) C_6H_6 , виділений Фарадеем у 1825 р. з конденсату світильного газу (продукту піролізу китового жиру). Сучасна назва – "бензен" дана Лібіхом, а сполуки, що за складом і хімічними властивостями подібні до бензену, за їх аромат стали називати "ароматичними" (Кекуле, 1860 р.).

19.1 Будова бензену. Ароматичність

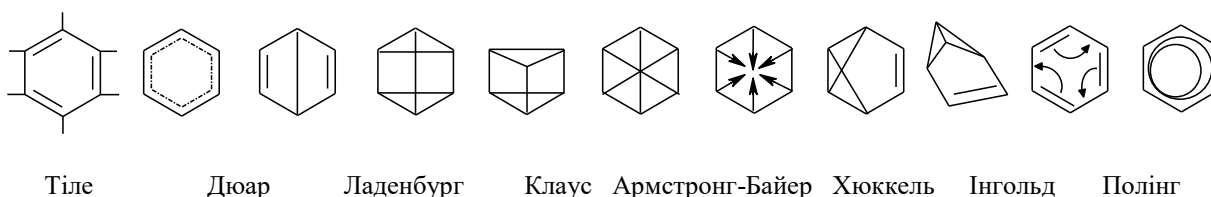
Кекуле запропонував для бензену структурну формулу шестичленного циклу, що відповідає 1,3,5-циклогексатрієну. Але формула з трьома ізольованими подвійними зв'язками не узгоджувалася з тим фактом, що не існує двох о-ізомерів.



Згідно з формулою Кекуле, структури (а) і (б) повинні відповідати двом різним ізомерним сполукам. Насправді, двох о-ізомерів не існує. Отже, всі атоми Карбону в бензені рівноцінні. Для пояснення цього факту Кекуле висунув гіпотезу про швидку "осциляцію" – міграцію подвійних зв'язків у бензені (1872 р.).

Пізніше *Тіле** (1889 р.) запропонував теорію "парціальних валентностей", згідно з якою в ненасичених сполуках кожний атом Карбону має часткову вільну валентність, і в бензеновому ядрі вони "замикаються" біля одинарного зв'язку, що вирівнює різницю між простими і подвійними зв'язками.

Багато вчених, намагаючись пояснити властивості бензену, висували свої гіпотези щодо його будови і пропонували різні структурні формули.



Зокрема, *Армстронг і Байєр* припускали, що в молекулі бензену четверті валентності всіх шести атомів Карбону спрямовані до центра й насичують одна одну. Інгольд (1926 р.) вважав, що у молекулі бензену електрони π -зв'язків зміщені до простих δ -зв'язків, в ізольованому стані не існують, а вирівнюються між одинарними зв'язками.

Сучасне обґрунтування будови бензену дано квантово-хімічною теорією. Атоми Карбону в бензені перебувають у стані sp^2 -гібридизації. Кожний атом утворює два С–С δ -зв'язки і один з С–Н δ -зв'язок. Шість негібридизованих р-орбіталей перпендикулярні до площини циклу і паралельні одна до одної.

Бічне перекривання цих р-орбіталей дає єдину π -електронну хмару. Шість р-електронів делокалізовані по шести карбонових атомах.

Довжина зв'язків у бензені 0,139 нм, в алканах – 0,154 нм, в алкенах – 0,134 нм. Кути між зв'язками дорівнюють 120 град.

Бензен є неполярною сполукою ($\mu = 0$). Утворення єдиної π -електронної хмари дає значний виграш в енергії порівняно з локалізованою системою (~ 150 кДж/моль).

*Тіле Ф. К. Й. (1865–1918 рр.) – німецький хімік.

Оскільки в бензені є надлишок електронної густини (π -електронна хмара), то для нього характерні реакції з електронодефіцитними частинками – електрофілами і вільними радикалами. Тому для бензену і його гомологів характерні реакції заміщення, у яких зберігається ароматність системи, а не реакції приєднання.

Бензен стійкий до дії окисників, виявляє більшу термічну стійкість, ніж аліфатичні трієни. Особливі властивості бензену, його гомологів і похідних пов'язували з таким поняттям як ароматичність, яке тривалий час не мало однозначного трактування. Чітке визначення ароматичності дано Хюккелем (1931 р.) на основі квантово-хімічної теорії.

Правило Хюккеля: *ароматичність* сполук повинна відповідати таким умовам:

- циклічність структури;
- компланарність структури (пласка молекула);
- наявність $(4n + 2)$ -спряжених (делокалізованих) π -електронів при $n = 0, 1, 2$ і т. д.

Сполука не є ароматичною, якщо хоча б один пункт цього правила не дотриманий.

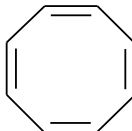
Бензен – сполука ароматична. Тепер його умовно зображають як формулою Кекуле, так і формулою Полінга:



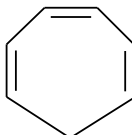
Молекула бензену пласка, циклічна, має 6 ($n = 1$)-спряжених π -електронів.

Правило Хюккеля повинні підлягати системи з десятима ($n = 2$), чотирнадцятьма ($n = 3$), вісімнадцятьма ($n = 4$) і т. д. π -електронами.

Циклооктатетраєн має 8 спряжених π -електронів – правило не дотримане, тому це неароматична сполука:



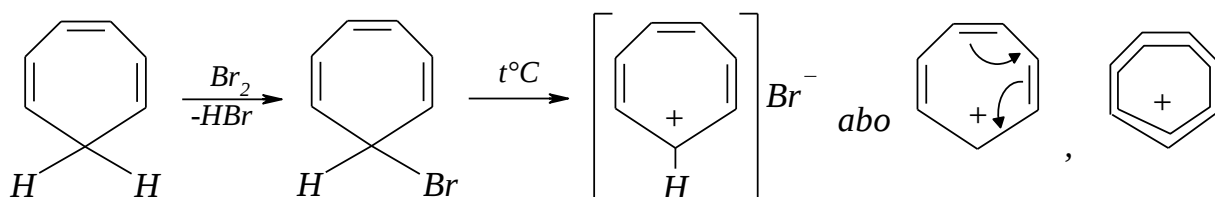
Циклогептатрієн: π -електрони не спряжені – неароматична сполука.



Правило Хюккеля, що стосується передусім моноциклічних систем, можна застосувати й для поліциклічних вуглеводнів із замкнутою системою спряження (нафтаєн – 10 π -електронів, антрацен, фенатрен – чотирнадцять π -електронів).

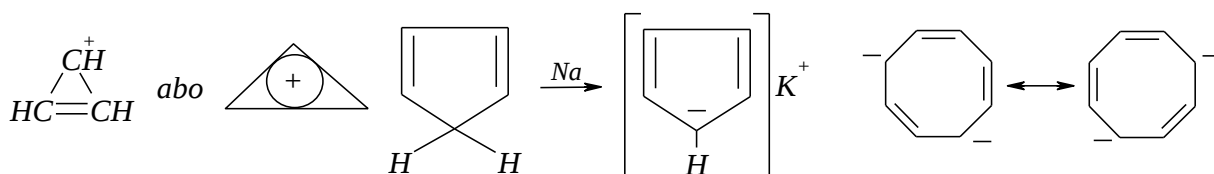
Правило Хюккеля підпорядковується не тільки бензен, його гомологи і похідні, але й сполуки, що не містять бензенового кільця, так звані небензоїдні ароматичні сполуки, в тому числі іони, гетероцикли та інші.

Сьогодні відомі стійкі катіони циклогептатрієнілію (катіон тропілію) і циклопропенілію (аніон циклопентадієнілію і діаніон циклооктатетраєну), що мають властивості ароматичних сполук.



Катіон тропілію – система циклічна, пласка, 6 π -електронів ($n = 1$) делокалізовані по семи карбонових атомах через позитивний заряд.

Циклопропен легко відщеплює гідрид-іон, перетворюючись на стійкий ароматичний катіон циклопропенілію (плаский, циклічний з двома π -електронами ($n = 0$), що делокалізовані через позитивний заряд по трьох карбонових атомах.



Нагрівання циклопентадієну з калієм або натрієм в ксилені дає аніон, що здатен утворювати стійкі комплекси з іонами перехідних металів (наприклад, з Fe^{2+} комплекс фєроцен не розкладається в разі нагрівання до 470°C); стійкі до кислот і основ; хімічні властивості подібні до бензену.

Аніон циклопентадієнілію – ароматичний (плаский, циклічний, 6 π -електронів ($n = 1$)) делокалізовані по п'яти карбонових атомах.

Діаніон циклооктатетраєну, що утворюється під дією лужних металів, відповідає вимогам ароматичності (плаский, циклічний, 10 π -електронів, делокалізовані по восьми карбонових атомах).

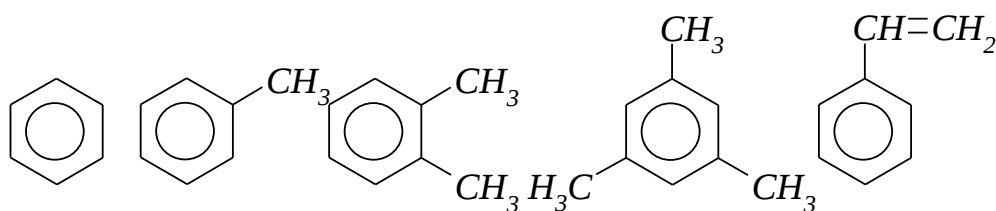
Енергію спряження або делокалізації можна оцінити, виходячи з теплоти гідрування. Так, при гідруванні циклогексену виділяється ~ 120 кДж/моль. При гідруванні бензену слід очікувати виділення $3 \cdot 120 = 360$ кДж/моль, а фактично виділяється 208 кДж/моль.

Різниця теплот гідрування, що складає 152 кДж/моль, є кількісною характеристикою ефекту спряження в бензені порівняно з гіпотетичним 1,3,5-циклогексантиєном.

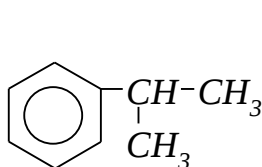
Сьогодні визначення ароматичності сполук калориметричними методами практично не використовується. Нові критерії ароматичності з'явилися із застосуванням ПМР-спектроскопії: сигнали протонів бензену знаходяться при 6,5...8,5 м. ч., тоді як сигнали протонів алкенів при 4,6...5,5 м. ч.

19.2 Номенклатура. Ізомерія

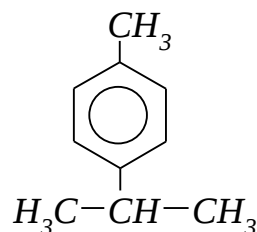
Правила *IUPAC* дозволяють називати сім вуглеводнів тривіальними назвами із закінченням -ен подібно до загальної назви – ацени. Проте,



Бензен	толуен	о-ксилен	мевитилен	стирен
(бензол)	(толуол)	(о-ксилол)		(стирол)



кумен
(кумол, ізопропіл-бензол)



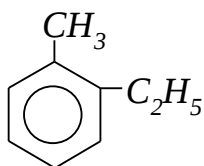
п-цимен
(п-цимол, п-метил-ізопропіл-бензол)

продовжують використовувати традиційні назви із закінченням -ол. Три тривіальні назви бензен, толуен і стилен можна використовувати також для побудови назв їх похідних. У випадку декількох однакових метильних або вінільних замісників за основу назви похідних використовують бензен, а не толуен чи стилен.

Положення замісників у бензеновому ядрі позначають найменшими цифрами. Вуглеводневі залишки в назвах сполук розміщують як префікси за

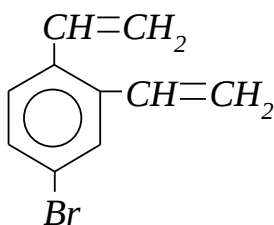
абеткою. Найпростіший залишок від бензену – C_6H_5- називають фенілом, феніл-радикалом (від старої назви бензену – "фен").

За наявності в ядрі лише двох замісників замість цифрового 1,2-, 1,3-, 1,4- можна використовувати позначення, відповідно, орто- (о-), мета- (м-), пара- (п-):



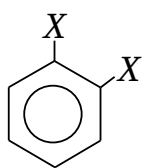
1-етил-2-метилбензен (о-етилметилбензен)

або 2-етитолуен, о-етилтолуен

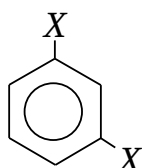


4-бромо-1,2-дивінілбензен, а не 4-бромо-2-вінілстирен.

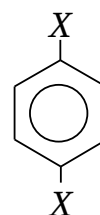
Дизаміщені бензени з однаковими замісниками мають тільки три ізомери: орто-(1,2-), мета-(1,3-) і пара-(1,4-) ізомер.



о-ізомер



м-ізомер



п-ізомер

Тризаміщені бензени з однаковими замісниками також мають три ізомери: 1,2,3-, 1,2,4- і 1,3,5-тризаміщений бензен. Тетразаміщені бензени можуть існувати в таких трьох ізомерах: 1,2,3,4-, 1,2,3,5- і 1,2,4,5-тетразаміщений бензен. У випадку трьох різних замісників можливі десять ізомерів.

19.3 Методи одержання

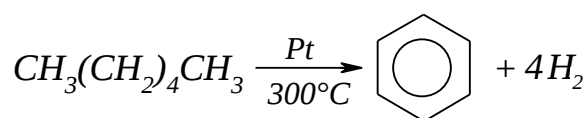
1. Переробка кам'яного вугілля і нафти

Нагріванням кам'яного вугілля без доступу повітря до температури 1000...1100 °С у коксових печах одержують кокс, коксовий газ і кам'яновугільну смолу, яка містить понад 300 різних компонентів. Фракційною перегонкою з неї виділяють індивідуальні продукти, в тому числі бензен, толуен, ксилени, поліциклічні арили, фенол, крезолі, гетероциклічні сполуки та інші. Бензен і толуен також виділяють з коксового газу (1м³ газу містить ~ 30г бензену і 10 г толуену).

З нафти виділяють більше половини всіх ароматичних сполук. Арили, зокрема, добувають з нафти як за допомогою розгонки деяких сортів ароматичних нафт застосуванням селективних розчинників (зокрема, фурфуролу), так і шляхом піролізу, каталітичного крекінгу нафти (ароматизація нафти).

2. Ароматизація парафінів і циклопарафінів

Пропускання н-гексану або н-гептану над платиною за температури 300 °С або над Cr₂O₃/Al₂O₃ каталізатором за температури 500 °С приводить до утворення бензену або толуену:

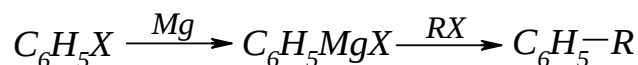


Ці реакції використовують для ароматизації нафтових фракцій.

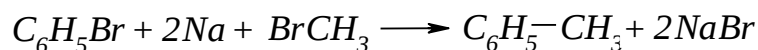
Циклогексан або його гомологи можна кількісно перетворити на бензен або його гомологи над платиною або паладієм за температури 300 °С, з сіркою – за температури 400 °С і з селеном – за температури 500...600 °С.

3. Алкілювання бензену та його гомологів

– Реакція Вюрца-Гріньяра

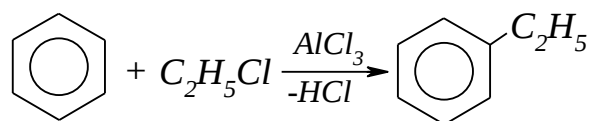


– Реакція Вюрца-Фіттіга



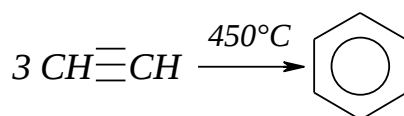
– Реакція Фріделя-Крафтса (1877 р.).

Алкілювання аренів галоген-алкілами, алкенами, спиртами в присутності кислот Льюїса.



4. Циклотримеризація алкінів

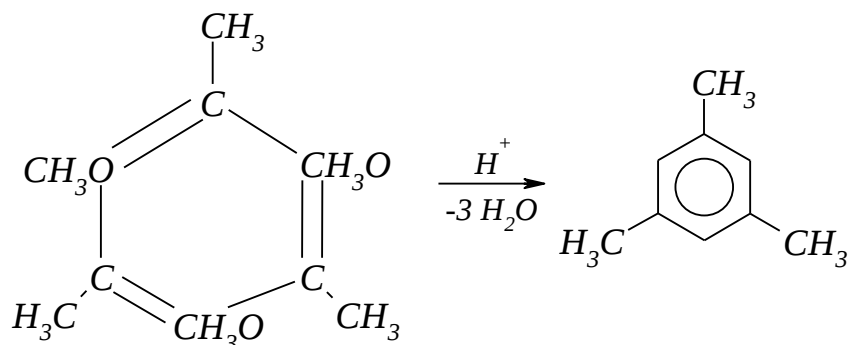
М. Д. Зелінський отримав бензен, пропускаючи ацетилен над активованим деревним вугіллям.



Тепер відомо багато каталізаторів циклотримеризації алкінів, зокрема, хром(III) хлорид у момент його відновлення реактивом Гріньяра, каталізатори Циглера $(Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4)$, нікол дикарбоніл-біс-трифенілфосфін $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$.

5. Циклоконденсація кетонів

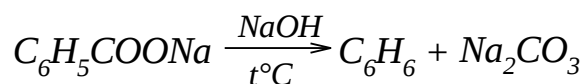
Ацетон під дією концентрованої сульфатної кислоти утворює мезитилен (1,3,5-триметилбензен):



Аналогічно реагують і інші кетони типу RCOCH_3 .

6. Декарбоксилювання солей ароматичних кислот

Арени синтезують сплавленням солей ароматичних кислот з лугами:



19.4 Фізичні властивості

Бензен та його гомологи за звичайних умов – переважно рідини зі специфічним запахом. Температури кипіння їх вищі, ніж алканів з цією ж молекулярною масою. о-Ізомери киплять за вищої температури, ніж п-ізомери.

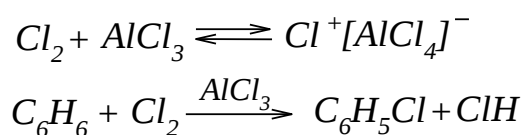
Ізомери з ізобудовою замісників киплять за нижчої температури порівняно з ізомерами з нормальною будовою замісників. Ізомери симетричної будови мають вищі температури топлення. Бензен неполярний ($\mu = 0$), дипольний момент його гомологів знаходиться у межах 0,4...0,6 D.

19.5 Хімічні властивості

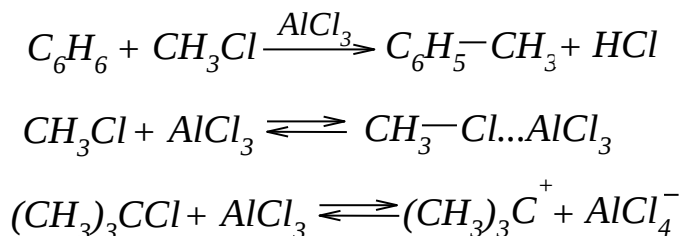
19.5.1 Електрофільне заміщення

Для аренів найбільш характерні реакції електрофільного заміщення. Найважливіші з них – галогенування, алкілювання, нітрування, сульфування, ацилювання.

1. Галогенування каталізується кислотами Льюїса, під дією яких утворюється електрофільний катіон.

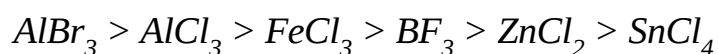


2. Алкілювання аренів за Фріделем-Крафтсом відбувається при дії алкілгалогенідів, спиртів, алкенів у присутності кислот Льюїса як каталізаторів.

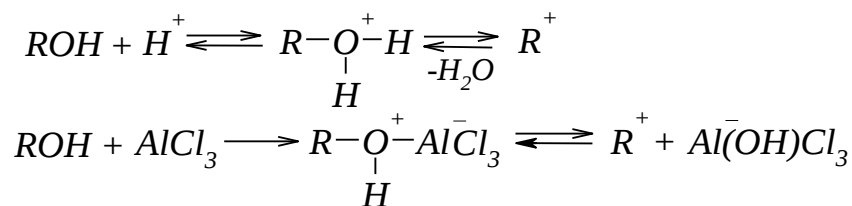


Електрофілом є атом Карбону алкілгалогеніду, поляризованого кислотою Льюїса або карбокатион. Вважають, що утворення карбокатиону під дією кислот Льюїса характерне для вторинних і особливо – третинних алкілгалогенідів.

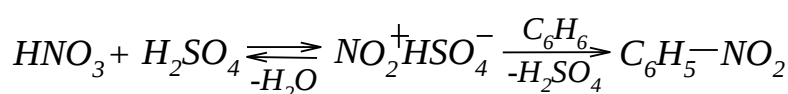
Ефективність каталізаторів у реакціях алкілювання зменшується в ряду:



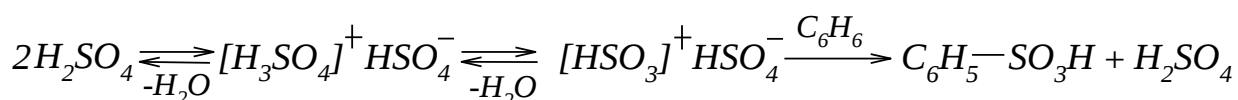
При алкілювання спиртами, крім кислот Льюїса, застосовують фосфатну і сульфатну кислоти і Al_2O_3 для газової фази. Алкілюючим агентом є карбокатион, що утворюється за схемами:



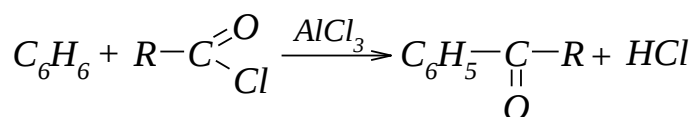
3. *Нітрування.* Бензен нітрується переважно сумішшю нітратної та сульфатної кислот. Нітрує гідросульфат нітронію, що утворюється під час розчинення нітратної кислоти в сульфатній.



4. *Сульфування.* Арени сульфують концентрованою сульфатною кислотою:



5. *Ацилювання.* Ацилюючі агенти з бенzenом або його гомологами в присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса утворюють ароматичні кетони:



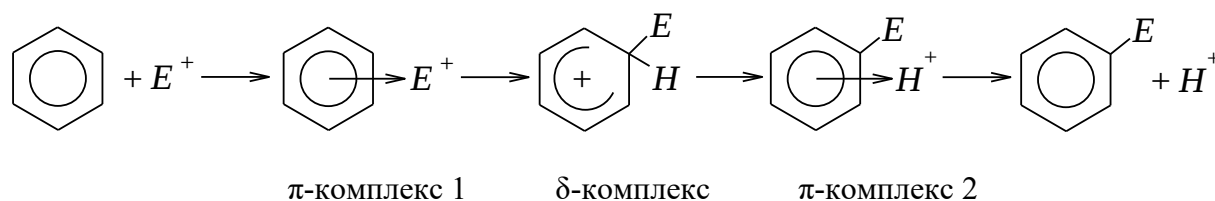
19.5.1.1 Механізм електрофільного заміщення

Першою стадією реакції електрофільного заміщення є утворення π -комплексу між електрофілом (Cl^+ , NO_2^+ , SO_3H^+ , CH_3^+ та іншими) та π -електронною системою бензенового кільця. Ця стадія не лімітує швидкості всього процесу, вона відбувається швидко через перехідний стан з малою енергією активації. Потім електрофіл витягує з ароматичного секстету пару електронів π -зв'язку, внаслідок чого активований атом Карбону стає

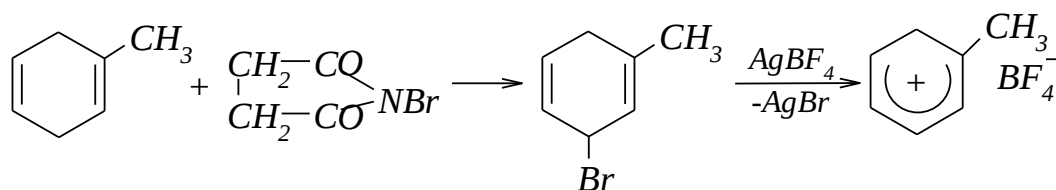
тетраедричним (sp^3 -гібридизований стан), і π -комплекс перетворюється на δ -комплекс.

Чотири π -електрони в δ -комплексі делокалізовані через карбокатион по п'яти атомах Карбону, що залишаються в sp^2 -гібридизованому стані. δ -Комплекс є спряженим циклопентадієнільним карбокатионом без ароматичного характеру. Обидва замісники E і H розташовані в перпендикулярній площині до бензенowego кільця.

Далі від тетраедричного карбонового атома відділяється протон, і електронна пара, що вивільнилася, повертається до складу ароматичного секстету π -електронів. Видалення протона з комплексу є енергетично вигіднішим, ніж приєднання нуклеофіла (як це відбувається в реакціях електрофільного приєднання до алкенів), тому що в цьому випадку регенерується ароматична система, що дає виграв в енергії (енергія ароматизації ~ 150 кДж/моль).



δ -Комплекс через стадію π -комплексу 2 перетворюється на бензенову систему. δ -Комплекси – малостійкі, але в деяких випадках за низьких температур їх можна виділити в кристалічному стані. Так, відомі комплекси бензену і толуену з $AlCl_3$ і HBF_4 . Комплекс толуену з HBF_4 (температура топлення $-65^\circ C$) синтезовано як прямим протонуванням, так і іншим способом:



Будова комплексу підтверджена спектроскопічно.

19.5.1.2 Вплив замісників на реакції електрофільного заміщення (SE)

Замісники в бензеновому ядрі активують або пасивують реакції електрофільного заміщення. Електронодонорні замісники полегшують утворення π -комплексу і стабілізують δ -комплекс. Стабілізація δ -комплекса досягається делокалізацією позитивного заряду замісниками, що знаходяться в орто- і пара-положеннях.

Електроноакцепторні замісники утруднюють утворення π -комплексу з електрофілом і, загалом, реакцію заміщення.

Отже, всі замісники поділяють на дві основні групи: першого і другого родів.

Замісники першого роду направляють (орієнтують) вступ нового замісника в о- і п-положення. До них належать електронодонорні групи, які поділяють на сильні, слабкі і дезактивуючі орієнтанти:

Сильні: $-\ddot{\text{O}}: > -\ddot{\text{N}}\text{R}_2 > -\ddot{\text{N}}\text{HR} > -\ddot{\text{N}}\text{H}_2$

Середні: $-\ddot{\text{O}}\text{H} > \ddot{\text{O}}\text{R} > -\ddot{\text{O}}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R} > \text{NH}-\text{CO}-\text{R}$

Слабкі: $\text{Alk} > -\text{C}_6\text{H}_5$

Дезактивуючі: Галогени

Усі замісники першого роду, крім галогенів, активують бензенове ядро, підвищуючи електронну густину в о- і п- положеннях, у реакціях SE.

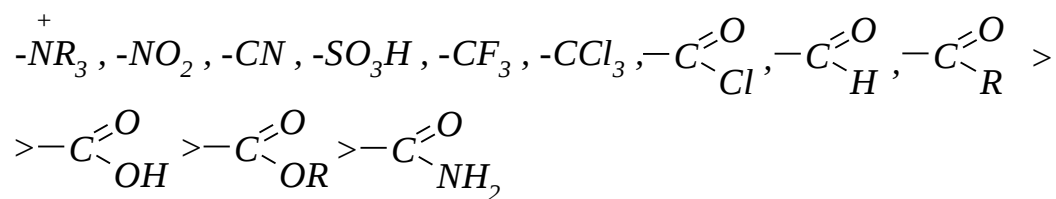
Алкільні групи і група C_6H_5- проявляють +I та +M-ефекти. +M-ефект алкільних груп, що існує завдяки гіперкон'югації (δ , π -спряження) C–H-зв'язків алкілу з бензеновим ядром, підсилює надлишок електронної густини в о- і п- положеннях. Обидва ефекти (+I, +M) сприяють утворенню π - та δ -комплексів.

Орієнтанти першого роду, у яких атом або група атомів з неподіленою парою електронів безпосередньо зв'язані з ароматичним ядром, зазвичай, мають +М та -І-ефекти. Проте, мезомерний ефект суттєво переважає негативний індуктивний (+М > -І), тому вони є о- та п-орієнтантами.

Найсильніший з них є негативно заряджений атом Оксигену у фенолятах (+М, -І-ефекти). Для галогенів, що мають +М та -І-ефекти, характерна перевага індуктивного ефекту над мезомерним (+М < -І). Тому галогени утруднюють взаємодію бензенового ядра з електрофілами.

Наприклад, швидкість реакцій електрофільного заміщення для хлорбензену завжди менша, ніж для бензену. Проте, завдяки +М-ефекту галогени беруть участь в делокалізації позитивного заряду в δ-комплексі, знижують енергію його утворення. Тому галогени є о- та п-орієнтантами.

Замісники другого роду – мета-орієнтанти. До них належать електроноакцепторні групи з -І- та -М-ефектами, що дезактивують бензенове ядро в реакціях електрофільного заміщення. Орієнтовано за силою дезактивуючої дії їх можна розмістити в ряд:



Негативний індуктивний ефект найсильніше виявляється в о-положеннях і найменше – у найбільш віддалених п-положеннях. Негативний мезомерний ефект проявляється однаково як в о-, так і в п-положеннях.

Обидва ефекти, пасивуючи бензенове кільце по відношенню до електрофілів в цілому, о- і п- положення дезактивують більше, ніж м-положення. Тому електроноакцепторні замісники є мета-орієнтантами.

Делокалізація позитивного заряду в δ -комплексі, що утворюється при вступі нового замісника в м-положення бензенowego кільця, відбувається ефективніше, ніж у випадках о- та п-заміщень.

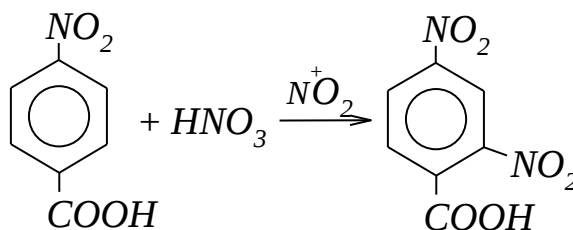
За наявності двох замісників різного роду місце вступу наступного електрофільного замісника визначає замісник першого роду, тому що він активує бензенове ядро до "атаки" електрофілом.

За наявності двох орієтантів одного роду, місце вступу електрофіла визначає сильніший. Наприклад, метильна група сильніша, ніж галогени, а гідроксильна група сильніша порівняно з метильною.

Орієнтація може бути узгодженою (обидва замісники орієнтують в одне й теж положення) або неузгодженою (напрямок дії електронних ефектів не збігається). При неузгодженому варіанті місце вступу третього замісника визначається сильнішим за орієнтуючою дією замісником.

Для замісників другого роду, що розташовані в о- і п-положеннях (неузгоджений варіант) місце вступу нової групи визначає замісник з меншим

дезактивуючим впливом, наприклад, $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}_{OH} > -SO_3H > -NO_2$:

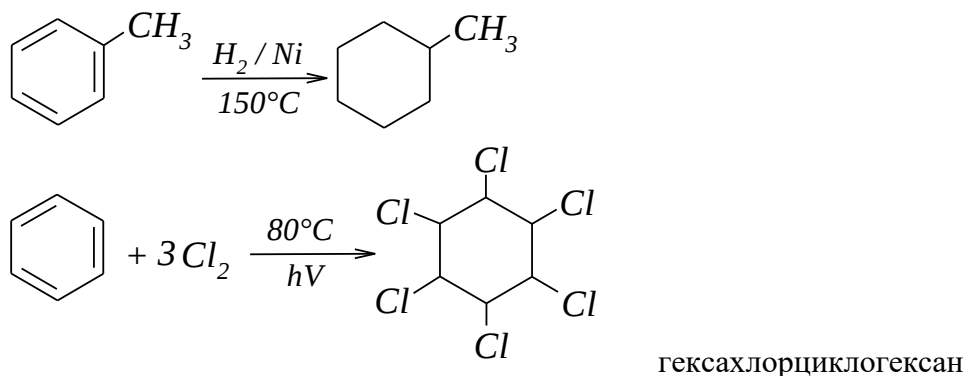


Окрім замісників, на співвідношення продуктів о-, м- чи п-заміщення впливають й інші фактори (зокрема, каталізатори, розчинники, стеричні чинники та інші), які за певних умов можуть стати вирішальними.

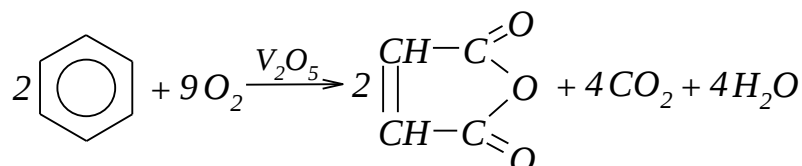
Ефект спряження, що відіграє значну роль, проявляється тільки тоді, коли групи компланарні. Якщо осі хмар р- або π -електронів замісника і π -електронів бензенowego кільця не паралельні, то замісник втрачає свій вплив на бензенове кільце.

19.5.2 Реакції приєднання, окиснення, нуклеофільного заміщення

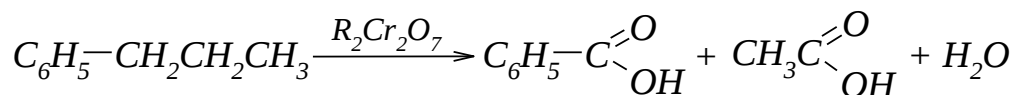
З реакції приєднання відомі гідрування (промисловий метод одержання циклоалканів), хлорування під дією світла або УФ-випромінювання (промисловий метод одержання інсектициду гексахлорану):



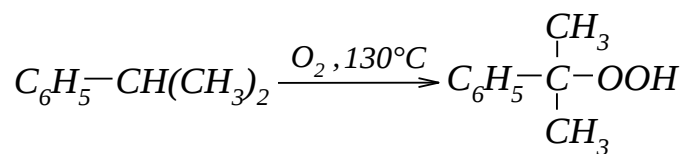
Бензен не окиснюється навіть нітратною кислотою, а в присутності V_2O_5 кисень окиснює його до малеїнового ангідриду:



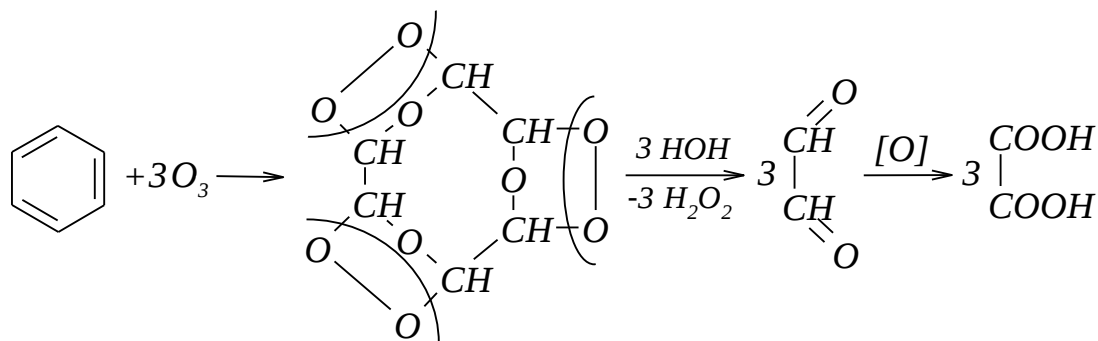
Гомологи бензену відносно легко окиснюються KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 до ароматичних кислот (незалежно від довжини нерозгалуженого алкільного замісника):



Важливим промисловим методом одержання фенолу і ацетону є окиснення кумолу киснем з утворенням гідропероксиду ізопропілбензолу:

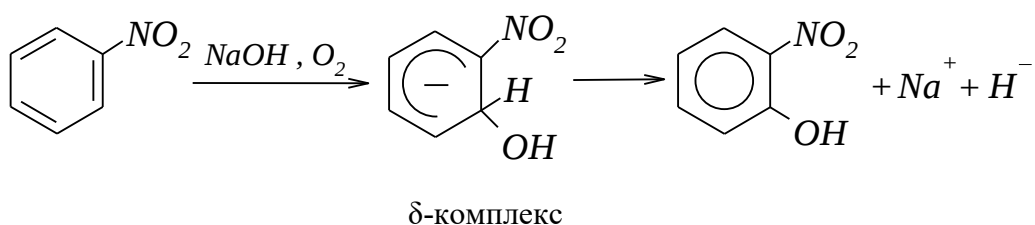


Озонування бензену через нестійкий триозонід приводить до гліоксалу і щавлевої кислоти:

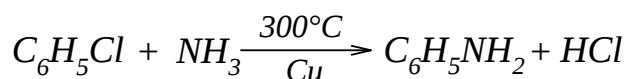


Гліоксаль

Сильні нуклеофіли реагують лише з тими аренами, які мають у кільці сильні електроноакцепторні групи. При сплавленні нітробензолу з лугом атом Гідрогену зміщується гідроксильною групою:



Ця реакція потребує окисника для зв'язування гідрид-іона. До реакції нуклеофільного заміщення відноситься амінування:



Реакція проходить у жорстких умовах. Акцепторні замісники в о- і п- положенні до галогену полегшують нуклеофільне заміщення.

РОЗДІЛ 20

ГАЛОГЕНОПОХІДНІ АРЕНІВ

20.1 Класифікація, номенклатура, фізичні властивості

До галогенопохідних аренів відносять сполуки з галогенами в бензеновому ядрі або у боковому ланцюгу. У назві сполук галогени називають у префіксах (хлорбензен) або складають назву з вуглеводневого радикала і назви галогеніду (фенілхлорид).

Галогенопохідні аренів – рідини або кристалічні речовини, практично нерозчинні у воді. Сполуки з галогеном в α -положенні бічного ланцюга спричиняють сльозовиділення. Температури кипіння підвищуються від флуоробензену до йодобензену.

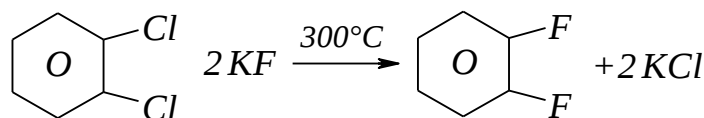
З ростом полярності молекул температури кипіння підвищуються. *p*-Галогензаміщені похідні бензену топляться за вищої температури, ніж *o*- і *m*-ізомери. За дипольними моментами галогенарени ближчі до галогеналкенів (зокрема, дипольні моменти галогенопохідних μ : C_2H_5Cl – 2,0; $CH_2=CHCl$ – 1,44; C_6H_5Cl – 1,56).

20.2 Методи одержання

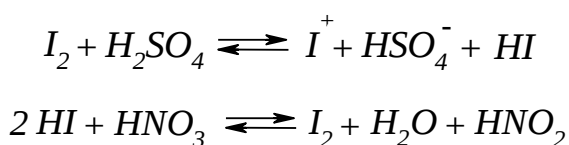
20.2.1 Галогенування бензенового ядра

У промисловості застосовується хлорування, менше бромовання. Активність галогенів у реакціях з аренами: $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$.

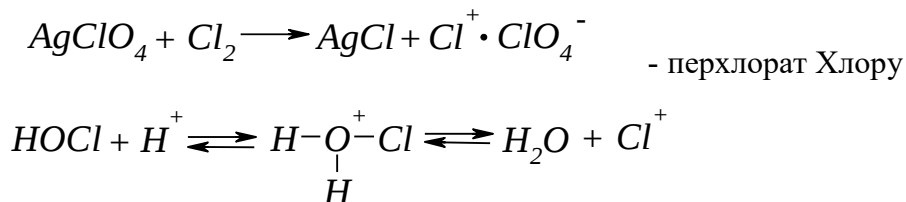
Фтор практично не застосовується, оскільки реакція відбувається зі значним тепловим ефектом; утворюються перфлуороциклоалкани і одночасно розщеплюється бензенове ядро. Флуоропохідні одержують заміщенням Хлору Флуором:



Йодування аренів з сильними о-, п-орієнтантами ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) відбувається легко без застосування каталізаторів. Йодування слабоактивованих аренів проводять у присутності окисників (H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O_2 тощо) для зв'язування сильного відновника HI , а також для генерації Йод-катиону:



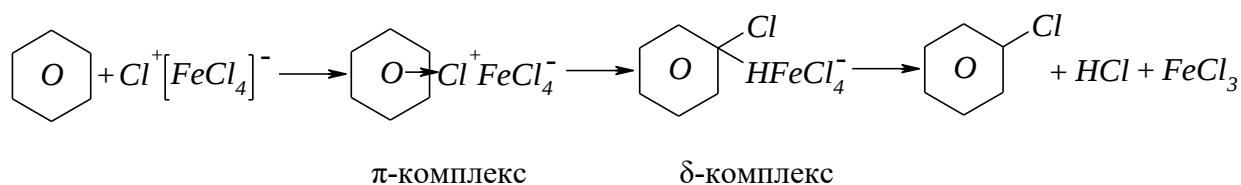
Як галогенуючі агенти застосовують також Cl^+-I^+ , Cl^+-Br^+ , гіпогалогеніти (HOBr , HOCl), галогенаміни RNHCl , перхлорати Хлору і Брому:



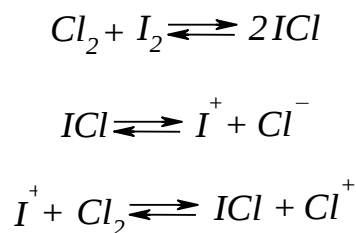
Ймовірно, що електрофілом є сильно поляризований комплекс $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}$, оскільки існування катіонів Cl^+ , Br^+ безпосередньо не доведено.

Галогенування каталізується кислотами Льюїса. Ряд активності каталізаторів при бромованні такий: $\text{FeBr}_3 > \text{AlBr}_3 > \text{ZnBr}_2 > \text{SbBr}_3 > \text{CuBr}_2 > \text{PBr}_3$.

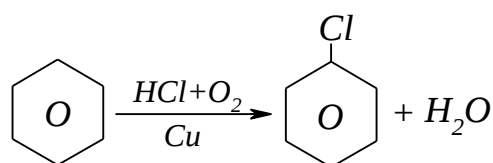
Механізм галогенування полягає у взаємодії комплексу каталізатора й галогену з бенzenом:



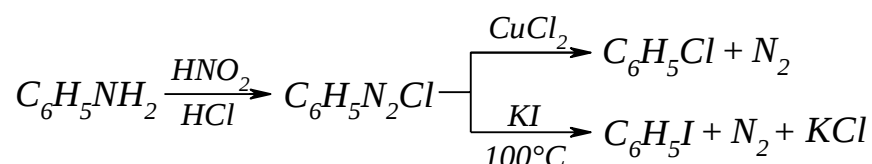
Іноді як каталізатор застосовують йод. Хлор-катіон, що утворюється в результаті наступних реакцій, реагує з бензеновим ядром:



У промисловості хлорбензен синтезують у газовій фазі за *методом Рашига**:



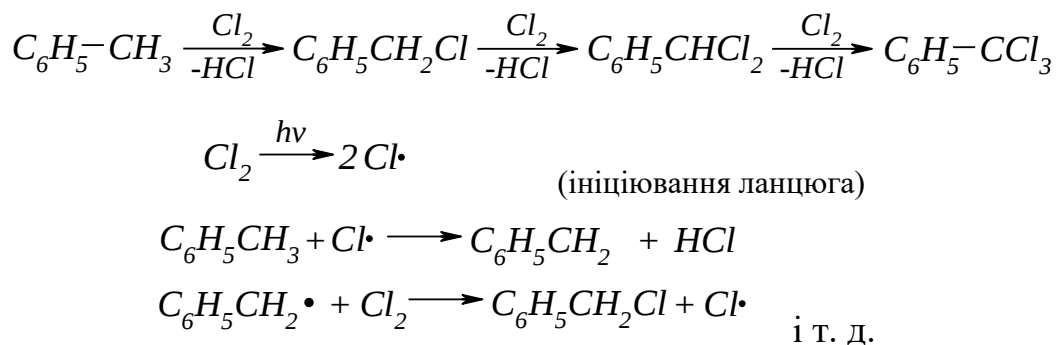
Для синтезу галогенопохідних застосовують солі діазонію, які одержують з первинних ароматичних амінів і нітритної кислоти в розчині мінеральної кислоти:



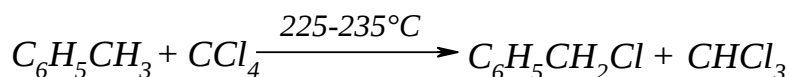
20.2.2 Галогенування бічного ланцюга

Толуен хлорується і бромується при нагріванні в присутності радикальних ініціаторів або при опромінюванні з послідовним утворенням бензилхлоридів (бромідів), бензиліденхлоридів (бромідів), трихлорметилбензену (трибромметилбензену):

*Рашіг (1863–1928 рр.) – німецький хімік.



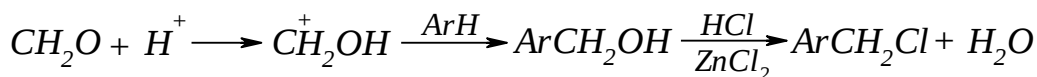
Оригінальною є реакція толуену з тетрахлорметаном (*Ольдекоп Ю.*)*:



Пряме йодування алкілбензенів у бічний ланцюг не відбувається. Йодовані й флуоровані в ланцюг похідні отримують обмінною реакцією хлоридів з аргентум флуоридом в етері й натрій йодидом в ацетоні.

Гомологи толуену галогенуються в α -положення бічного ланцюга. Віддаленіші від бензенового кільця положення галогенуються аналогічно алканам.

Ввести Хлор у бічний ланцюг аренів можна реакцію хлорометилювання – дією формальдегіду і гідроген хлориду в присутності кислот Льюїса (*Е. Блан*, 1923 р.):



Аналогічно одержують бром-, йод- та флуоропохідні.

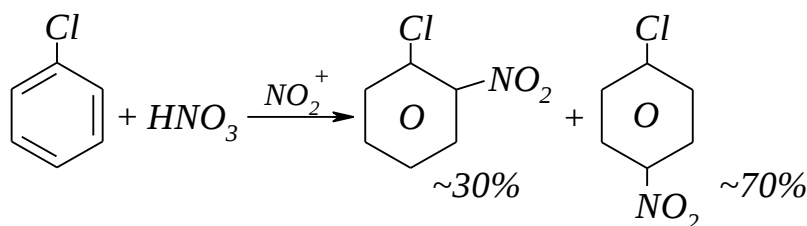
*Ольдекоп Ю. (1918–1992 рр.) – білоруський хімік.

20.3 Хімічні властивості

20.3.1 Реакції електрофільного заміщення

Галогени – о-, п-орієнтанти.

Нітрування аренгалогенідів приводить до суміші о- і п- ізомерів:



Перевагу п-ізомерів у продуктах заміщення "нав'язують" з дезактивувальним впливом атомів галогенів на о- і п-положення завдяки -I-ефекту.

Найбільшу реакційну здатність до реакцій електрофільного заміщення проявляють флуоро- та йодобензени. Це пов'язано з протилежними знаками індукційного ефекту (-I) та ефекту спряження (+M).

Флуор при реакції проявляє найбільший з галогенів позитивний M-ефект внаслідок спряження 2р-електронів з π -електронами бензенового кільця, сприяючи стабілізації δ -комплексу.

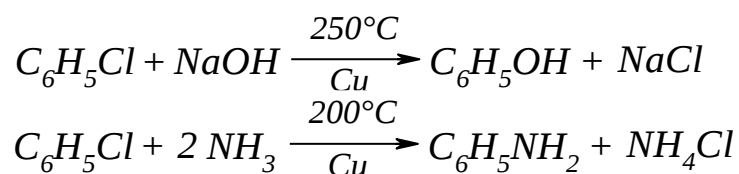
Йод має найменший з галогенів -I-ефект і менше дезактивує бензенове кільце порівняно з іншими галогенами.

20.3.2 Реакції нуклеофільного заміщення

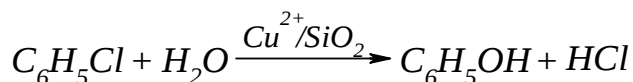
Атоми галогенів у бензеновому ядрі малорухливі і важко заміщуються при дії нуклеофільних реагентів. Найінертнішими з галогенаренів є флуоропохідні.

За нормальних умов хлорбензен не реагує з NaOH , алкоголями спиртів, амоніаком та його похідними, ціанідами металів. Заміщення галогену в бензеновому кільці нуклеофілами можна здійснити за досить жорстких умов (температура; тиск; каталіз металевою міддю або купрум(I) та купрум(II) оксидами; дією сильних основ, таких як аміді лужних металів у рідкому амоніаку NH_3 , літійалкіли R^-Li^+).

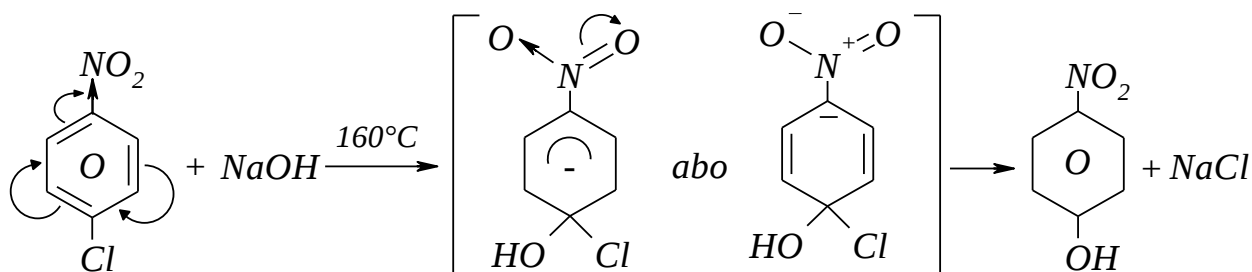
Так, у промисловості одержують фенол і анілін:



В основі одного із промислових методів одержання фенолу є *метод Рашига* (пари хлорбензену і води витримують при температурі 500°C за атмосферного тиску над силікагелем, обробленим сіллю Купруму(II):



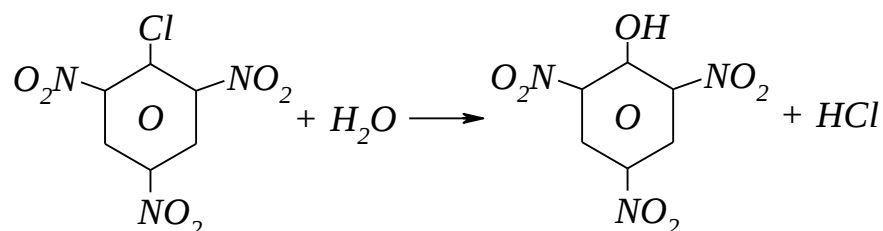
Сильні електроноакцепторні групи в о- і п-положеннях відносно галогену сприяють його заміщенню нуклеофілом:



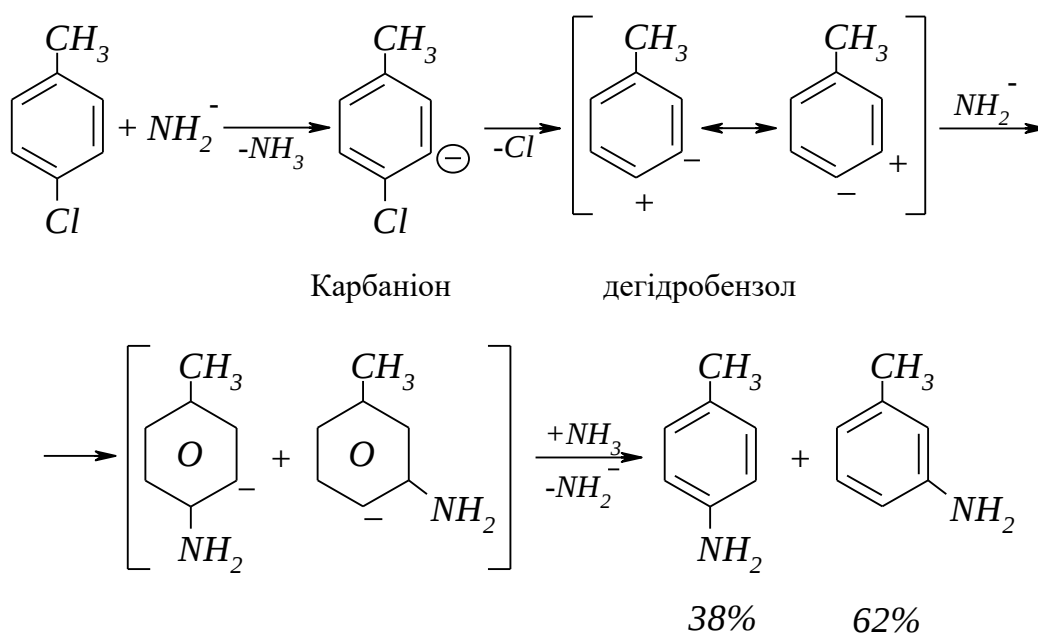
Електроноакцепторні групи (-I- та -М-ефекти) підсилюють позитивний заряд на атомі Карбону С–Cl-зв'язку, полегшують його "атаку" нуклеофілом, стабілізують δ-комплекс делокалізацією негативного заряду.

Електроноакцепторні групи в м-положенні до галогену не здатні ефективно делокалізувати негативний заряд аніонного δ-комплексу і тому мало впливають на нуклеофільне заміщення.

2,4,6-Тринітрофенол (пікринова кислота – цінний промисловий продукт) можна отримати з 2,4,6-тринітрохлоробензену практично за кімнатної температури:

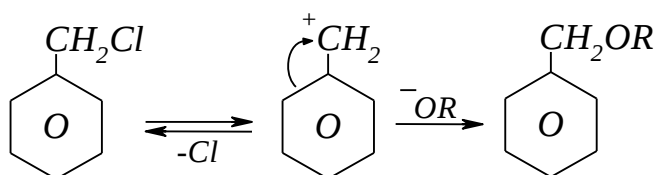


При дії на п-хлоротолуол NaNH_2 було отримано більше м-толіламіну (62 %), ніж п-толіламіну (38 %):



Показано із застосуванням ізотопних методів, що для неактивованих каталізаторами галогенаренів під дією сильних основ або за високих температур (350 °C) нуклеофільне заміщення відбувається не через утворення δ-комплексу (приєднання–відщеплення), а через відщеплення–приєднання з проміжним утворенням дегідробензену (*ариновий механізм*).

Нуклеофільне заміщення галогенів у бічному ланцюгу в α-положенні до бензенового кільця відбувається легко за механізмом реакції нуклеофільного заміщення 1-го порядку (S_N1):

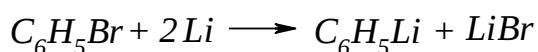
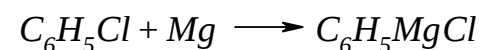


Стійкість бензильного карбокатиона обумовлена π-, р-спряженням вільної р-АО атома Карбону бічного ланцюга з π-зв'язками бензенового кільця.

Високу реакційну здатність Хлору в бензилхлориді використовують для введення бензильної групи $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ до інших молекул. Ще більшу активність має бензилйодид – так званий "поліцейський сльозогінний газ".

20.3.3 Реакції металування

Галогенбензени, крім флуоропохідних, реагують у тетрагідрофурані або етері з літієм, натрієм, магнієм. Йодобензен і бромобензен реагують з магнієм менш активно, ніж алкілгалогеніди.

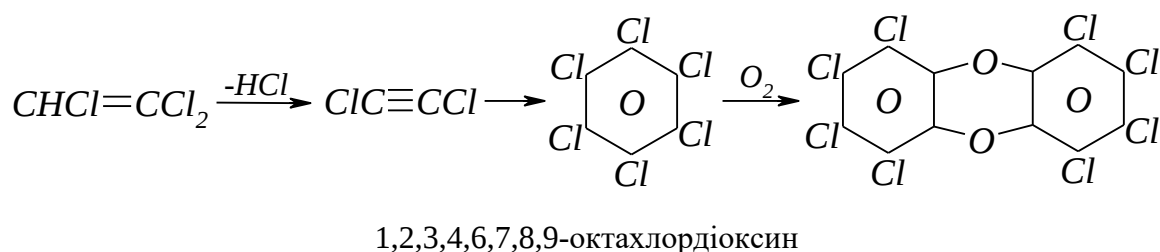


Феніллітій, фенілнатрій є проміжними сполуками в реакціях Вюрца-Фіттіга.

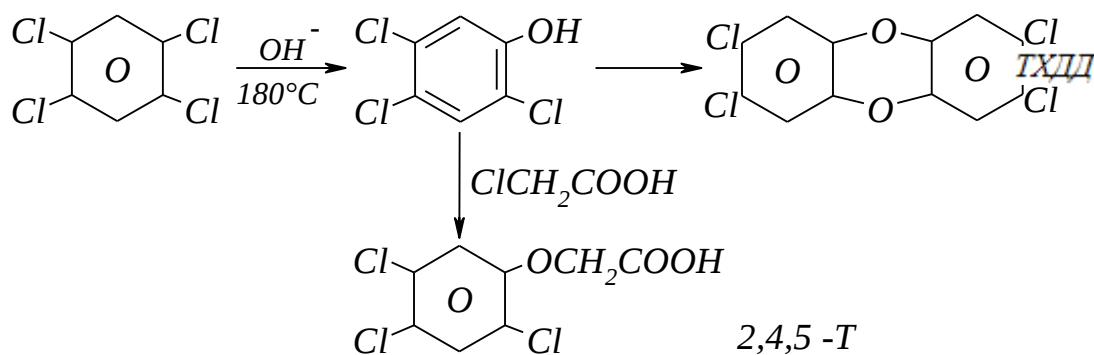
20.3.4 Діоксини

Хлорарени за певних умов перетворюються на дуже токсичні продукти – діоксини.

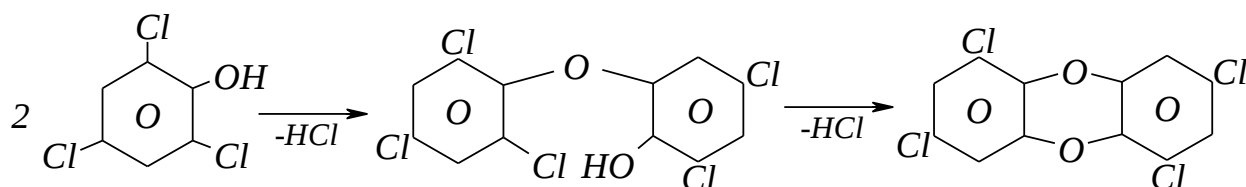
Трихлоретилен (застосовують у хімічистці) під час нагрівання перетворюється на дихлорацетилен, який легко тримеризується в гексахлорбензен. Останній на повітрі димеризується до діоксину:



2,3,7,8-Тетрахлордibenзо-п-діоксин (ТХДД), що утворюється як домішка при одержанні гербіциду 2,4,5-Т, є найотрутнішою речовиною:



Ще один шлях утворення діоксину з трихлорфенолу:

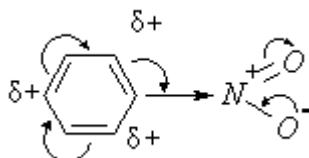


Доведено, що діоксини утворюються при спалюванні полівінілхлориду.

РОЗДІЛ 21

НІТРОАРЕНИ

Нітроарени – сполуки, в яких нітрогрупа зв'язана з ароматичним ядром. Найпростіший представник нітробензен:



Нітрогрупа (-I- і -M-ефекти) сильно поляризує молекулу (дипольний момент μ нітробензену становить 4,2 D, для нітрометану – 3,5 D) та знижує електронну густину в о- і п-положеннях бензенового ядра.

У назвах нітрогрупу позначають префіксом нітро- і перелічують за абеткою поряд з іншими замісниками (наприклад, м-нітрохлорбензен, п-бромонітробензен).

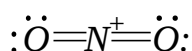
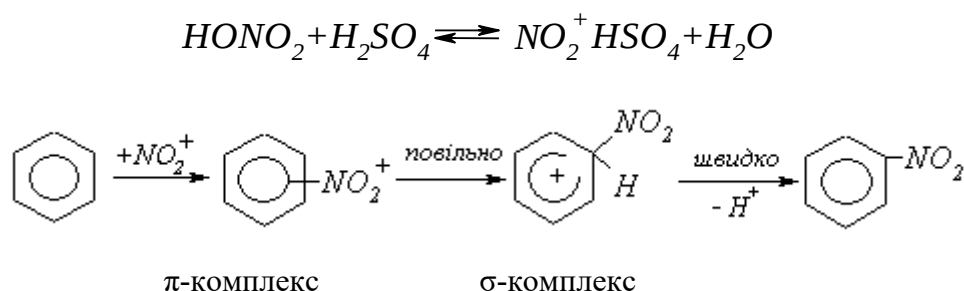
Нітроарени – жовтуваті рідини або кристалічні речовини з сильним запахом, отруйні; у воді не розчиняються, дипольні моменти більші (4,0...6,0 D), ніж дипольні моменти нітроалканів (3,5...4,0 D), тому мають вищі температури кипіння і топлення порівняно з нітроалканами.

21.1 Методи одержання

21.1.1 Пряме нітрування

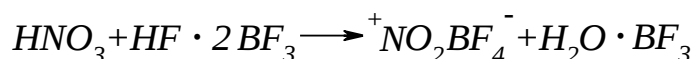
Для нітрування використовують суміш концентрованих нітратної і сульфатної кислот. Сульфатна кислота в умовах процесу (45...50 °C) не сульфує ароматичне ядро, оскільки швидкість нітрування ~ 1000 разів більша, ніж сульфування. Нітрувальним агентом є нітроній-катіон, який утворює

π -комплекс, що повільно перетворюється в σ -комплекс. Швидкий розпад σ -комплексу приводить до нітробензену (вихід $\sim 85\%$):

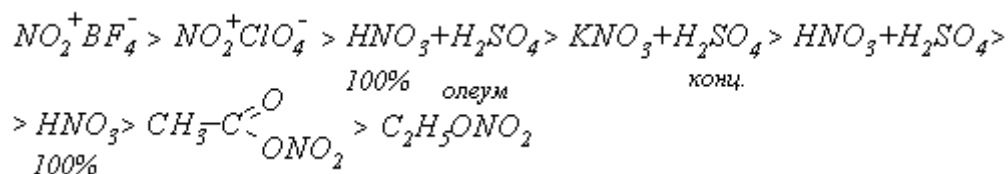


Нітроній-катион $sp^2 \quad sp \quad sp^2$ має лінійну будову. Два σ -зв'язки N–O розміщені лінійно, а два π -зв'язки N–O розміщені у взаємно перпендикулярних площинах. Енергетична стабільність катіона нітронію обумовлена взаємодією неподілених електронів атома Оксигену з вакантною р-орбіталлю атома Нітрогену.

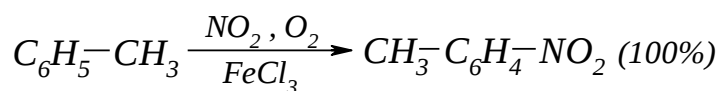
Доказом існування нітроній-катиона є виділені та ідентифіковані солі нітронію $^+NO_2 \cdot ClO_4^-$, $^+NO_2 \cdot BF_4^-$. Нітроній тетрафлуороборат, який одержують реакцією димлячої нітратної кислоти з безводним гідроген флуоридом й боротрифлуоридом у нітрометані, є найефективнішим нітрувальним агентом.



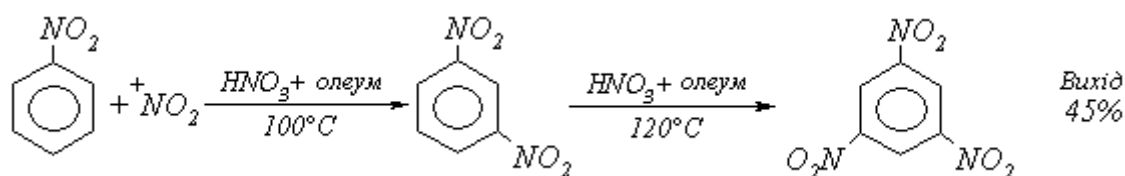
Відомі нітрувальні агенти за зменшенням активності можна розмістити в такий ряд:



Метод нітрування нітроген(IV) оксидом у суміші з озоном або киснем за наявності ферум(III) хлориду характеризується економічністю, регіоселективністю, м'якими умовами реакції (0 °С, нейтральне середовище), відсутністю стічних вод і побічних продуктів:



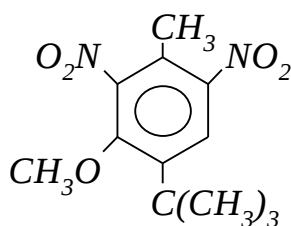
Для введення другої нітрогрупи в бензенове кільце, яке вже дезактивоване першою нітрогрупою, використовують нітратну кислоту в суміші з олеумом. Введення третьої нітрогрупи вимагає жорсткіших умов і тривалого часу.



Застосування нітронійтетрафлуороборату знижує температуру реакції до кімнатної і збільшує вихід тринітробензену.

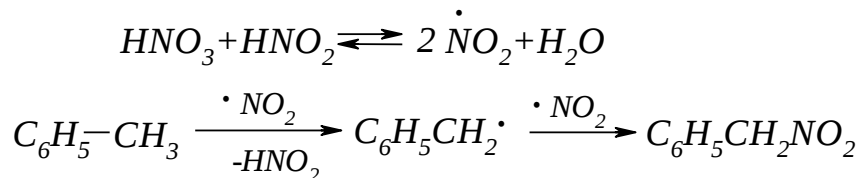
Толуен нітрується легше, ніж бензен, завдяки σ - π -спряженню (гіперкон'югації) метильної групи.

2,4,6-Тринітротолуен (тол, або тротил – вибухова речовина для снарядів) одержують з високим виходом. Нітрування м-трет-бутилтолуену дає 3-трет-бутил-2,4,6-тринітротолуен – штучний мускус (має запах, подібний до природного мускусу). Мускуси застосовують у парфумерії як запашні речовини і фіксатори запаху.



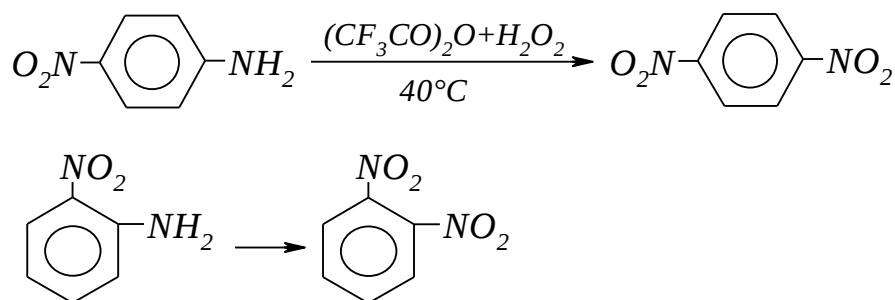
Амбровий мускус

При нітруванні толуену розведеною (10...14 %-ною) нітратною кислотою за високої температури (100...150 °С) відбувається гомолітичне нітрування метильної групи, а не електрофільне заміщення в бензеновому ядрі:



21.1.2 Окиснення аренамінів

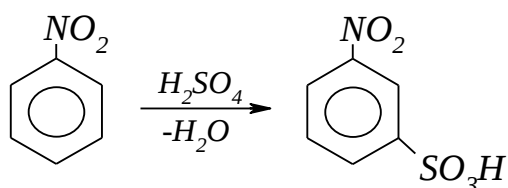
Метод використовують для синтезу сполук, які неможливо отримати прямим нітруванням, наприклад, о- і п-динітробензени. Ароматичні аміни окиснюють трифлуоронадоцтовою кислотою, що утворюється в реакційній суміші із ангідриду трифлуорооцтової кислоти і гідроген пероксиду:



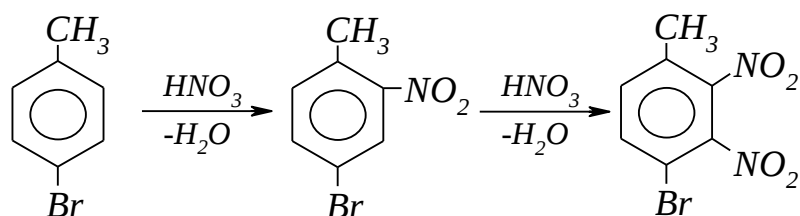
21.2 Хімічні властивості

1. Електрофільне заміщення

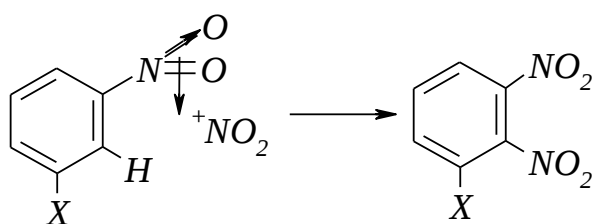
Нітрогрупа дезактивує бензенове ядро і направляє електрофіл переважно у м-положення:



Проте є випадки, коли це правило не дотримується. Наприклад, нітрування п-бромтолуену дає 4-бром-2,3-динітротолуен, тобто друга нітрогрупа вступає в о-положення до нітрогрупи замісника:

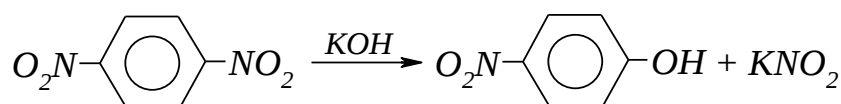


Такі факти названі *орто-ефектом*. Вони спостерігаються для нітроаренів, які мають у м-положенні орієтант першого роду. Існування орто-ефекту пояснюють координацією "атакуючого" електрофіла з *n*-елекtrонами атома замісника (O, N) або його π -елекtrонами:

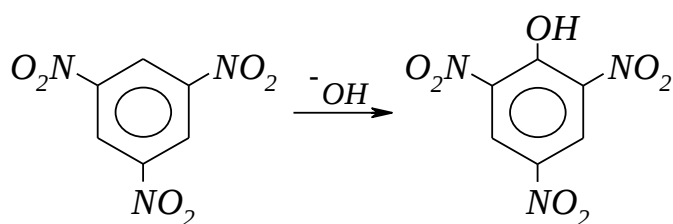


2. Нуклеофільне заміщення

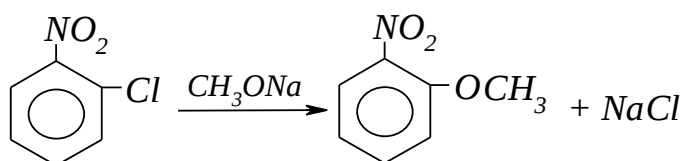
В о- і п-динітробензенах одна з нітрогруп легко піддається заміщенню на нуклеофіл:



У тринітробензені можливе нуклеофільне заміщення атома Гідрогену з утворенням пікринової кислоти:



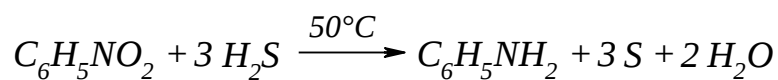
Для о- або п-галогенонітроаренів характерна висока рухливість атома галогену:



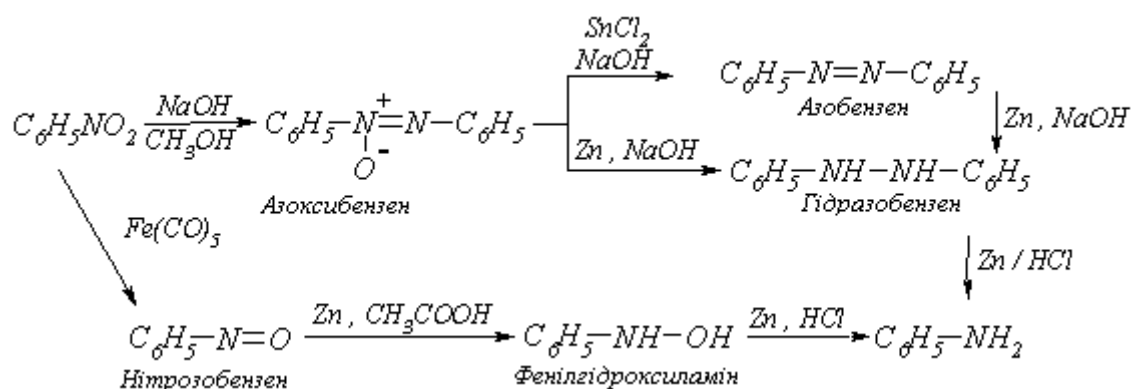
Збільшення кількості електроноакцепторних груп підвищує реакційну здатність галогену завдяки ефективнішій делокалізації негативного заряду в δ-комплексі.

3. Відновлення нітрогрупи

Нітроарени відновлюються до ароматичних амінів. Нітробензен вперше був відновлений до аніліну *М. М. Зініним* (1842 р.):

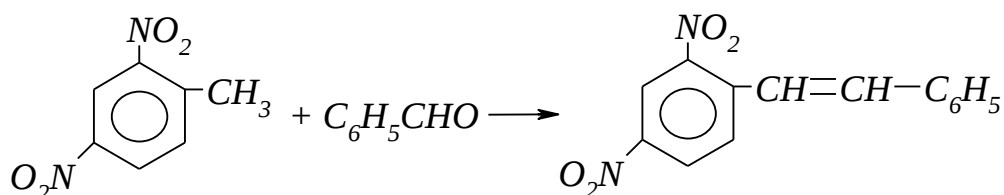


Відновлення нітроаренів відбувається через ряд проміжних сполук в залежності від природи відновника і рН середовища. Кінцевим продуктом відновлення нітробензену як в кислому, так і лужному середовищах є анілін:



4. Реакції конденсації алкілнітроаренів

2,4- Динітротолуен легко реагує з бензальдегідом:

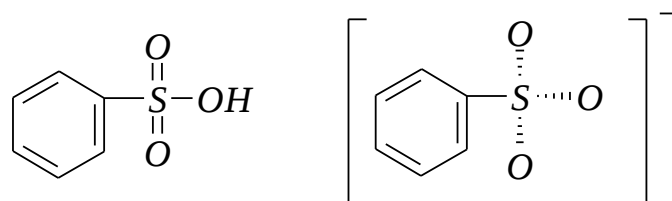


Ди- і тринітробензени здатні утворювати комплекси з перенесенням заряду з нуклеофілами, зокрема ароматичними сполуками з електронодонорними властивостями, наприклад аніліном. Зокрема, комплекс 1,3,5-тринітробензену з аніліном має температуру топлення 123...124 °С, забарвлений у помаранчевий колір.

РОЗДІЛ 22

АРЕНСУЛЬФОКИСЛОТИ

Загальна формула $ArSO_3H$. Атом Сульфуру безпосередньо зв'язаний з бензеновим ядром. У сульфат-аніоні всі зв'язки S–O мають однакову довжину, а негативний заряд рівномірно розподілений по трьом атомам Оксигену.

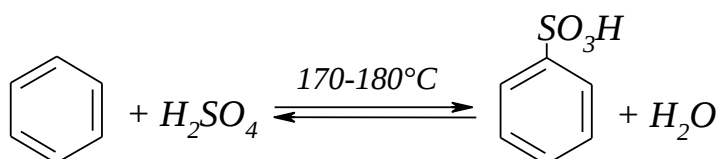


Бензенсульфо кислота

Назви аренсульфокислот утворюють з назви ароматичного вуглеводню із суфіксом -сульфонова або -сульфо кислота. За наявності старшої групи назву утворюють з префіксом сульфо-, наприклад, м-сульфобензойна кислота.

22.1 Синтез аренсульфокислот

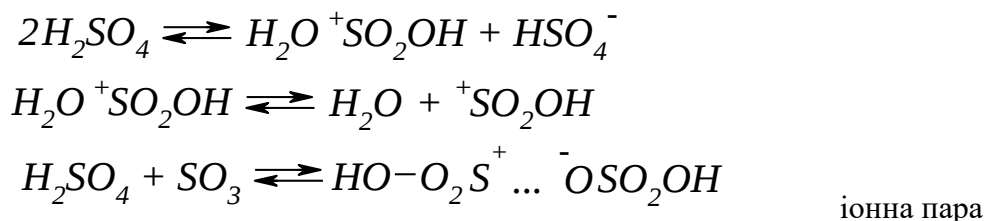
Ароматичні сульфокислоти отримують переважно прямим сульфуванням аренів димлячою сульфатною кислотою. У промисловості процес проводять за температури 170...180 °C для зміщення рівноваги реакції праворуч і запобігання розведення кислоти водою (65 %-на сульфатна кислота не сульфує).



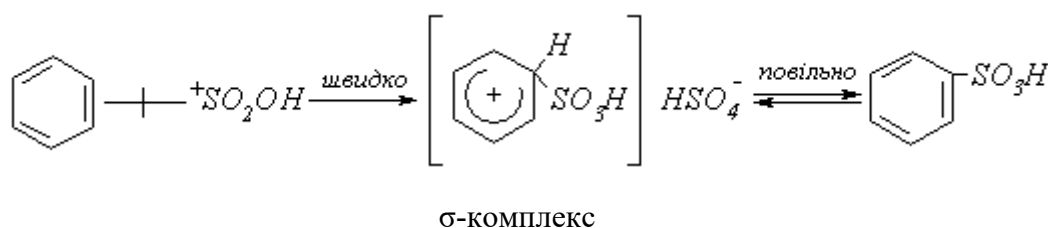
Як сульфуючі реагенти використовують сульфатну кислоту (80–100 %), SO_3 або його розчини в сульфатній кислоті (олеум), хлорсульфонову кислоту ClSO_2OH , сульфурилхлорид SO_2Cl , піридинсульфотриоксид $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_3$, діоксансульфотриоксид.

Сульфування олеумом відбувається під час слабкого нагрівання (35...50 %), а в деяких випадках – навіть охолодження.

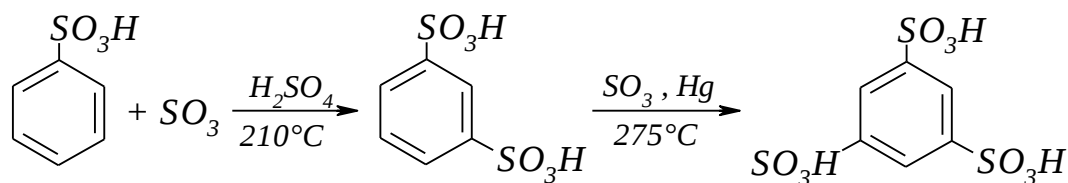
Хлорсульфенова кислота реагує з бенzenом за м'якіших умов (0° C), ніж олеум. Вважають, що сульфувальним агентом є гідросульфонієвий катіон (протоновий сульфуроксид $^+\text{SO}_2\text{OH}$):



Реакція починається з швидкого утворення δ -комплексу. Відщеплення протона від нього лімітує весь процес сульфування. Це відрізняє механізм сульфування від механізмів інших реакцій електрофільного заміщення.



Дисульфокислоти можна отримати при застосуванні олеуму і за високих температур, а трисульфокислоти, крім того, ще й ртуті:

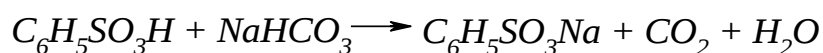


22.2 Фізичні і хімічні властивості

Аренсульфокислоти – розчинні у воді сильні кислоти, що за силою близькі до сульфатної кислоти. Під час нагрівання розкладаються нижче за температуру кипіння.

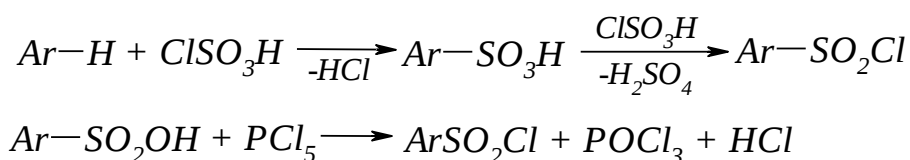
22.2.1 Реакції сульфогрупи

Солі сульфокислот легко утворюються навіть із слабкими основами:

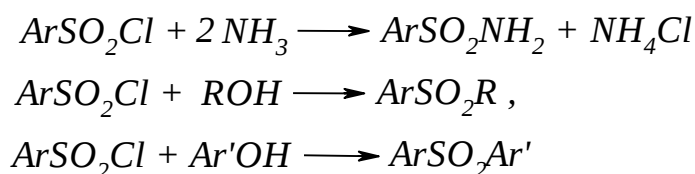


Сульфонати Кальцію і Барію, на відміну від неорганічних сульфатів, добре розчиняються у воді.

Хлорангідриди сульфокислот можна одержати дією фосфор(V) хлориду або хлорсульфонової кислоти:



Сульфохлориди широко використовують для синтезу інших похідних, наприклад, сульфонамідів, естерів тощо:

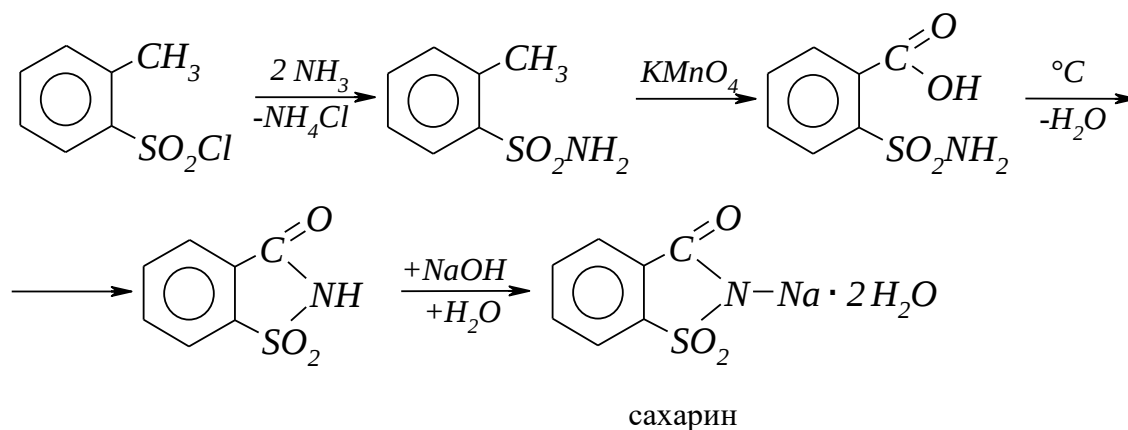


Аренсульфонаміди використовують для синтезу важливих речовин, зокрема, сульфамідних (дисульфам $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2$, стрептоцид білий $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2$ та інші), дезинфікувальних (хлорамін Б $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2\text{NHCl}$, дихлорамін Б $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2\text{NCl}_2$, хлорамін Т $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHCl}$, дихлорамін Т $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NCl}_2$) препаратів і сахарину.

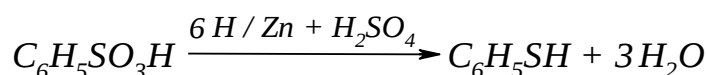
Дезинфікувальна дія хлорамінів зумовлена їх гідролізом, внаслідок чого утворюється хлоридна кислота і сульфонамід.

Сахарин у $\sim 400-500$ разів солодший за цукор. Його відкрив І. Ремзен* (1879 р.). Сахарин одержують з толуену, сульфування якого дає о- і п-ізомери сульфоокислот.

О-сульфоокислота (рідина), яка необхідна для синтезу сахарину, відділяється від п-ізомеру (кристали).

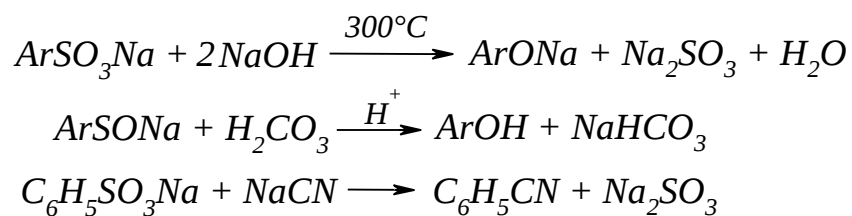


Аренсульфоокислоти відновлюються до тіофенолів:



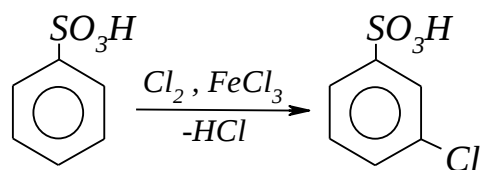
• І. Ремзен (1846–1927 рр.) – американський хімік. Засновник хімічної освіти в США

Лужне топлення солей сульфокислот є одним з промислових методів одержання фенолів:



Заміщення в бензеновому ядрі

Сульфогрупа пасивує бензенове ядро в реакціях електрофільного заміщення, орієнтуючи новий замісник у м-положення:



РОЗДІЛ 23

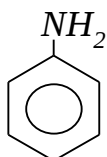
АРОМАТИЧНІ АМІНИ (АРЕНАМІНИ)

Аренаміни – сполуки з групами $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}(-\text{NHA}r)$, $-\text{NR}_2(-\text{NA}r_2)$, які сполучені з бензеновим ядром.

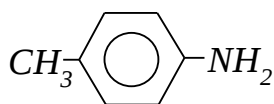
Найпростіший аренамін – анілін $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, отриманий сухою перегонкою індиго (1840 р); його назва походить від ісп. *anil* – індиго.

За ступенем заміщення біля атому Нітрогену аренаміни поділяють на первинні, вторинні і третинні: ArNH_2 , $\text{ArNHR}(\text{Ar})$, $\text{ArNR}_2(\text{Ar}_2)$.

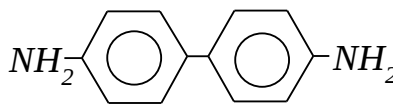
Назви первинних амінів утворюють з назви вуглеводневого замісника і суфікса -амін або -азан (від назви NH_3 , який за правилами 1993 р. називають азаном). Дозволено використовувати тривіальні назви – анілін, толуїдин, бензидин. Якщо аміногрупу розглядають як замісник, то використовують префікси аміно-, аніліно-, бензидино-, толуїдино-.



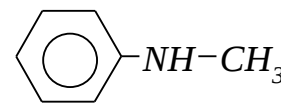
Анілін
Фенілазан
Феніламін



p-толуїдин



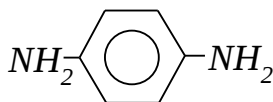
бензидин



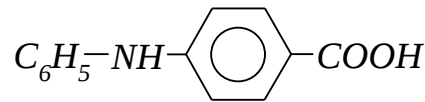
N-метиланілін
метилфеніламін



Дифеніламін



p-фенілендіамін

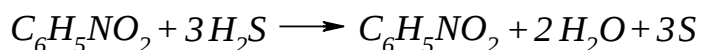


p-анілінобензойна кислота

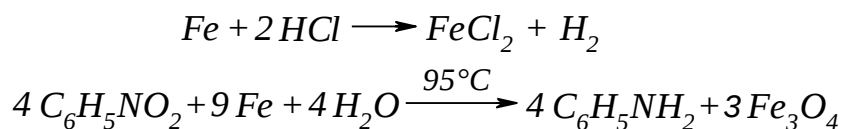
23.1 Синтез аренамінів

1. Відновлення нітроаренів

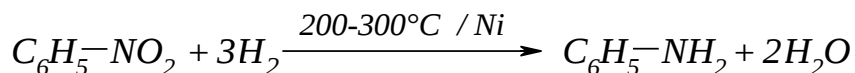
М. М. Зінін (1842 р.) отримав анілін відновленням нітробензену гідроген сульфідом:



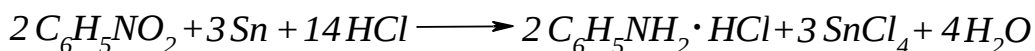
Промислове значення має метод відновлення нітросполук чавунними ошурками за наявності невеликої кількості хлоридної кислоти ($FeCl_2$ каталізує процес):



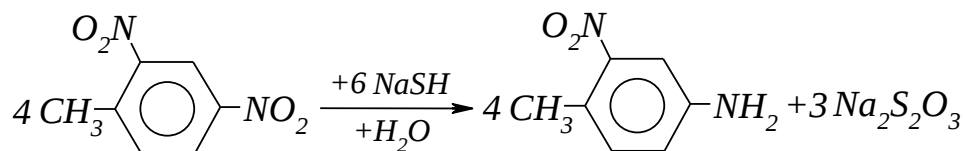
Тепер головним промисловим способом виробництва аніліну є каталітичне відновлення нітробензену за наявності міді (парофазний метод) або нікелю Ренея (рідкофазний метод):



У лабораторних синтезах зручним відновником є олово з концентрованою хлоридною кислотою:

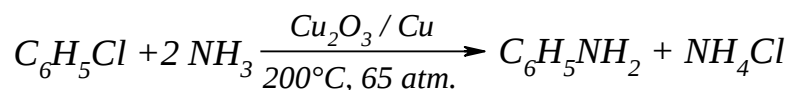


Сульфіди або гідросульфіди лужних металів відновлюють лише одну нітрогрупу з двох; причому, найлегше відновлюється нітрогрупа в *m*-положенні до іншого замісника:



2. Амінування галогенаренів

Амонолізом галогенаренів одержують первинні аміни:

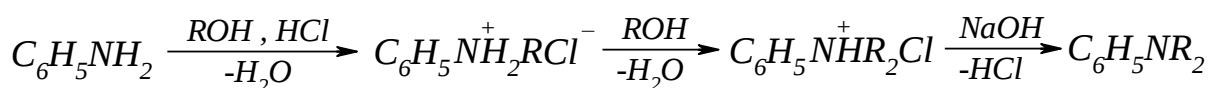


Реакція відбувається в жорстких умовах (висока температура, тиск, мідний каталізатор). *o*- або *p*-Електроноакцепторні замісники ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$) полегшують нуклеофільне заміщення галогену на аміногрупу.

3. Реакції алкілювання та арилювання

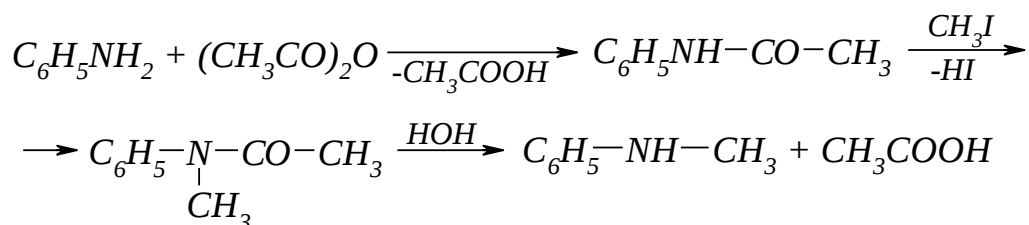
Алкілюванням та арилюванням ароматичних амінів одержують вторинні і третинні як жирно-ароматичні, так і чисто ароматичні аміни.

У промисловості алкілювання переважно проводять спиртами в присутності мінеральних кислот:

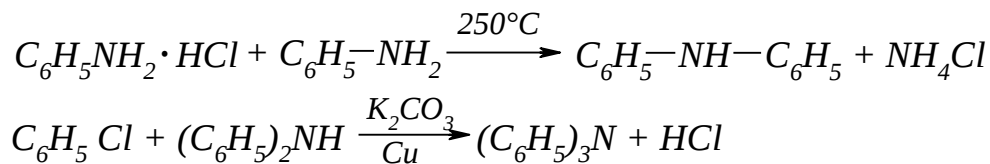


Метиланілін і диметиланілін у промисловості одержують реакцією парів метилового спирту (метанолу) і аніліну над Al_2O_3 .

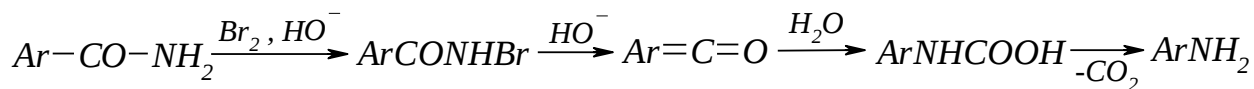
Для синтезу тільки вторинних амінів аміногрупу спочатку захищають оцтовим ангідридом:



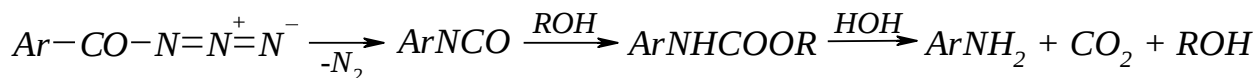
Чисто ароматичні вторинні аміни синтезують реакцією солей первинних амінів з аніліном, а третинні – конденсацією Ульмана з дифеніламіну і хлорбензену:



4. Розщеплення амідів (за Гофманом) та азидів (за Курціусом) ароматичних карбонових кислот



Ізоціанат



23.2 Фізичні і хімічні властивості

Аренаміни – рідкі або кристалічні речовини зі специфічним запахом. Окиснюючись при зберіганні, набувають жовтуватого забарвлення.

Розчинність аніліну у воді становить 3,4 % (20 °C). *n*-Ізомери мають вищу температуру топлення, ніж *o*- і *m*-ізомери. З водою і спиртами аренаміни утворюють водневі зв'язки; первинні і вторинні аміни утворюють міжмолекулярні водневі зв'язки. Ці сполуки є сильними отрутами.

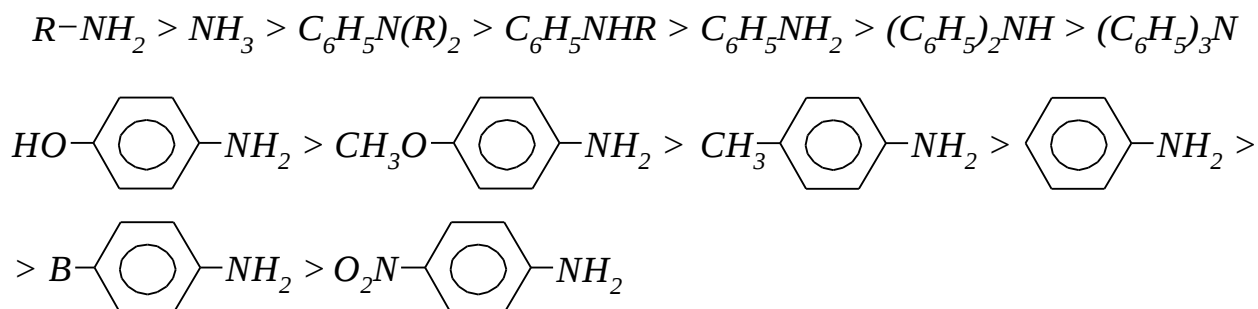
23.2.1 Кислотно-основні властивості

Ароматичні аміни менш основні, ніж аліфатичні, внаслідок p, π -спряження пари n -електронів атома Нітрогену з π -електронами ароматичного ядра.

Анілін слабша основа, ніж амоніак і аліфатичні аміни; у водному розчині не забарвлює розчини лакмусу і фенолфталеїну; не утворює солей з такими слабкими кислотами, як карбонатна, ціанідна або сульфідна. Анілін утворює солі тільки з сильними кислотами.

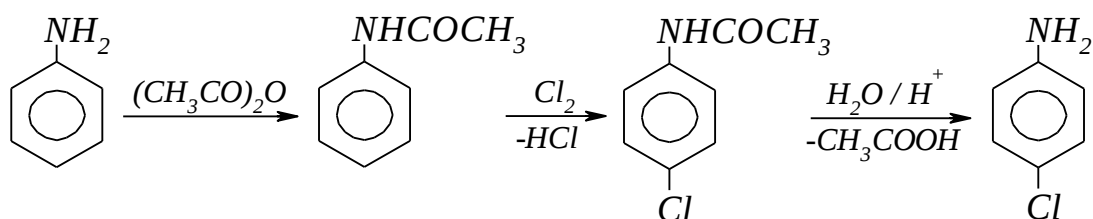
Основність дифеніламіну ($K_b = 7,0 \cdot 10^{-4}$) набагато менша, ніж аніліну ($K_b = 3,8 \cdot 10^{-10}$). Третинні ароматичні аміни основних властивостей не мають.

Електронодонорні замісники в ароматичному ядрі або в аміногрупі збільшують, а електроноакцепторні – зменшують основність амінів. За зменшенням основності аміни можна розмістити в таких рядах:



23.2.2 Електрофільне заміщення в бензеновому ядрі

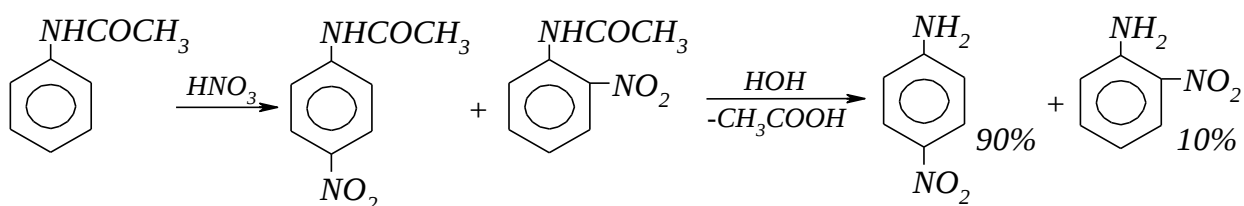
Галогенування аніліну відбувається дуже легко з утворенням 2,4,6-тригалогенаніліну. Йод уже за кімнатної температури перетворює анілін на 2,4,6-триіоданілін. З бромом і хлором анілін реагує ще енергійніше. При хлоруванні застосовують тимчасовий захист аміногрупи від окиснення:



Хлорування в *o*-положення практично не відбувається через стеричні перешкоди об'ємної ацетамідної групи.

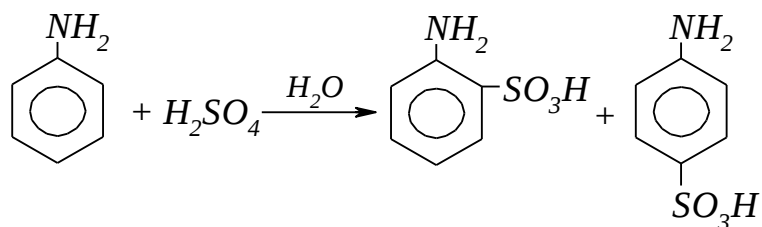
– Нітрування

Для запобігання процесам окиснення і діазотування аміногрупу попередньо захищають:



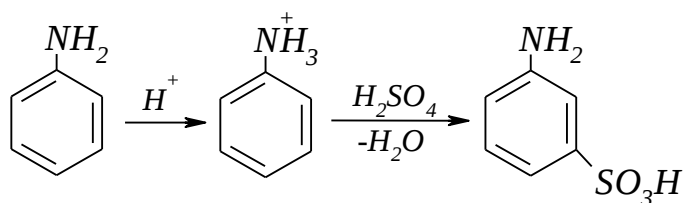
– Сульфування

Сульфування розведеним розчином сульфатної кислоти відбувається повільно і переважно дає суміш *o*- і *p*-ізомерів:



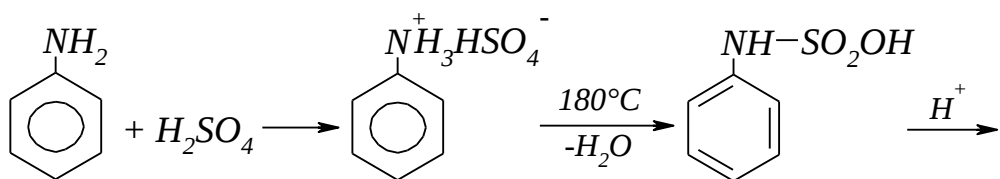
p-анілінсульфо кислота (сульфанілова)

З підвищенням концентрації кислоти аміногрупа протонується, і анілінієвий катіон стає *m*-орієнтантом, оскільки порушується ρ , π -спряження електронної пари Нітрогену і бензеновим ядром.



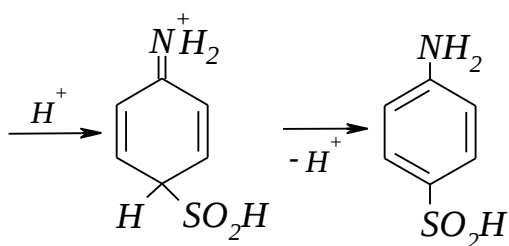
m-анілінсульфонова кислота (метанілова)

Проте в дуже жорстких умовах сульфанілову кислоту (*n*-ізомер) можна отримати прямим сульфуванням аніліну концентрованою сульфатною кислотою:



Гідросульфат анілінію

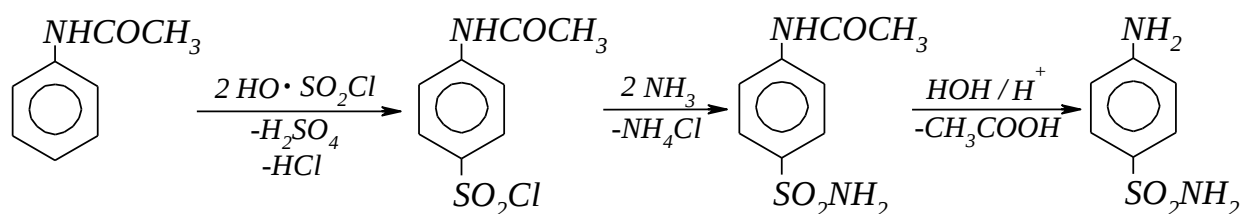
фенілсульфамінова кислота
(феніламід сульфанової кислоти)



Якщо ж гідросульфатну сіль анілінію нагрівати за температури нижче 100°C, то утворюється здебільшого *o*-ізомер (ортанілова кислота), що обумовлено, ймовірно, різною швидкістю та стабільністю обох ізомерів.

Метанілова і сульфанілова кислоти широко використовуються для синтезу лікарських препаратів. На практиці метанілову кислоту отримують сульфуванням нітробензолу в жорстких умовах з подальшим відновленням нітрогрупи.

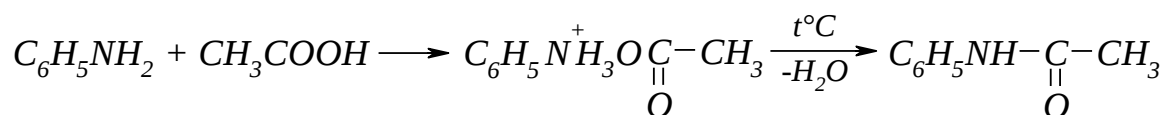
Амід сульфанілової кислоти (білий стрептоцид) у промисловості одержують сульфуванням захищеного аніліну:



23.2.3 Заміщення в аміногрупі

Аренаміни можна алкілувати, арилювати і ацилювати. Як ацилюючі реагенти застосовують ангідриди і галогенангідриди кислот.

Ацилювання карбоновими кислотами вимагає сильного нагрівання для відщеплення води від солі:

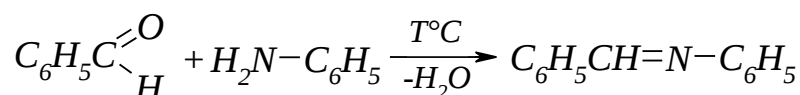


Ацильовані аміни нейтральні, не розчиняються ані у водних розчинах лугів, ані у розчинах кислот. Тривале нагрівання з кислотами або лугами гідролізує їх до амінів і кислот.

Аніліди стійкі до окиснення. Ця властивість використовується для захисту аренамінів при їх нітруванні чи сульфуванні.

Деякі аніліди застосовують як седативні та жарознижуючі ліки (*n*-ацетилфенетидин $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-C}_6\text{H}_4\text{-NH-CO-CH}_3$ або фенацетин).

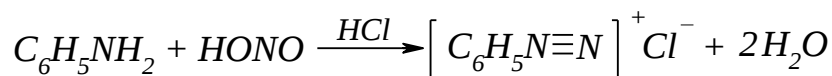
Первинні аміни в реакції з альдегідами утворюють азометини (основи Шиффа):



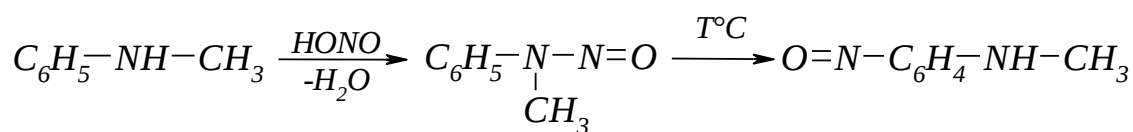
Кислоти і луги розкладають азометини на вихідні сполуки.

23.2.4 Реакції з нітритною кислотою

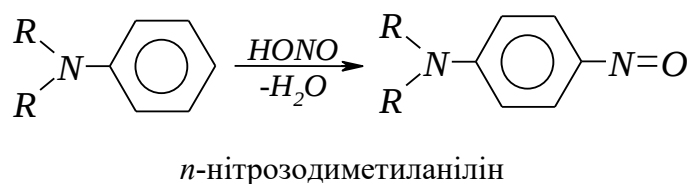
Первинні аміни вступають у реакції діазотування, утворюючи солі діазонію:



Вторинні аренаміни утворюють нітрозоаміни, які при нагріванні зазнають перегрупування до *n*-нітрозометиланіліну:



Третинні аренаміни утворюють *n*-нітрозопохідні або *o*-нітрозопохідні, якщо *n*-положення зайняте:



Аліфатичні третинні аміни з нітритною кислотою не реагують.

РОЗДІЛ 24

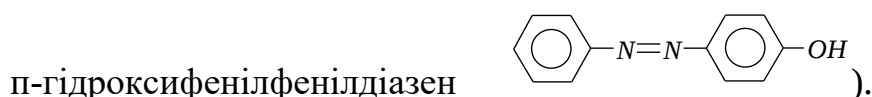
АРОМАТИЧНІ АЗО- ТА ДІАЗОСПОЛУКИ

Ароматичні азосполуки – сполуки загальної формули Ar-N=N-Ar , у яких азогрупа -N=N- сполучена з двома арильними замісниками.

Найпростіша ароматична азосполука – азобензен $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$. На противагу аліфатичному аналогові азометану $\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$, який вибухає при нагріванні, азобензен є стійкою речовиною.

За правилами IUPAC (1993 р.) групу -N=N- називають діазен. Тому азосполуки називають як дизаміщені діазени (дифенілдіазен) або за назвою вуглеводню, додаючи префікс азо- (азобензен).

Для похідних азобензену положення і назву замісника позначають у префіксі



Ароматичні діазосполуки – сполуки загальної формули Ar-N=N-X , у яких група -N=N- сполучена одночасно з ароматичним ядром і залишком X (-Cl , -Br , -BF_4 , $\text{-OSO}_2\text{OH}$, -NO_3 , -CN , -OH тощо).

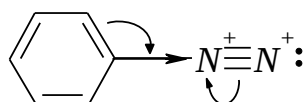
Ароматичні діазосполуки можна розподілити на три основні групи:

- солі діазонію $[\text{Ar-N}^+\equiv\text{N}]\text{X}^-$ (X – залишки сильних кислот Cl^- , HSO_4^- , NO_3^- тощо);
- діазопохідні типу Ar-N=N-X (X – залишки слабких кислот CN^- , I^- , OH^- тощо, що ковалентно зв'язані з Нітрогеном, окрім арильних) та
- арилдіазотати $\text{Ar-N=N-O}^-\text{M}^+$ (M – метал), що утворюються із солей діазонію в сильнолужному середовищі.

Солі арилдіазоніїв, на відміну від солей алкілдіазоніїв, є досить стабільними сполуками.

Рентгеноструктурні та спектральні дослідження свідчать, що зв'язок між атомами Нітрогену в катіоні діазонію потрійний. Позитивний заряд зосереджений на найближчому до бензенового ядра атомі Нітрогену.

У діазокатіоні π -електрони бензенового ядра спряжені з потрійним зв'язком азогрупи, яка є сильним акцептором електронів:



Діазогрупа, відтягуючи електронну густину від ароматичного ядра, зменшує позитивний заряд, унаслідок чого посилюється її зв'язок з ароматичним ядром.

На крайньому атомі Нітрогену також існує деякий позитивний заряд (δ^+), обумовлений сумарною дією індуктивних і мезомерних ефектів бензенового кільця (-I-, +M-ефекти) або азогрупи (-M-ефект).

Назви солей діазонію утворюють з назви арильного радикала із закінченням -діазоній і назви аніона, наприклад, фенілдіазоній хлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}^+\equiv\text{NCl}^-$; п-толідіазоній борофлуорид $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}^+\equiv\text{NBF}_4^-$.

24.1 Фізичні властивості

Солі діазонію добре розчинні у воді, гірше – у спирті, нерозчинні в етерах та вуглеводнях. Водні розчини зазвичай є електролітами.

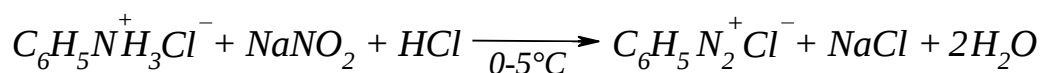
Сухі солі діазонію – кристалічні речовини, часто вибухові. Зокрема, фенілдіазоній хлорид вибухає при легкому натисканні. Солі з комплексними аніонами менш розчинні і більш стійкі.

Солі типу $\text{ArN}_2^+\text{BF}_4^-$ можна зберігати місяцями. о- і п-Електроноакцепторні замісники збільшують стійкість солей діазонію, а о- і п-електронодонорні – знижують стабільність.

Азосполуки – стабільні кристалічні речовини, здебільшого забарвлені.

24.2 Синтез солей діазонію (реакція діазотування)

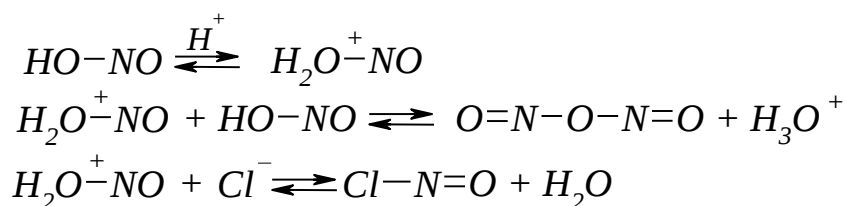
Солі діазонію вперше були отримані при дії нітритної кислоти на солі аніліну (Грісс, 1858 р.)*:



Ця реакція набула важливого промислового значення для виробництва барвників.

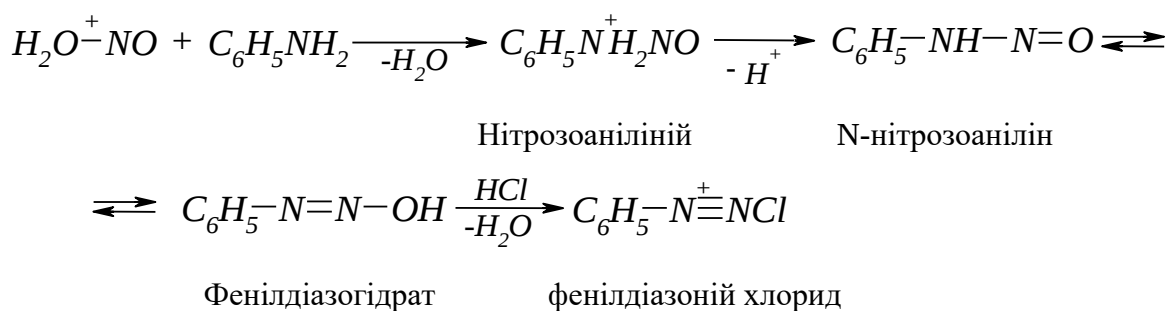
Реакція діазотування відбувається між первинним ароматичним аміном і нітритною кислотою. Оскільки нітритна кислота нестабільна, то її одержують безпосередньо в реакційній суміші з нітритами Натрію або Калію і сильних кислот (HCl, H₂SO₄, HClO₄ тощо).

Нітритна кислота спочатку протонується і в розведених розчинах перетворюється на Нітрогену(III) оксид O=N–O–N=O (N₂O₃) і нітрозилпохідні, які можуть бути діазотуючими агентами:

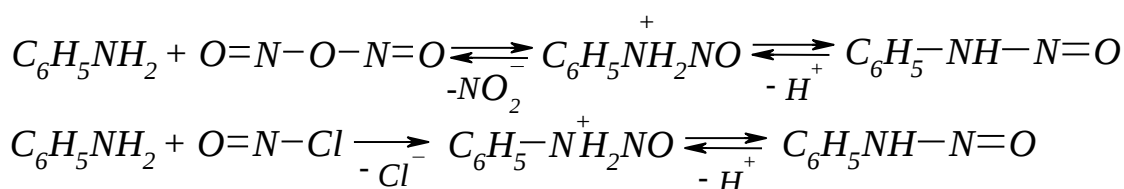


Протонована нітритна кислота реагує з аніліном (лімітуюча стадія), утворюючи нітрузоаніліній, який швидко депротонується до нітрузоаніліну. Далі нітрузоанілін ізомеризується в діазогідрат, який у кислому середовищі перетворюється на сіль діазонію.

Грісс (1829–1888 рр.) – німецький хімік, учень Кольбе.



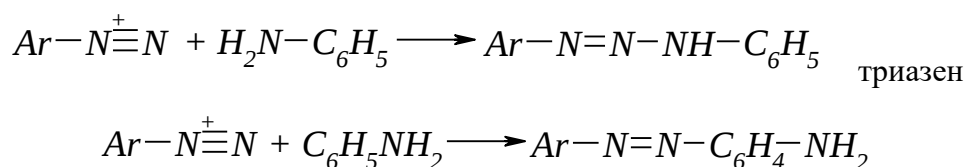
Аналогічно утворюються нітрозоаміни в реакціях з Нітроген(III) оксидом N_2O і нітрозилпохідними:



Зручними нітрозуючими агентами є нітрозили сульфату ($\text{HOSO}_2\text{O}-\text{NO}$), броміду і хлориду.

Реакцію діазотування проводять у сильнокислотних середовищах ($\text{pH} \sim 0,5 \dots 2$) і за низьких температур ($0 \dots 5^\circ\text{C}$) для запобігання побічним процесам та розкладу солей діазонію.

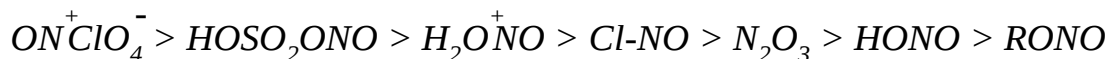
Наприклад, діазонієві солі можуть реагувати з вихідним аміном:



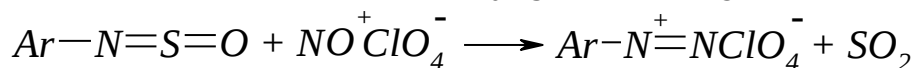
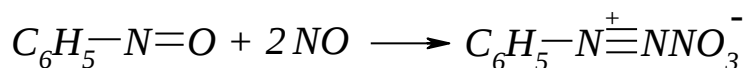
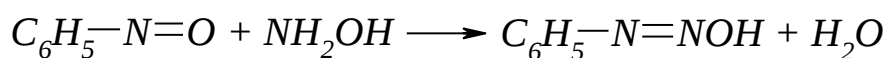
У реакцію діазотування вступають лише вільні аміни, а не їх солі.

Аренаміни з кислотами утворюють солі. Проте концентрація вільних (непротонованих) основ, що утворюються внаслідок дисоціації солей у водних середовищах, достатня для перебігу реакції діазотування.

Основність амінів має значення для діазотування. Для слабоосновних амінів необхідно використовувати сильні діазотуючі агенти. За діазотуючою силою їх можна розмістити в ряд:



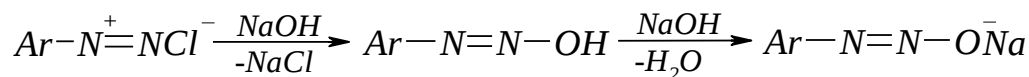
Солі діафонію також можна одержати з нітрозосполук (метод Бамбергера) або арилсульфінілімідів:



Солі діазонію переважно малостійкі і тому їх не виділяють із водного розчину, а використовують для подальших перетворень.

Деякі солі, такі як $C_6H_5-N^+\equiv NBF_4^-$, $C_6H_5-N^+\equiv NFeCl_4^-$, $C_6H_5-N^+\equiv NZnCl_3^-$, $C_6H_5-N^+\equiv NSbCl_4^-$ можна виділити у вільному стані.

Солі діазонію в лужному розчині послідовно переходять в діазогідрати і діазотати:

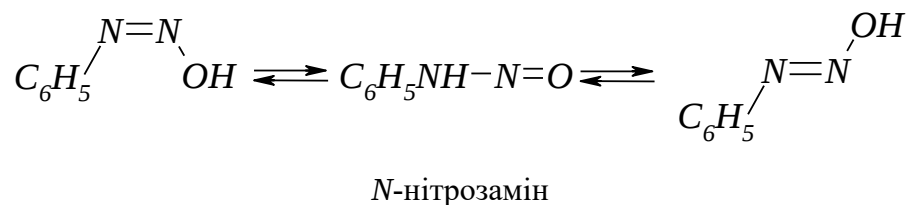


діазогідрат

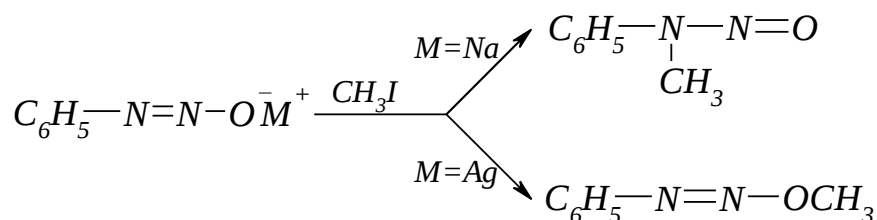
діазотат натрію

Діазогідрати у вільному стані не виділені. З кислотами утворюють солі діазонію, а в лужних розчинах, проявляючи властивості протонних кислот, утворюють солі діазотатів.

У середовищах, близьких до нейтральних, діазогідрат є таутомерною сумішшю син- і анти-ізомерів, які переходять один в одного через стадію утворення нітрозаміну:

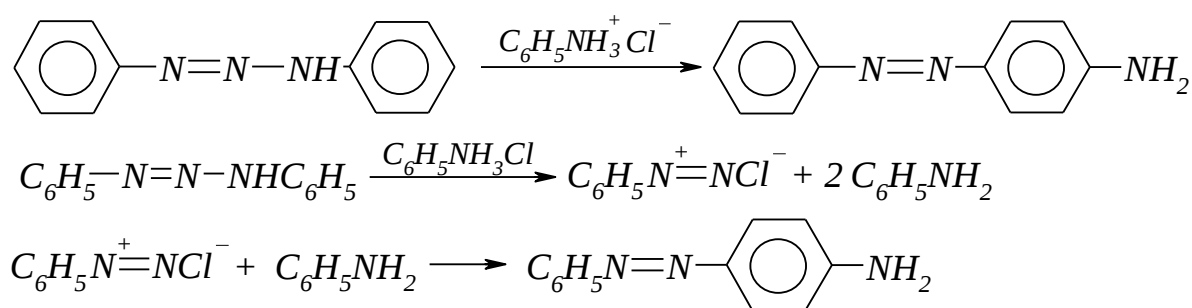


Діазотат-аніон Ar-N=N-O^- – амбідентний, утворює як O– так і N–похідні:



24.3 Синтез азосполук

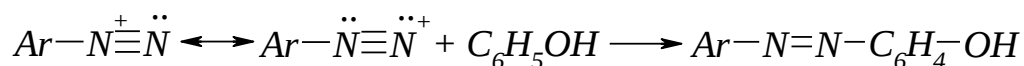
1. Перегрупування діазоаміносполук



p-Аміноазобензен – найпростіший азобарвник

2. Азосполучення

Ароматичні сполуки з сильними орієтантами першого роду ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$) реагують з солями арилдіазоніїв, утворюючи аміно- і гідроксіазосполуки.

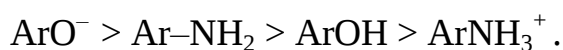


Реакція відбувається за механізмом електрофільного заміщення в бензеновому ядрі. Заміщення відбувається переважно в *n*-положення.

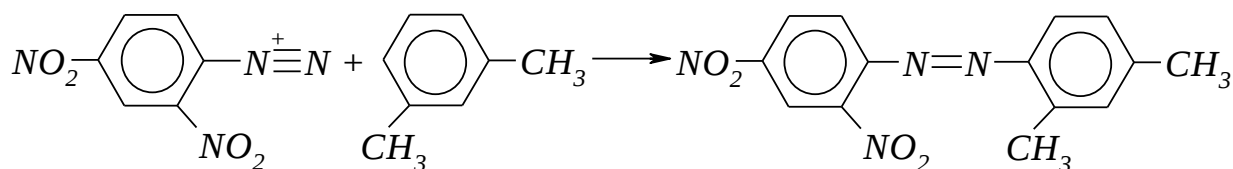
Феноли вступають в реакцію у слабколужному середовищі, оскільки в сильнолужному сіль діазонію переходить в діазотат.

Для амінів сприятливим є слабкокисле середовище, тому що в нейтральному і лужному середовищах аміни випадають в осад, а в сильнокислому – перебувають у вигляді солей.

Активність сполук в реакціях азосполучення спадає в такій послідовності:



Орієтанти другого роду в *o*- і *n*- положеннях діазосполук сприяють реакціям азосполучення. Тому 2,4-динітродіазоній катіон, наприклад, реагує навіть з диметилбенzenом:

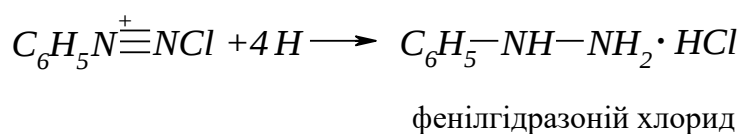


24.4. Хімічні властивості

24.4.1. Реакції без виділення азоту

– Відновлення

Солі діазонію у м'яких умовах відновлюються до солей аренгідразинів:

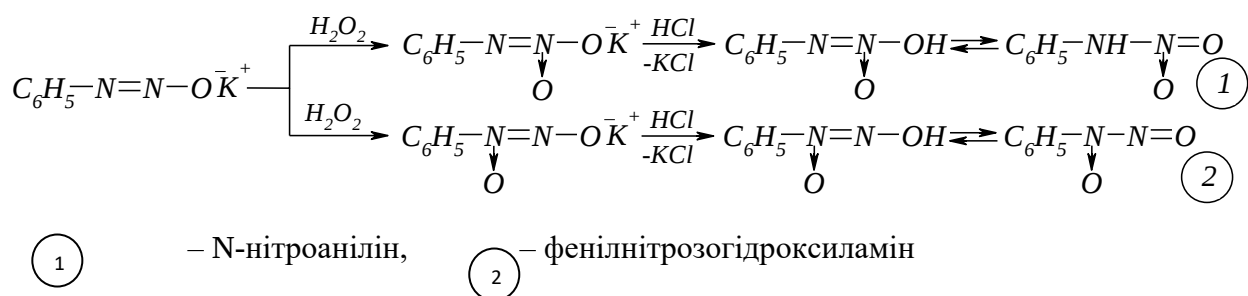


Фенілгідразин і 2,4-динітрофенілгідразин одержують у промисловості відновленням відповідних арилдіазосульфонатів солями сульфітної кислоти.

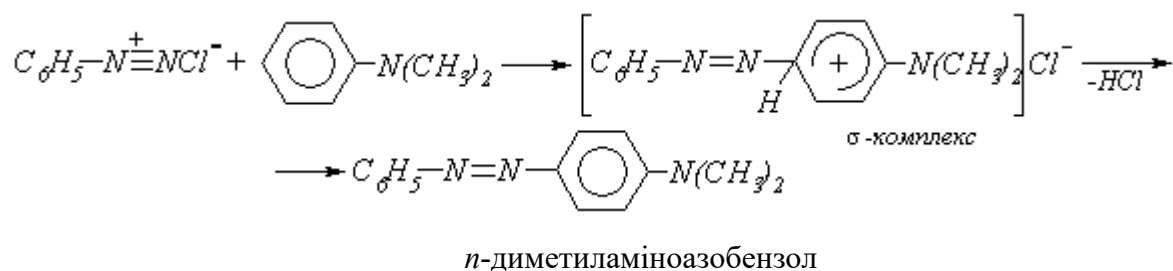
Як відновники можна використовувати станум(II) хлорид у хлоридній кислоті, цинк в оцтовій кислоті за умови, що в катіоні арилдіазонію немає, крім діазогрупи, інших здатних до відновлення груп.

– Окиснення

Діазотати окиснюються до нітроамінів і нітрозогідроксиламінів:



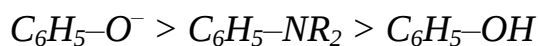
– Азосполучення (частково розглянуто в п. 24.3).



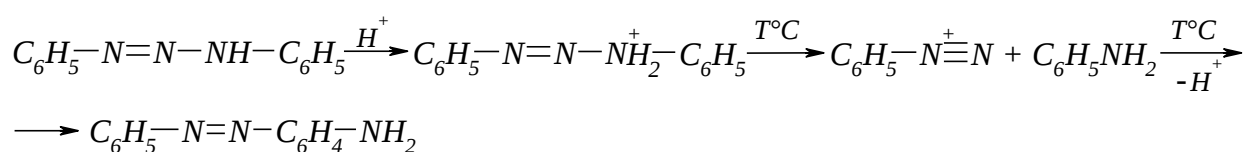
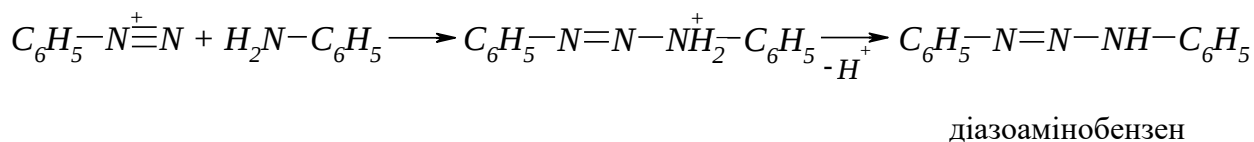
У сильнокислому середовищі для аренамінів азосполучення не відбувається, оскільки група $-\text{N}^+\text{R}_2\text{H}$ дезактивує бензенове ядро в реакціях електрофільного заміщення.

Оптимальним для третинних амінів є $\text{pH} = 6\ldots 8$, а для фенолів $\text{pH} = 9\ldots 10$, оскільки при $\text{pH} > 10$ дізোকатион ArN_2^+ , який бере участь у азосполученні, перетворюється на дізеоаніон ArN_2O^- .

Активність у реакції з бензендіазоній хлоридом спадає в ряду:

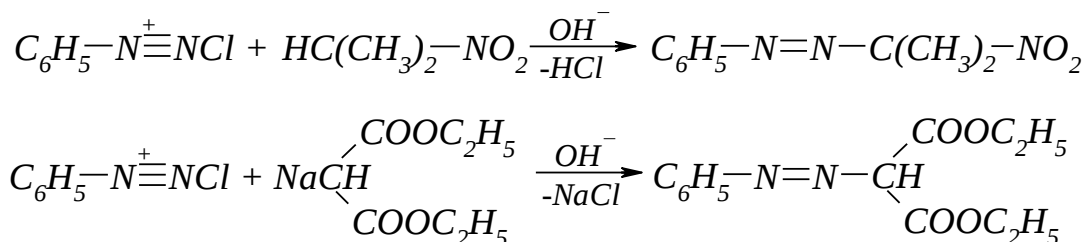


З первинними і вторинними амінами в нейтральних і слабкокислих розчинах дізоній-катион не "атакує" бензенове ядро, а утворює дізеоаміноарени, які при нагріванні в присутності кислоти перетворюються на *n*-аміноазосполуки:

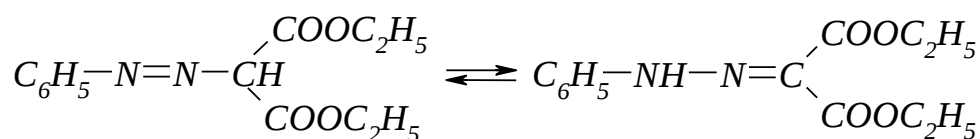


Діазокатіон – слабкий електрофіл. Електроноакцепторні замісники в *o*- і *n*- положеннях збільшують його електрофільність, а електронодонорні – зменшують.

Реакція азосполучення проходить також з аліфатичними сполуками, що мають рухливі атоми Гідрогену (C–H-кислоти, естери маленової, ацетооцтової, ціанооцтової кислот, нітроалкани тощо):



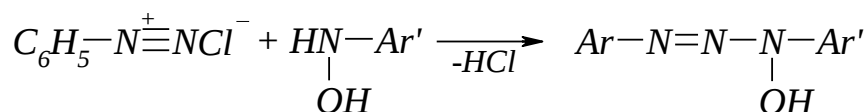
Наявність другого активного метиленового Гідрогену сприяє ізомеризації з утворенням аренгідразонів:



Фенілгідразон діетилового естеру
мезоксалевої кислоти

Тому азогрупа зберігається лише при застосуванні азокомпоненти з одним метиленовим атомом Гідрогену.

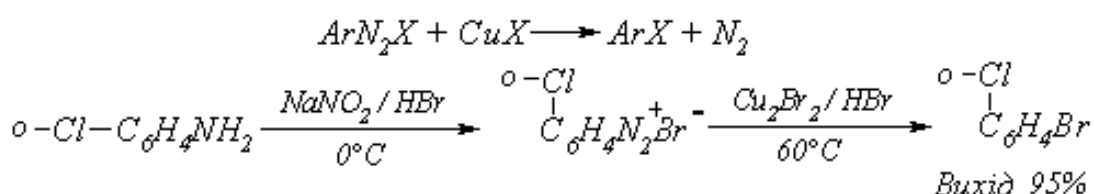
Солі діазонію з арилгідроксиламінами в середовищах, близьких до нейтрального, утворюють гідрокситриазени, що є комплексами і застосовуються в аналітичній хімії для визначення катіонів металів.



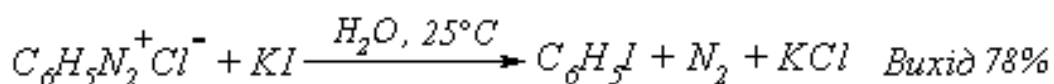
24.4.2. Реакції з виділенням азоту

1. Заміщення на галоген

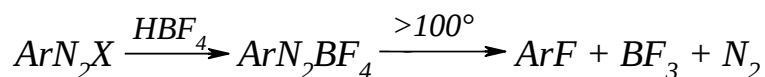
Діазогрупа заміщується на атоми Хлору або Брому при змішуванні свіжоприготовленого розчину солі діазонію з купрум(І) хлоридом чи бромідом за кімнатної (іноді підвищеної) температури (реакція Зандмейєра, 1884 р.) або гідрогенгалогенідами і порошком міді (реакція Гаттермана, 1890 р.):



Заміщення діазогрупи на Йод відбувається за простого змішування солі діазонію з калій йодидом без каталізаторів:



Заміщення діазогрупи на Флуор (реакція Шимана) відбувається через утворення та розклад діазоній борофлуориду:

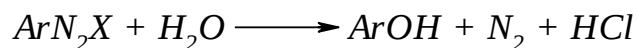


Діазоній борофлуорид – стійка сполука, її відфільтровують, висушують і розкладають нагріванням.

Електронодонорні замісники підвищують вихід продукту, тоді як електроноакцепторні – знижують.

2. Заміщення на нітрильну, гідроксильну та алкоксильну групи

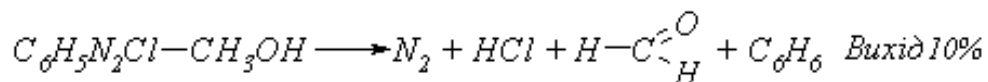
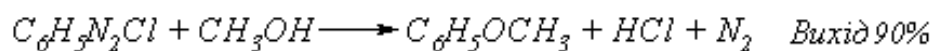
Солі діазонію легко реагують з купрум(I) ціанідом та водою:



Реакція з водою є причиною того, що солі діазонію потрібно одразу використовувати після приготування.

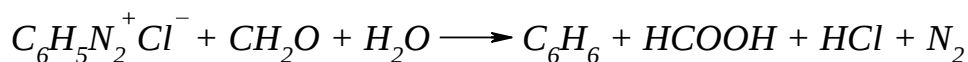
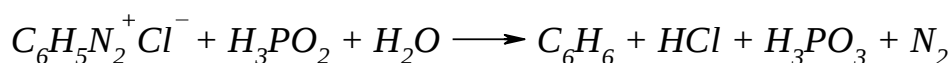
Заміна діазогрупи на алкоксил відбувається при нагріванні. Одночасно діазогрупа заміщується на атом Гідрогену.

Зі збільшенням об'єму алкільної групи спирту вихід арену збільшується, а естеру фенолу – зменшується.



3. Дезамінування (заміщення Гідрогеном)

Солі діазонію можна відновлювати до аренів багатьма відновниками, зокрема, фосфорноватистою кислотою H_3PO_2 , її солями, формальдегідом, мурашиною кислотою, зокрема:



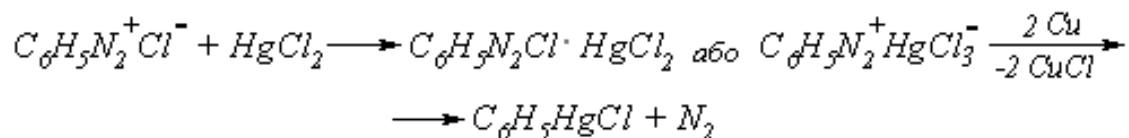
Реакція з H_3PO_2 є зручною за виконанням. При цьому амін розчиняють у кислоті й додають натрій нітрит – сіль діазонію відновлюється в міру її утворення.

Ці реакції цікаві тим, що за їх допомогою можна видаляти аміно- і нітрогрупи з ароматичного ядра.

4. Реакція Несмеянова

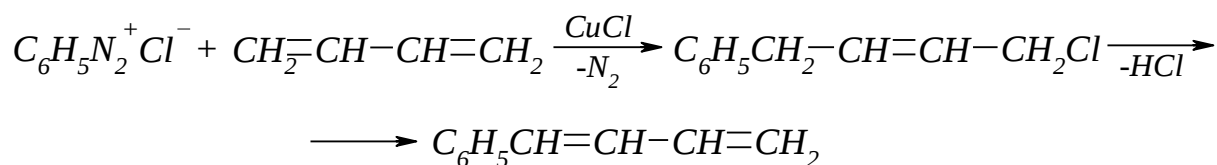
Діазоній галогеніди утворюють стійкі солі з галогенідами Меркурію, Стануму, Стибію, Бісмуту та іншими перехідними металами.

Порошкоподібні мідь, залізо, цинк, бісмут відновлюють подвійні солі діазонію до металорганічних сполук:



5. Конденсація Мейєрвейна (1939 р.)

Діазонієві солі реагують зі спряженими дієнами або алкенами, що мають при подвійному зв'язку нітрильну або карбонільну групи. Як каталізatori найчастіше використовують купрум(I) та титан(III) хлориди.



РОЗДІЛ 25

ГІДРОКСИАРЕНИ (ФЕНОЛИ)

25.1 Класифікація і номенклатура

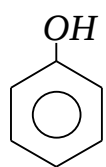
Феноли – сполуки з гідроксильною групою –ОН, яка безпосередньо сполучена з бензеновим ядром.

Загальна формула $\text{Ar}-\text{OH}$, де Ar – феніл або арил.

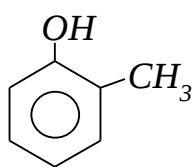
За кількістю гідроксильних груп феноли розподіляють на одно-, дво-, триатомні феноли.

Назви фенолів утворюють з назв аренів, додаючи закінчення -ол. Нумерацію в бензеновому ядрі починають з атома, біля якого знаходиться НО-група.

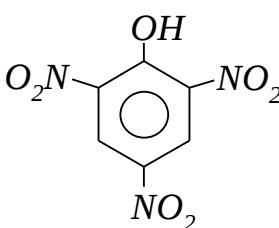
За наявності старшої групи фенольну групу позначають префіксом гідрокси-. Для назв фенолів збережені тривіальні назви, які можна використовувати для побудови назв їх похідних.



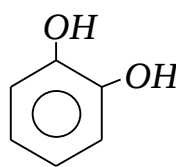
Фенол



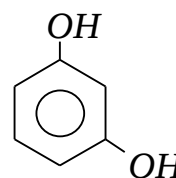
о-Крезол



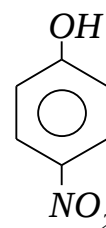
Пікринова к-та



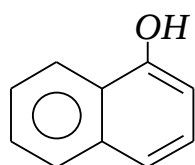
Пірокатехол



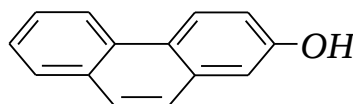
Резорцинол



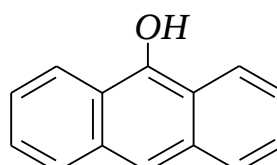
Гідрохінон



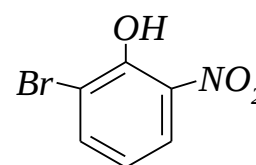
Нафтол (1-Нафтол)



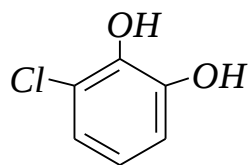
1-Фенантрол



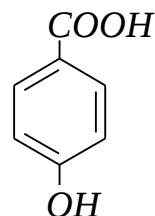
9-Антрол



2-Бром-6-нітрофенол



3-хлоробензен-1,2-діол



p-Гідроксибензойна кислота

25.2 Методи одержання

25.2.1 Промислові методи

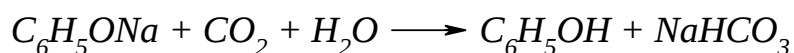
1. Переробка кам'яновугільної смоли

Фенол уперше був виділений з кам'яновугільної смоли *Рунге* (1834 р.), який назвав його карболовою кислотою (назва зберігається і дотепер) за здатність взаємодіяти з лугами. Пізніше він був названий фенолом від старої назви бензену – "фен".

Фенол займає одне з перших місць за масштабами промислового виробництва серед ароматичних сполук. Головне застосування – виробництво фенолофармальдегідних смол.

Під час коксування вугілля утворюється кам'яновугільна смола, з якої хімічною обробкою і фракційною перегонкою одержують фенольну фракцію (170...210 °C), що містить до 40 % фенолу і крезолів. Їх виділяють, обробляючи фракцію (12–15) %-ним розчином лугу.

У промисловості для виділення фенолів з лужних водних розчинів застосовують карбонатну кислоту:

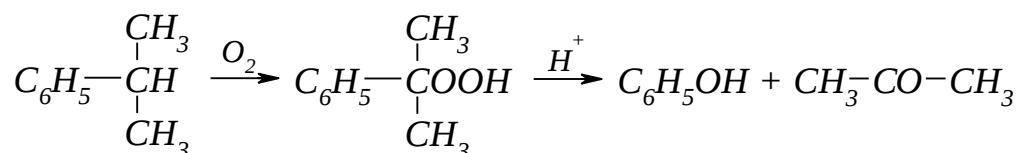


2. Куменовий (кумольний) метод

Цей метод є одним із найекономічніших, оскільки разом з фенолом утворюється й ацетон; апаратурно простий, практично безвідходний й мало

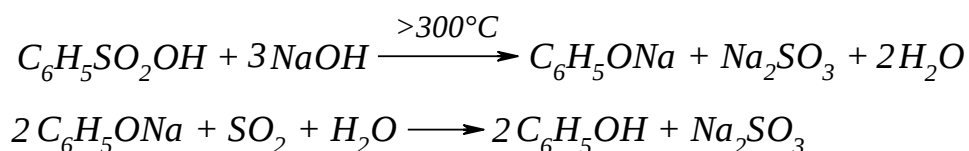
енергозатратний. У світі відомий як метод Хока. У СРСР цей метод був розроблений Р. Удрісом під керівництвом П. Сергєєва (ГУЛАГ, 1942 р.)

Алкілуванням бензену пропіленом або пропан-пропіленовою фракцією продуктів крекінгу нафти одержують кумен (кумол), який окиснюють киснем повітря до гідропероксиду, розпад якого під дією кислот дає фенол і ацетон:



3. Лужне сплавлення арилсульфонатів

Сплавлення натрійбензенсульфонату з лугом (калій гідроксид дає більші виходи, ніж натрій гідроксид) за температури 320...350 °С приводить до феноляту, з якого отримують фенол:

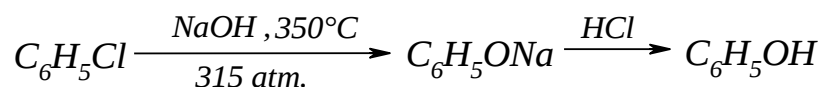


4. Гідроліз хлорбензену

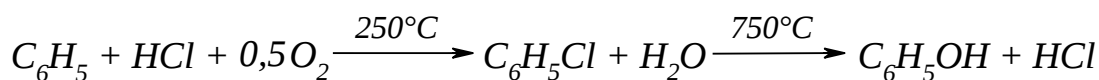
Заміщення Хлору в хлорбензені в реакції з натрій гідроксидом відбувається в жорстких умовах (300...350 °С, тиск 250...315 атм) за наявності меді чи солей Купруму:

Удріс Р. Ю. (1899–1949 р.) – латиський та радянський хімік

Сергєєв П. В. (1885–1957 р.) – радянський хімік



Більш економічним є *метод Рашига* – окиснювальне хлорування бензену з подальшим гідролізом хлоробензену:

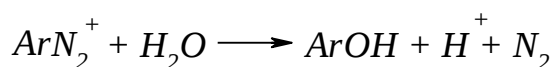


За такою технологією HCl фактично не витрачається. Два останні методи порівняно з кумольним втратили своє значення.

25.2.2 Лабораторні методи

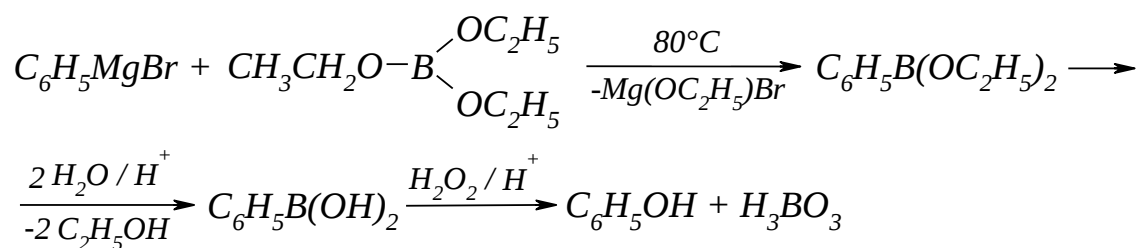
1. Гідроліз солей діазонію

Солі діазонію, що отримують при дії нітритної кислоти на первинні ароматичні аміни, при незначному нагріванні гідролізуються до фенолів:

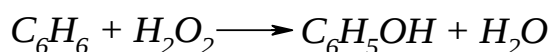


2. Синтез за допомогою реактиву Гріньяра

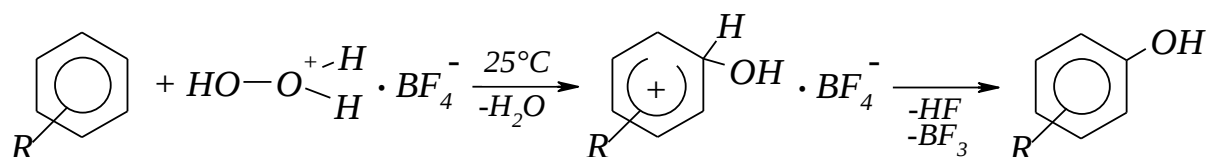
Реактив Гріньяра з триалкіловим естером борної кислоти утворює фенілдіалкіловий естер, який у кислому середовищі гідролізується до фенілборної кислоти. Остання при дії гідроген пероксиду дає фенол (вихід до 70 %):



3. Пряме гідроксилювання бензену і його гомологів

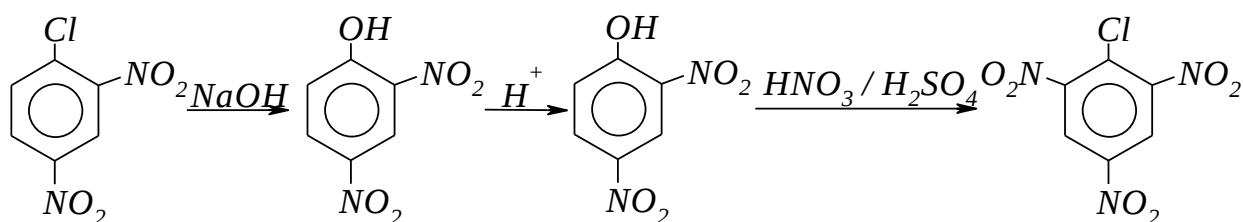


Реакцію здійснюють у присутності каталізаторів солей Cu(II), Fe(II), Ti(III), оксиду V_2O_5 , суміші гідрогенфлуориду з боротрифлуоридом ($HO-O^+-H_2 \cdot BF_4^-$).



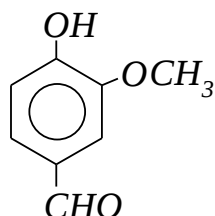
4. Гідроліз арилгалогенідів

Метод застосовують для сполук з електроноакцепторними замісниками в *o*- і *n*- положеннях. Так отримують, наприклад, пікринову кислоту і 2,4-динітрофенол:

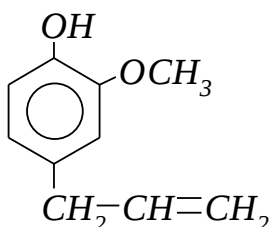


У лабораторній практиці для отримання фенолів також використовується метод сплавлення сульфонатів з лугом.

Деякі феноли виділяють з естерних олій рослин:

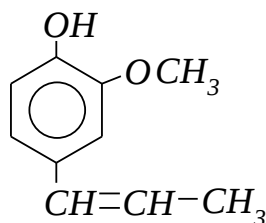


Ванілін



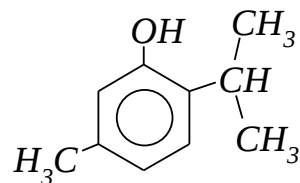
Евгенол

(гвоздичова
олія)



Ізоевгенол

(олія мускатного
горіха)



Тимол

(олія чебрецю
й м'яти)

25.3. Фізичні і хімічні властивості

Феноли – безбарвні кристалічні речовини, рідше – рідини з характерним запахом.

При зберіганні на повітрі феноли поступово темніють (відбувається їх окиснення).

Розчинність у воді самого фенолу ~ 9 %, більшість фенолів у воді практично нерозчинні, але легко розчиняються у спиртах, ефірі, бензені.

У разі попадання на шкіру викликають опіки. Отруйні. Завдяки міжмолекулярним водневим зв'язкам мають високі температури кипіння.

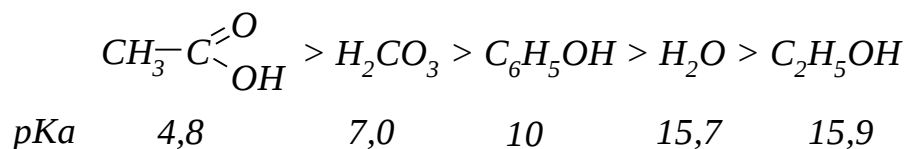
Феноли – полярні речовини з дипольними моментами 1,5...1,6 D, що зумовлено взаємодією неподіленої електронної пари Оксигену з π -електронами бензенового ядра.

Атом Оксигену проявляє електрононегативний ефект (-I-ефект) по системі δ-зв'язків і +М-ефект за рахунок ρ,π-спряження з електронною системою бензенового кільця. +М-ефект переважає -I-ефект (+М > -I). Тому електронна густина в *o*- і *n*-положеннях бензенового кільця збільшується, що сприяє реакціям електрофільного заміщення.

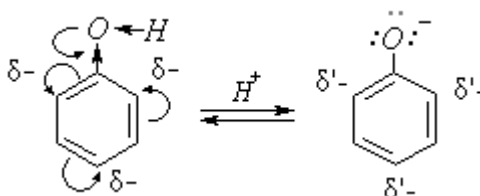
25.3.1 Реакції по гідроксильній групі

1. Кислотність

Феноли – типові ОН-кислоти. Вони сильніші, ніж спирти і вода, але слабкіші від карбонатної і карбонових кислот:

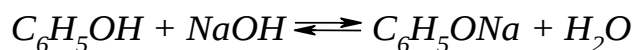


Унаслідок ρ,π-спряження зв'язок О–Н стає полярнішим, що сприяє його іонізації з утворенням протона і фенолят-аніона, стійкість якого підвищується делокалізацією негативного заряду.



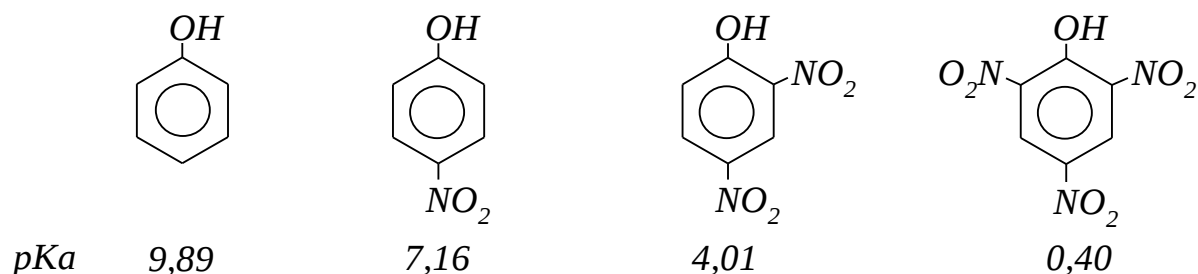
Оксиген у феноляті є сильнішим донором електронів, ніж гідроксильна група у фенолі (δ' >> δ).

Феноли утворюють солі з лужними металами і, на відміну від спиртів, з водними розчинами лугів. З гідрокарбонатами лужних металів (наприклад, з NaHCO_3) феноли не реагують:



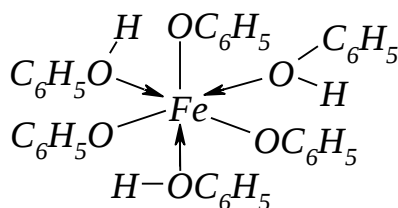
Феноляти лужних металів легко гідролізуються водою.

Електроноакцепторні замісники в ядрі збільшують кислотність фенолів, а електронодонорні – зменшують.



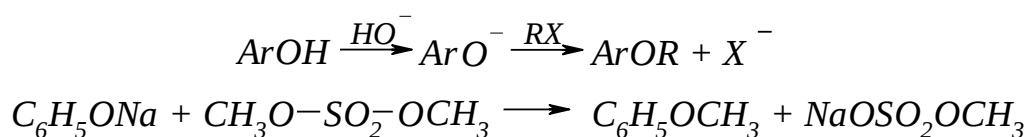
Зокрема, пікринова кислота за кислотністю наближається до мінеральних кислот.

Феноли утворюють комплексні сполуки з солями важких металів. Так, сіль Феруму (III) дає з фенолом комплекс темнофіолетового кольору (реактив на енольний гідроксил):



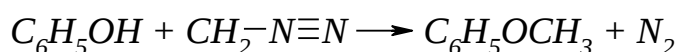
2. Утворення етерів

Феноли в лужному середовищі реагують з галогеналкілами, діалкілсульфатом з утворенням етерів; самі феноли в цих реакціях не реагують.

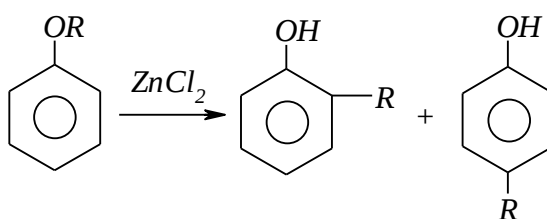


Фенолят аніон виступає в ролі нуклеофіла, що "атакує" нуклеофільний центр алкілюючого реагента.

О- алкілювання безпосередньо фенолу можливе діазометаном:



При нагріванні з кислотами Льюїса етери зазнають перегрупування.

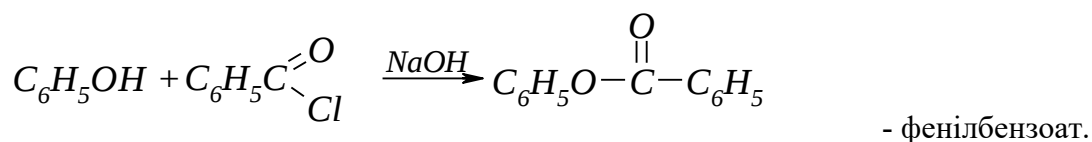


3. Утворення естерів

Звичайна для аліфатичних спиртів естерифікація органічними кислотами за наявності сульфатної кислоти для фенолів проходить дуже повільно, що зумовлено зменшенням електронної густини на протонованому фенольному атомі Оксигену.

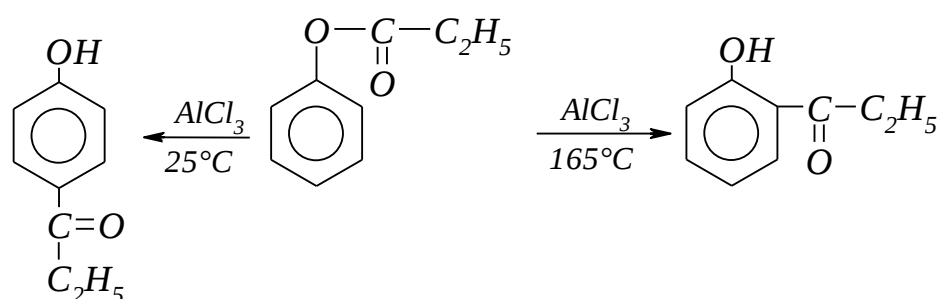
Через низьку нуклеофільність фенолів вони практично не реагують з карбоновими кислотами. Для ацилювання фенолів використовують хлорангідриди або ангідриди кислот.

Ацилювання фенолів хлорангідридами і ангідридидами ароматичних кислот, які менш реакційноздатні порівняно з аліфатичними, виконують за наявності лугів або піридину (метод Шоттена, 1884 р.; Баумана, 1886 р.).



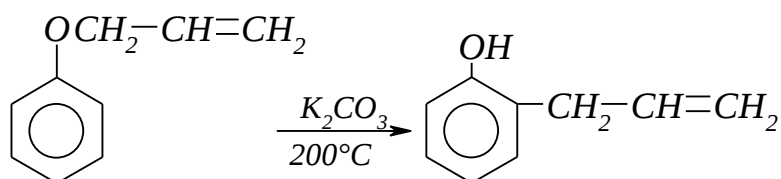
– *Перегрупування Фріса (1908 р.)*

Естери в присутності кислот Льюїса перегруповуються – за низьких температур утворюються *n*-ізомери, а за високих – *o*-ізомери (вихід продуктів становить до 70...90 %):

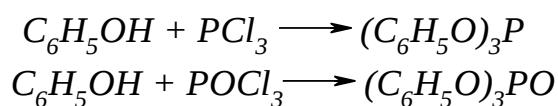


– *Перегрупування Кляйзена*

Алілфеніловий ефір під час нагрівання за наявності калій карбонату кількісно перетворюється на *o*-алілфенол:



Феноли утворюють естери фосфорних кислот з фосфор(III) хлоридом та фосфороксохлоридом:

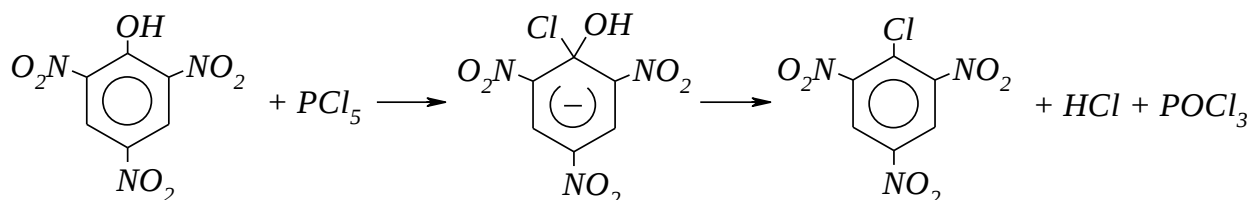


4. Заміщення гідроксильної групи

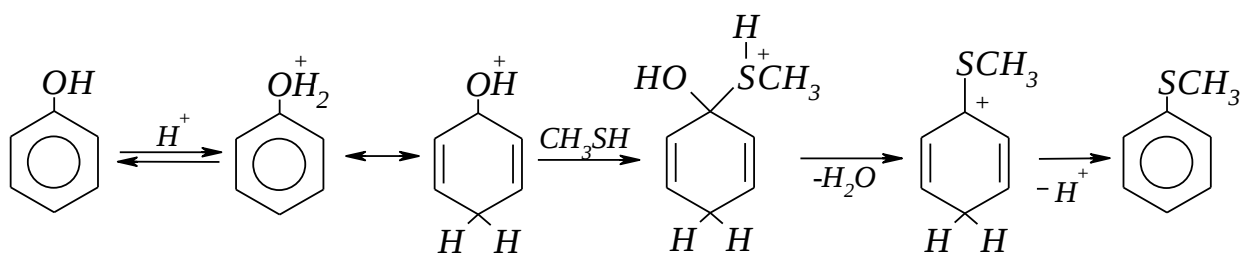
Гідроксильна група фенолів важко піддається нуклеофільному заміщенню, що зумовлено її ρ, π -спряженням з бензеновим ядром.

Галогеноводні не заміщують у фенолах гідроксильну групу.

PCl_5 заміщує гідроксильну групу тільки у тих фенолів, що мають в o -, p -положеннях електроноакцепторні замісники:

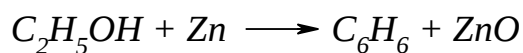


Можливе заміщення гідроксильної групи при дії на фенол меркаптанів у кислому середовищі:



Вихід 20 %

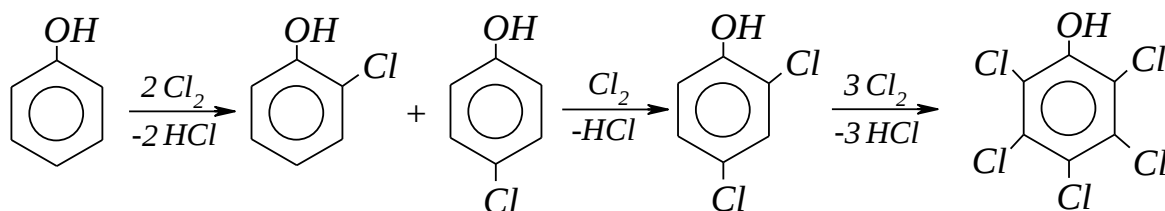
Заміщення гідроксильної групи на Гідроген відбувається при перегонці фенолів з цинковим пилом:



25.3.2. Реакції електрофільного заміщення в бензеновому ядрі

1. Галогенування

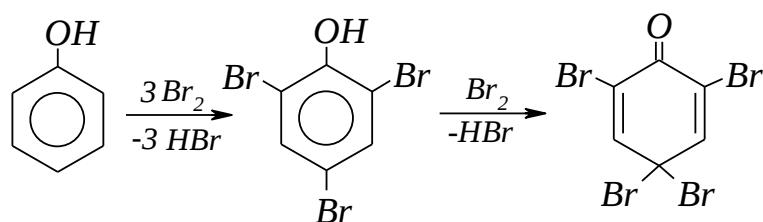
Хлорування фенолу у неводних середовищах проходить за схемою:



У залежності від природи розчинника і співвідношення реагентів фенол може поглинути від одного до чотирьох атомів Броду.

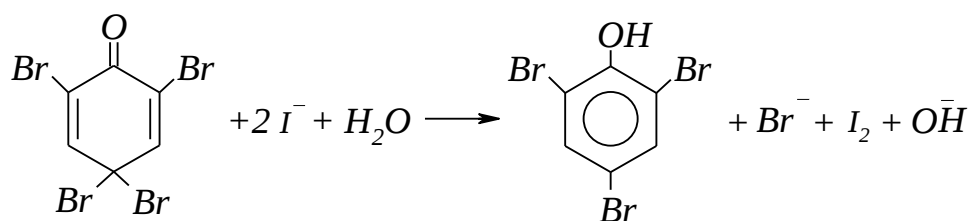
При бродуванні фенолу бродною водою практично відразу утворюються 2,4,6-трибродфенол. За цією реакцією можна виявити фенол у воді в концентрації до $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

З надлишком броду процес іде далі з утворенням неароматичного циклічного кетону :



2,4,4,6-тетрабродо-2,5-циклогексادیєнон

Ця реакція використовується для кількісного визначення фенолів йодометричним методом:



Йод, що виділяється, титрують тіосульфатом.

У карбонтетрахлориді або карбондисульфіді з еквімолярних кількостей броміду і фенолу утворюється *пара*-бромфенол з домішкою *о*-бромфенолу, а в діоксані – виключно *п*-ізомер.

о-Ізомер не утворюється, ймовірно, через значний об'єм бромувального агента (діоксандиброміду).

Йодування фенолів можна здійснити за наявності сильних окиснювачів (зокрема, гідроген пероксиду, нітритної кислоти).

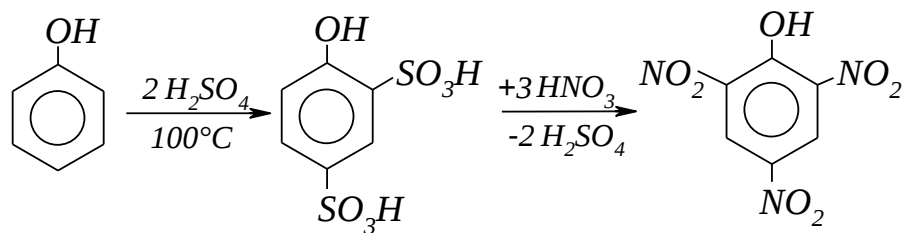
Флуоропохідні синтезують через солі діазонію (*реакція Шимана*).

2. Нітрування

Нітрування розведеною нітратною кислотою (~ 20 %-ною, а краще – водним розчином селітри з сульфатною кислотою) дає суміш *о*- і *п*-нітрофенолів.

2,4-Динітрофенол найпростіше синтезувати гідролізом 2,4-динітрохлорбензену.

Нітрування фенолу концентрованою нітратною кислотою дає тринітрофенол (пикринову кислоту – вперше отримав Вульф 1771 р., а назву їй надав Дюма). Реакція супроводжується окисненням (осмоленням), тому у промисловості пикринову кислоту одержують нітруванням 2,4-фенолдисульфокислоти, яка стійкіша до окиснення при дії на неї концентрованої нітратної кислоти:



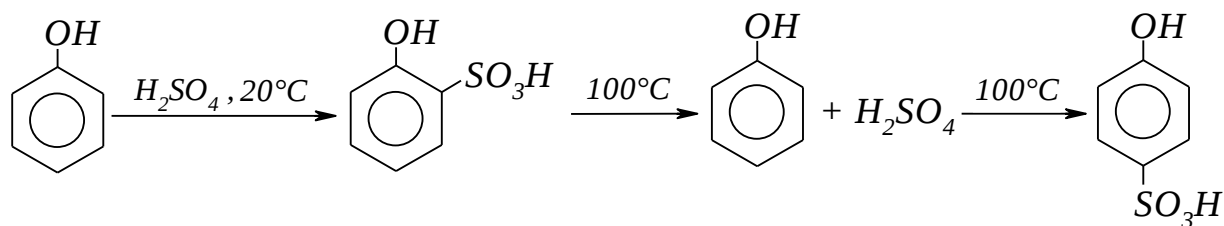
У ній нітрується не тільки *o*-положення, але й сульфогрупи замінюються на нітрогрупи.

3. Сульфування

За кімнатної температури утворюються переважно *o*-, а за температури понад 100 °С – *n*-ізомери.

Під час нагрівання *o*-ізомер повністю перегрупується на *n*-ізомер.

За низьких температур швидкість утворення *o*-ізомеру (кінетичний фактор) більша, ніж *n*-ізомеру. За високих температур *o*-ізомер зазнає десульфування до фенолу і сульфатної кислоти, після чого сульфування відбувається за термодинамічними умовами в *n*-положення.



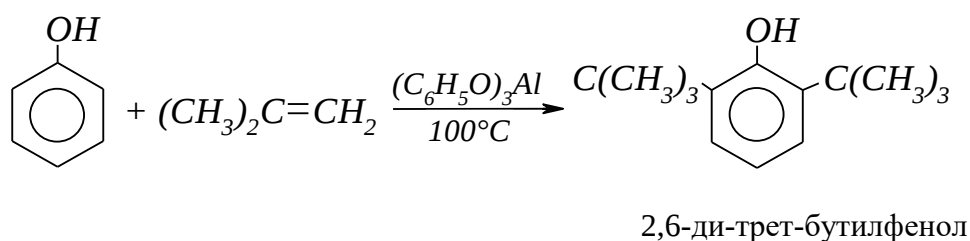
4. Алкілювання (C-алкілювання)

Феноли легко алкілюються в присутності каталізаторів (флуоридна, фосфатна кислоти, катіоніти, алюміній фенолят, кислоти Льюїса тощо)

алкілгалогенідами, спиртами, алкенами. Переважно отримуються суміші *o*- і *n*-алкілфенолів.

Промисловістю освоєні крупнотонажні процеси виробництва алкілфенолів. Серед них найбільш ефектним є процес виробництва 2,6-ди-трет-бутилфенолу, який використовується для виробництва низки антиоксидантів, у тому числі найбільш відомого – іонолу.

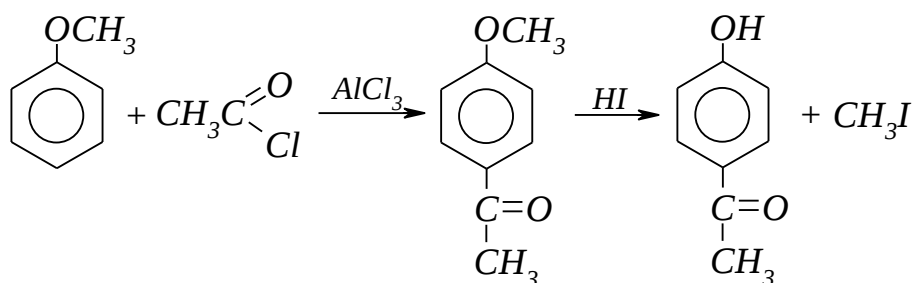
В основі процесу є реакція *o*-алкілювання фенолу за наявності алюміній фенولاتу:



5. Ацилювання (С-ацилювання)

Пряме ацилювання фенолів супроводжується осмоленням і призводить до низьких виходів цільових продуктів. Тому ацилюють галогенангідридами або ангідридами карбонових кислот не феноли, а їх етери.

Гідроксильну групу з етерової після ацилювання відновлюють концентрованою йодидною кислотою.

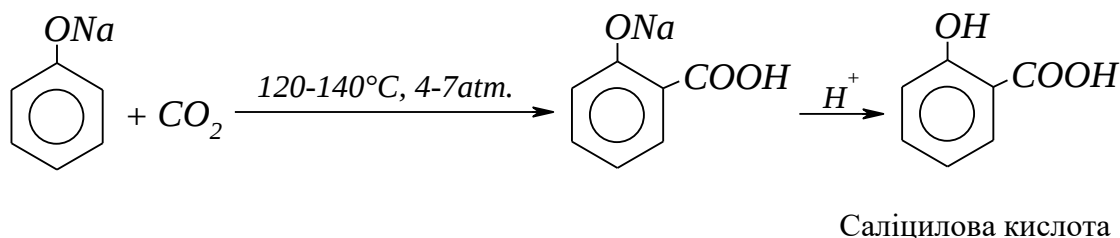


Ацилфеноли одержують також *перегрупуванням Фріса*.

6. Карбоксилювання. Реакція Кольбе

Нагрівання натрій феноляту з карбон(IV) оксидом приводить до заміщення атома Гідрогену в *o*-положенні на карбоксильну групу з утворенням *o*-гідроксибензойної (саліцилової) кислоти.

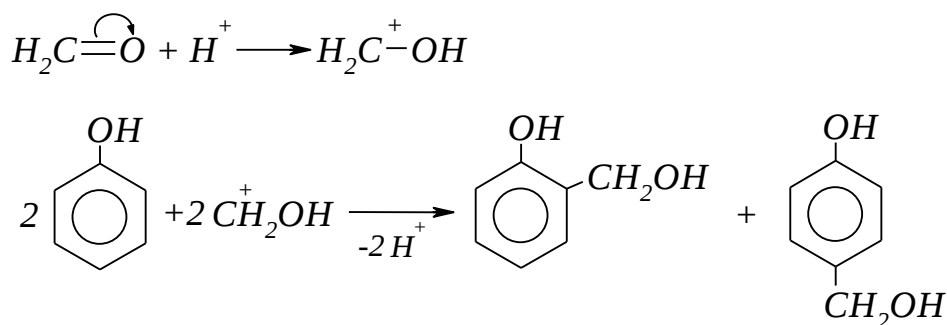
n-Гідроксибензойна кислота утворюється в незначній кількості. На цій реакції базується промислове виробництво алкілсаліцилатних добавок (присадок) до мастильних матеріалів.



7. Гідроксиметилування

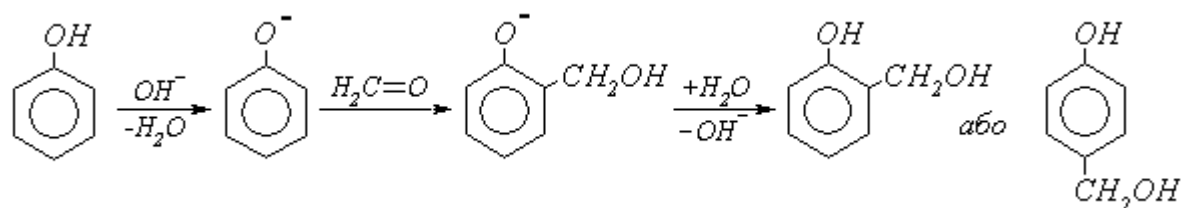
Феноли здатні реагувати за наявності кислот або основ з такими слабкими електрофілами, як альдегіди і кетони.

Каталітична дія кислоти полягає в протонуванні формальдегіду з утворенням карбокатиону, який заміщає атоми Гідрогену в *o*- або *p*-положеннях фенолу:

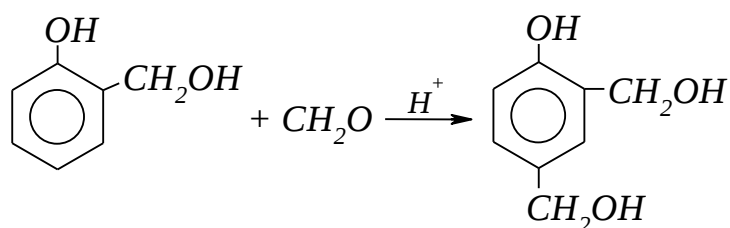


Каталітична дія основ полягала в утворенні фенолят-аніона, нуклеофільна сила якого вища порівняно з фенолом.

Фенолят-аніон "атакує" електрофільний атом Карбону формальдегіду одним із своїх активованих положень:



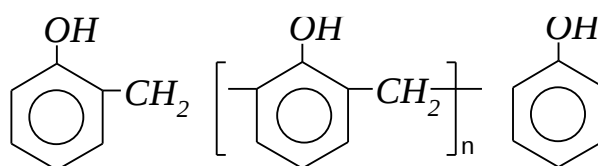
При надлишку формальдегіду гідроксиметилування може відбуватися й далі:



Зупинити реакцію на стадії одержання моно- або дигідроксиметилфенолів важко – відбувається поліконденсація з утворенням фенолоформальдегідних смол.

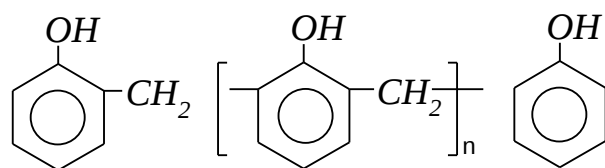
Реакція поліконденсації фенолу з альдегідами відкрита Байєром (1872 р.) і реалізована у промисловості Бакеландом*(1908 р.).

У кислому середовищі з надлишком фенолу утворюються розчинні в органічних розчинниках лінійні полімери (новолачні смоли):

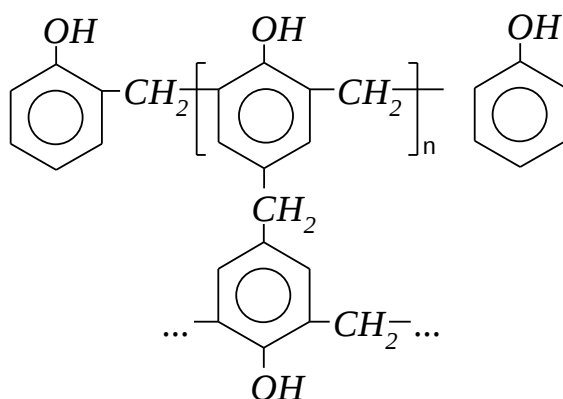


*Бакеланд (1863-1944) – американський хімік. Головні праці по хімії і технології полімерів. Винахідник фотграфічного паперу.

У кислому середовищі з надлишком фенолу утворюються розчинні в органічних розчинниках лінійні полімери (новолачні смоли):



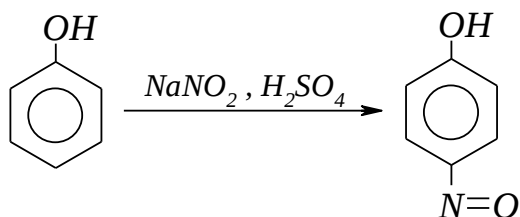
У лужному середовищі при надлишку формальдегіду утворюються полімери з розгалуженою будовою (резольні смоли), які при нагріванні переходять у нерозчинні полімери з тривимірною ("зшитою") структурою (резити).



Молекулярна маса новолаків і резолів становить $\sim 500 \dots 8000$.

8. Нітрозування

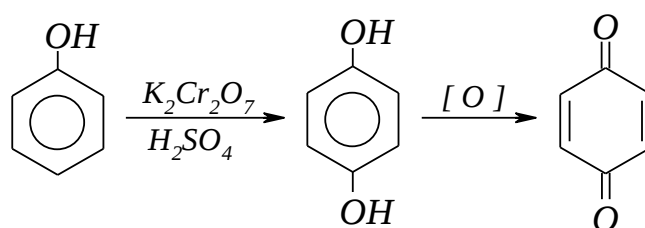
Феноли реагують з нітритною кислотою (електрофіл – катіон нітрозонію NO^+), утворюючи *p*-нітрозфеноли:



25.3.3 Окиснення

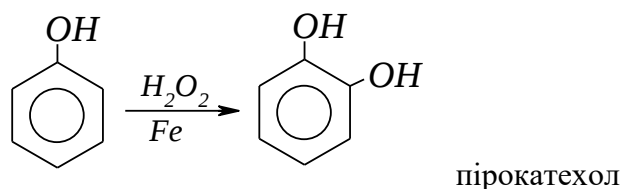
Феноли дають різні сполуки в залежності від природи окисника і умов реакції.

Хромова суміш або CrO_3 окиснюють фенол до гідрохінону і *n*-бензохінону:

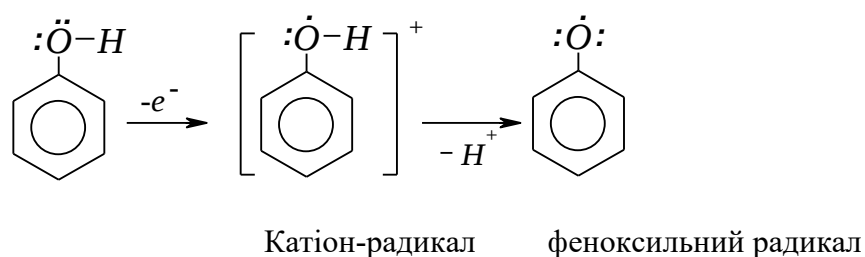


Саме хіноїдна будова є причиною появи забарвлення фенолів при тривалому зберіганні (відбувається їх окиснення киснем повітря).

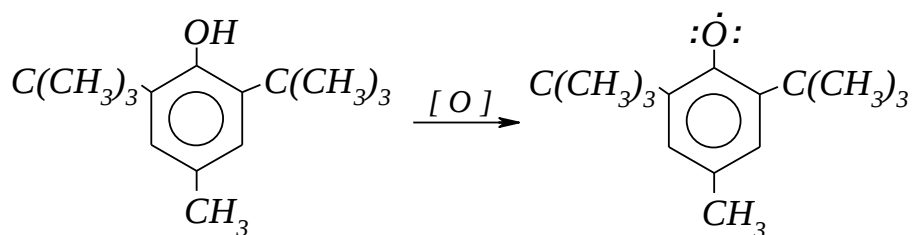
Гідроген пероксид у присутності заліза окиснює фенол до пірокатехолу:



Окиснення фенолів відбувається за радикальним механізмом через утворення катіон-радикалів і фенокиських радикалів, які здатні до різноманітних перетворень.

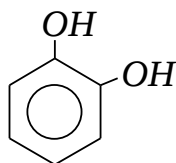


У разі розміщення об'ємних замісників в *o*-положеннях утворюються стійкі фенокисьні радикали:

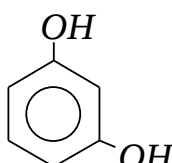


25.4 Двоатомні феноли

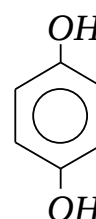
Пірокатехол, резорцинол, гідрохінон – добре розчинні у воді кристалічні речовини; легше вступають у реакції електрофільного заміщення, ніж одноатомні феноли.



Пірокатехол
(1,2-бензендіол)

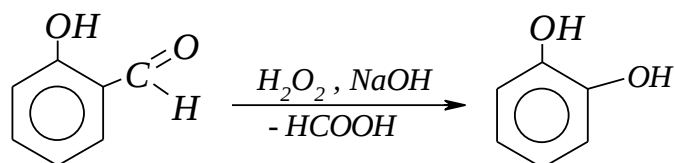


Резорцинол
(1,3-бензендіол)



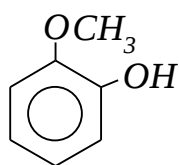
Гідрохінон
(1,4-бензендіол)

Пірокатехол. Синтетично можна одержати гідролізом *o*-дихлорбензену, *o*-хлорфенолу, лужним сплавленням *o*-гідроксибензенсульфо кислоти, окисненням фенолу гідроген пероксидом за наявності Fe, а також окисненням саліцилового альдегіду в лужному середовищі:

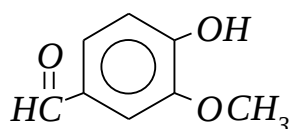


Пірокатехол використовують у виробництві адреналіну і як відновник у фотографії.

Похідні пірокатехолу – гваякол (використовують у парфумерії і фармацевтиці) і ванілін (використовують у харчовій, парфумерній і фармацевтичній промисловості).

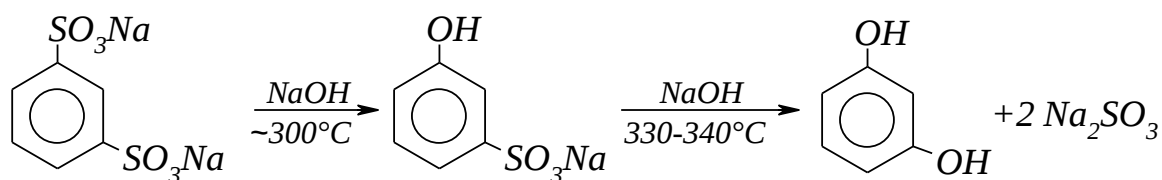


Гваякол



ванілін

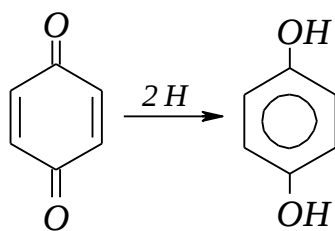
Резорцинол. У промисловості одержують лужним сплавленням натрій *м*-бензендисульфонату:



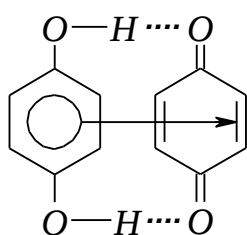
о- і *п*-Бензендисульфокислоти, *о*- і *п*-хлорбензенсульфокислоти при сплавленні з лугом за температур понад 300 °С також утворюють резорцинол.

Резорцинол стійкіший до окиснення, ніж його ізомери. Головне застосування – синтез азобарвників.

Гідрохінон вперше виділили з кам'яновугільної смоли (1820 р.), його синтезовано відновленням *п*-бензохінону (Велер, 1844 р.)



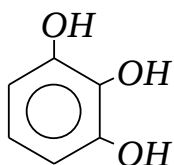
Гідрохінон легко окиснюється до *p*-бензохінону. За певних умов можна отримати комплекс з переносом заряду – хінгідрон, який використовують як електрод для визначення рН розчинів.



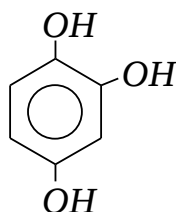
Хінгідрон (чорно-фіолетові кристали)

Гідрохінон застосовують як фотографічний проявник (відновлює срібло бромід до металу) і як антиоксидант.

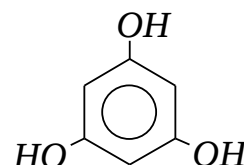
25.5 Триатомні феноли



Пірогалол
(Бензен-1,2,3-тріол)



Гідроксигідрохінон
(Бензен-1,2,4-тріол)



Флороглуцин або флороглуцинол
(Бензен-1,3,5-тріол)

Пірогалол вперше добув шведський хімік *Шеєле* (1786 р.) піролізом галової (3,4,5-тригідроксибензойної) кислоти, яку виділяють із продуктів гідролізу дубильних речовин типу таніну.

Флороглюцин одержують з 1,3,5-тринітробензену відновленням його до бензен-1,3,5-триаміну з подальшим гідролізом.

Взагалі методи добування триатомних фенолів аналогічні раніше наведеним.

Триатомні феноли в основному використовуються для синтезу барвників, медикаментів та як відновники у фотографії.

РОЗДІЛ 26

АРОМАТИЧНІ ОКСОСПОЛУКИ

Ароматичні альдегіди і кетони – сполуки, що містять, відповідно, альдегідну $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{//} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ або карбонільну групи >C=O , які безпосередньо сполучені з бензеновим ядром.

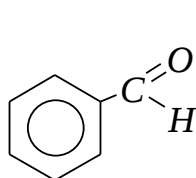
Ароматичні кетони бувають чисто ароматичними ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—C}_6\text{H}_5$) або аліфатично-ароматичними ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—CH}_3$).

Назви аренальдегідів утворюють двома способами: з назви аренового залишку і закінчення –карбальдегід або з основи тривіальної назви карбонової кислоти, до якої додають суфікс –альдегід.

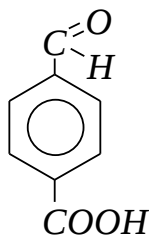
Для позначення альдегідної групи в бічному ланцюзі або за наявності старшої групи застосовують префікс форміл-.

Назви ароматичних кетонів за радикально-функціональною номенклатурою складають за абеткою з назв вуглеводневих замісників і слова "кетон". За систематичною номенклатурою утворюють з назви аліфатичного вуглеводню з суфіксом –он і ароматичного залишку.

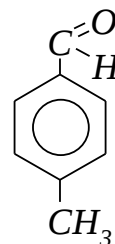
Правилами дозволено використання традиційних тривіальних назв: саліциловий альдегід, ацетофенон, бензофенон, тощо.



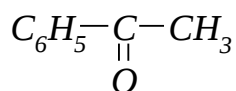
Бензальдегід
(бензенкарбальдегід)



4-Формілбензойна
кислота



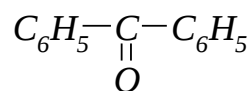
p-Толілкарбальдегід



Ацетофенон

метилфенілкетон

1-феніл-1-етанон



Бензофенон

дифенілкетон

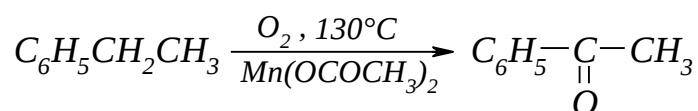
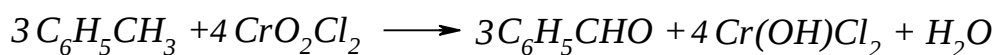
дифенілметанон

26.1 Методи синтезу

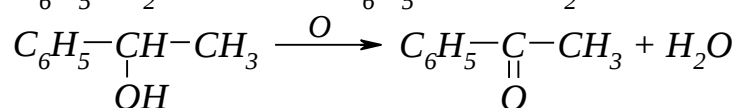
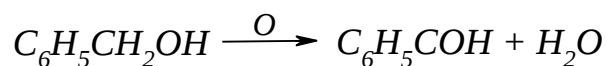
1. Окиснення гомологів і ароматичних спиртів

Толуен окиснюється до бензальдегіду, інші алкіларени до – кетонів.

Як окисники застосовують хромілхлорид CrO_2Cl_2 (лабораторна практика), хром(VI) оксид у розчині оцтового альдегіду або манган пероксид із сульфатною кислотою (у промисловості). Окиснюють також киснем над ванадій(V) оксидом або за наявності солей Мангану(II)

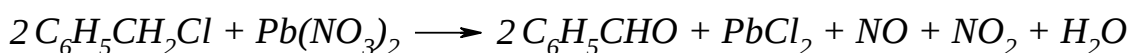
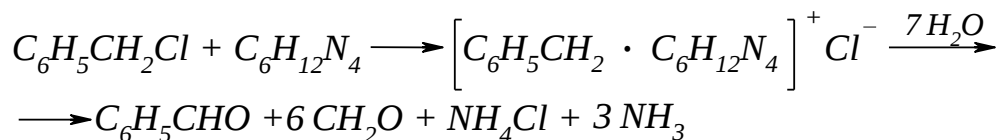


Первинні ароматичні спирти окиснюються до альдегідів, вторинні – до кетонів:



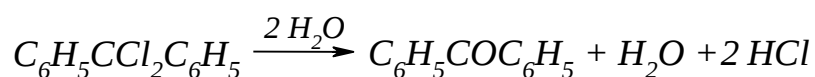
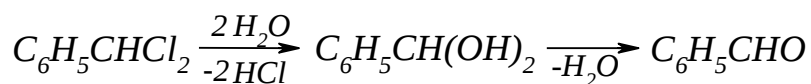
2. Синтези на основі бензилхлориду і гемінальних дигалогенпохідних

Бензилхлорид перетворюється на бензальдегід при кип'ятінні з водним розчином уротропіну (метод Соммле*, 1913 р) або під дією плюмбум(ІІ) чи купрум(ІІ) нітрату, чи калій хромату в гексаметилфосфортриаміді за наявності йонообмінних смол, що містять хроматну кислоту:

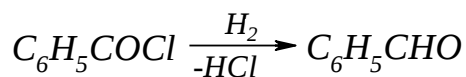


Ароматичні альдегіди і кетони отримують гідролізом гемінальних дигалогенпохідних.

З бензиліденхлориду утворюється бензальдегід з виходом ~ 90 % (гідроліз водяною парою в присутності порошку заліза).



3. Відновлення хлорангідридів кислот (реакція Розентунда, 1918 р)

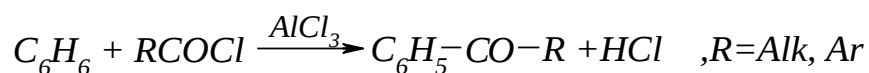


Відновлення відбувається в присутності паладієвих або нікелевих каталізаторів на барій сульфаті або вуглеці.

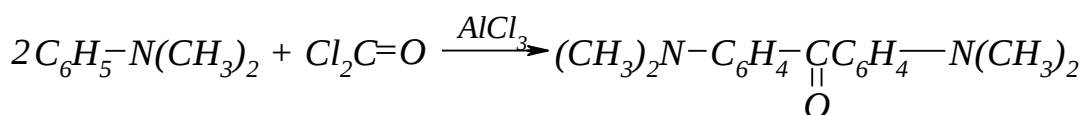
*Соммле (1877–1952 рр.) – французький хімік.

4. Ацилювання аренів (реакція Фріделя-Крафтса)

Ацилювання хлорангідрідами, ангідридами карбонових кислот за наявності кислот Льюїса є одним із найефективніших методів синтезу ароматичних кетонів:

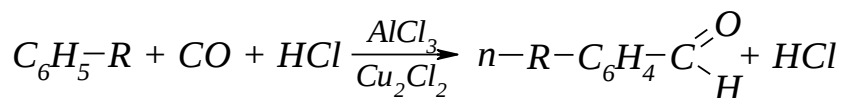


У разі використання як ацилюючого агента дихлорангідрида карбонатної кислоти (фосгена) утворюється *кетон Міхлера*, який застосовується у виробництві барвників:



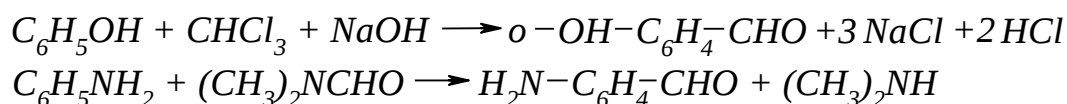
5. Формілування

При дії на гомологи бензену карбон(II) оксидом і гідрогенхлоридом за наявності алюміній і купрум(I) хлоридів утворюється переважно *n*-ізомер (метод Гаттермана-Коха, 1897 р.):



Сам бензен в цій реакції карбанілюється з низьким виходом.

Феноли формілюються хлороформом у присутності луку (реакція Реймера-Тімана, 1876 р.), феноли і ароматичні аміни – диметилформамідом за наявності фосфороксохлориду (реакція Вільсмейєра):

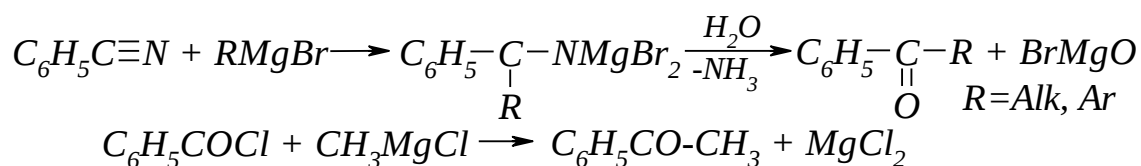


6. Синтез на основі реакції Гріньяра

Ароматичні альдегіди можна отримати в реакції реактиву Гріньяра з форміатами або ортоформіатами:

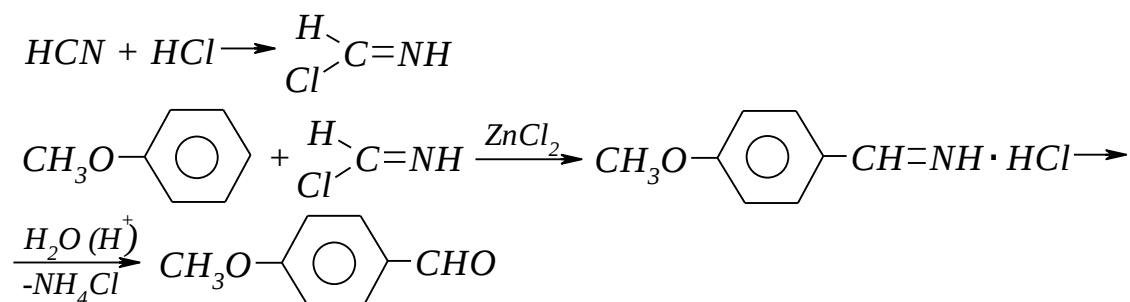


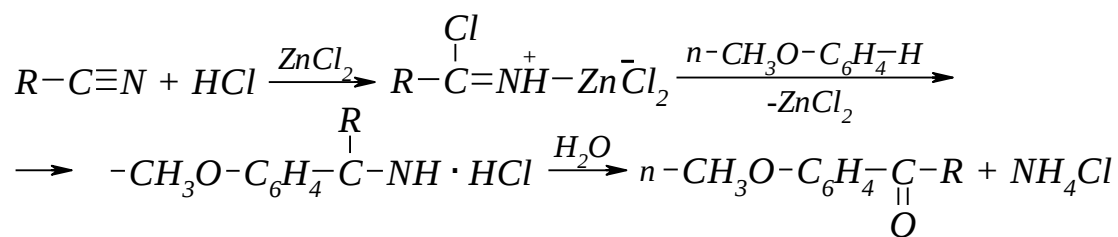
Ароматичні кетони одержують реакціями реактивів Гріньяра з ароматичними нітрилами, хлорангідрідами ароматичних карбонових кислот:



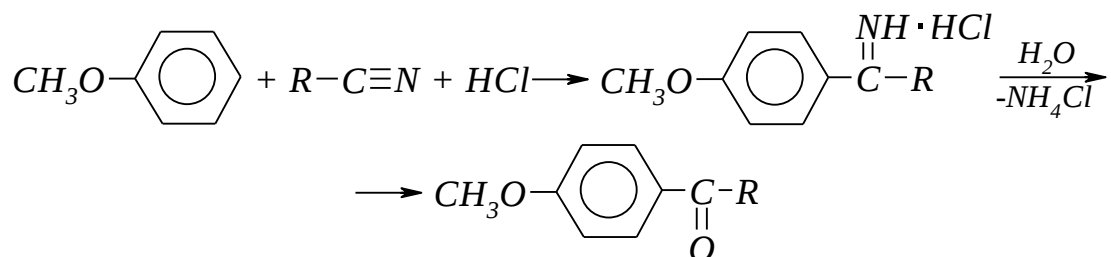
7. Синтез на основі нітрилів

Феноли або їх етери за наявності цинк хлориду реагують з ціанідною кислотою і гідрогенхлоридом або сумішшю $Zn(CN)_2$ і HCl , утворюючи ароматичні альдегіди (Геттерман, 1898 р.), а з іншими нітрилами дають ароматичні кетони (Геш, 1915 р.):





або так:



26.2 Фізичні і хімічні властивості

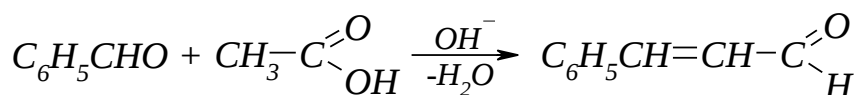
Ароматичні оксосполуки – висококиплячі прозорі рідини або кристалічні речовини, часто з запахом гіркою мигдалю (альдегіди) і квітів (кетони); полярні, дипольні моменти: 2,7...3,3 D.

Як карбонільні сполуки реагують з нуклеофілами (HCN, NH₃, NH₂OH та ін.), відновлюються до спиртів і окиснюються в карбонові кислоти.

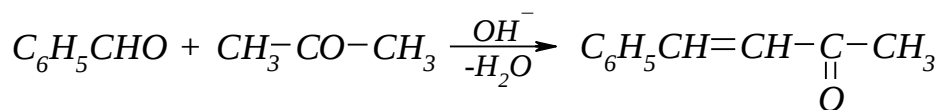
Вступають в реакції за участю бензенового ядра. Специфічні властивості ароматичних оксосполук зумовлені взаємним впливом оксогрупи і ароматичного кільця.

1. Конденсація Кляйзена (1881 р.)–Шмідта (1880 р.)

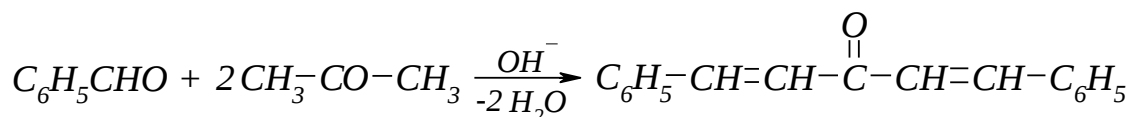
Ароматичні альдегіди і кетони за наявності лугів реагують з тими карбонільними сполуками, що мають метиленові компоненти:



Цинамоновий (коричний) альдегід



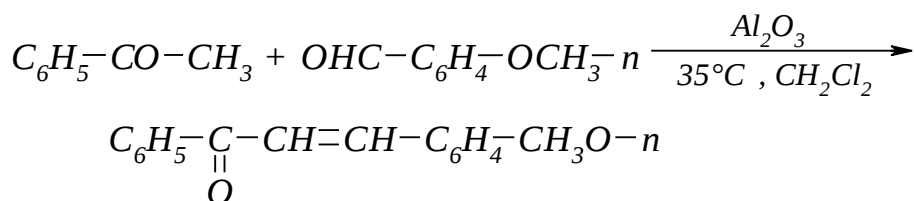
Бензальацетон, вихід 78%



Дибензальацетон, вихід 94%

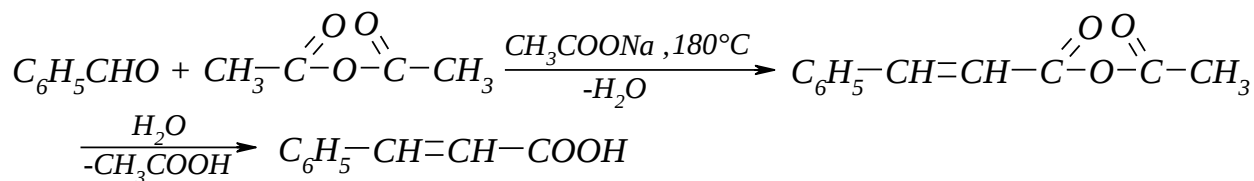
Обидва ненасичені кетони – жовті кристалічні речовини.

Ацетофенон легко реагує з ароматичними альдегідами навіть над оксидом Алюмінію:



2. Конденсація Перкіна (1869 р.)

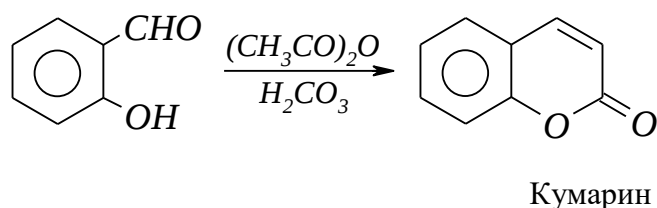
Конденсація аренальдегідів з ангідридами карбонових кислот та їх натрієвими або калієвими солями приводять до ненасичених кислот:



Корична кислота

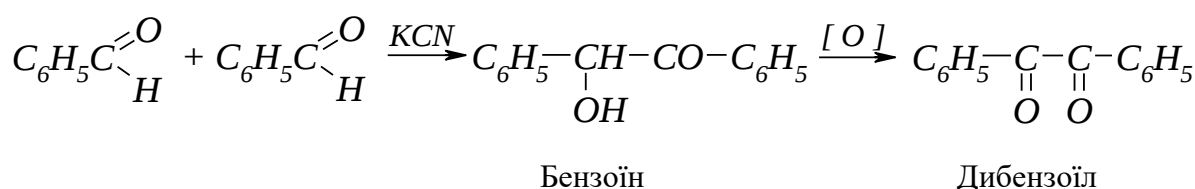
У цій реакції натрій ацетат відіграє роль основи, яка каталізує нуклеофільне приєднання ангідриду. Електроноакцепторні замісники в ароматичному кільці полегшують конденсацію.

Цікавий прилад конденсації Перкіна – синтез кумарину, що має запах свіжоскошеної трави:



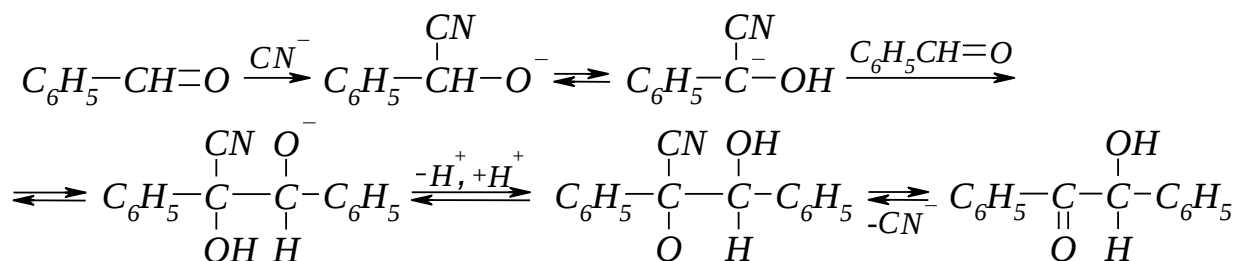
3. Бензоїнова конденсація (Лібих, Велер, 1834 р.)

Бензоїнова конденсація, до якої здатні аренальдегіди, каталізується ціанідами Калію або Натрію:



Бензоїн легко окиснюється до ароматичного дикетону.

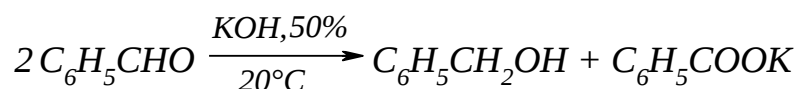
Механізм конденсації з'ясував *Лепуорт**(1903 р.):



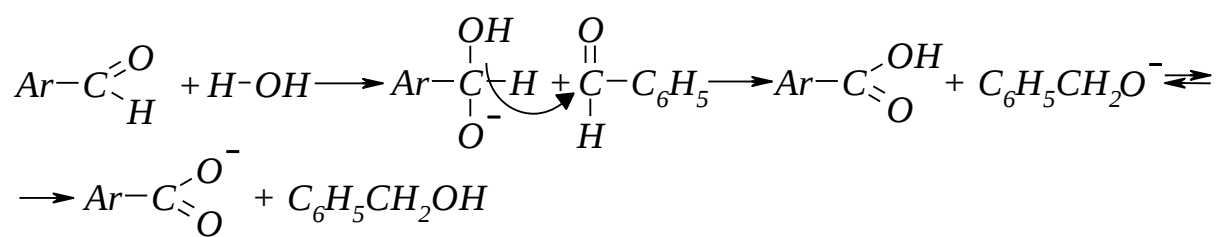
*Лепуорт (1872-1941) – шотландський хімік. Один з основоположників фізичної органічної хімії.

4. Реакція Канніцаро (1853 р.). Реакція диспропорціонування

Ароматичні альдегіди в спирто-лужному середовищі зазнають диспропорціонування з утворенням однакових кількостей первинного спирту і карбонової кислоти:

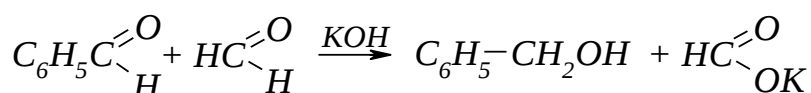


Механізм реакції з'ясовано через 100 років після відкриття.



Реакція Канніцаро є окисно-відновною реакцією, вона може відбуватися також між двома різними альдегідами.

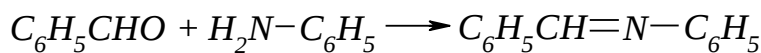
У разі використання, наприклад, бензойного і мурашиного альдегіду, останній є відновником:



Згідно з механізмом реакції, окиснюється та молекула альдегіду, що була "атакован"а гідроксид-аніоном. Ароматичні альдегіди менш реакційноздатні порівняно з аліфатичними. Тому, в лужному середовищі суміш формальдегіду з бензальдегідом перетвориться на бензиловий спирт і сіль мурашиної кислоти.

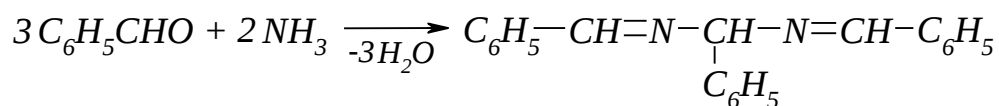
5. Основи Шиффа (азометини)

Аренальдегіди з первинними ароматичними амінами утворюють азометини (основи Шиффа*):



6. Реакція з амоніаком

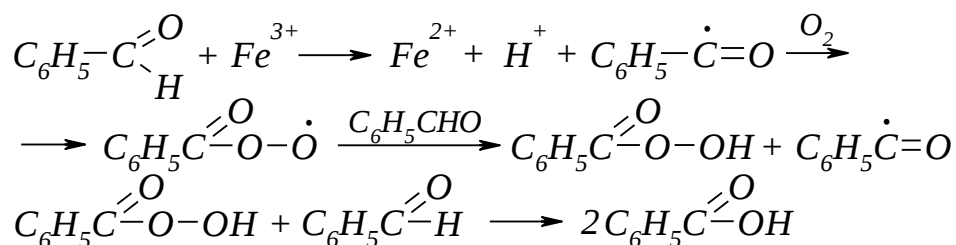
З амоніаком ароматичні альдегіди реагують інакше, ніж аліфатичні, утворюючи біс-(ариліденаміно) метиларени, а не альдегідамоніаки:



7. Окиснення

Ароматичні альдегіди легко окиснюються до карбонових кислот як гомолітично, так і гетеролітично.

Солі перехідних металів (Феруму, Мангану та ін.) прискорюють гомолітичне окиснення:

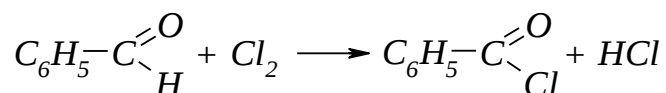


Гетеролітично окиснюють надкислотами, гідроген пероксидом, калій перманганатом тощо.

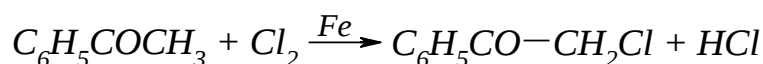
*Шифф (1834–1915 рр.) – італійський хімік.

8. Хлорування

Ароматичні альдегіди, на противагу аліфатичним, хлоруються, утворюючи галоген ангідриди:



Ацетофенон хлорується в бічний ланцюг дуже легко:



Хлорацетофенон – сльозогінна речовина.

9. Електрофільне заміщення в бензеновому ядрі

Карбонільна група має електроноакцепторні властивості середньої сили, дезактивує бензенове ядро в *o*-, *n*-положеннях більше, ніж в *m*-положеннях. Тому в реакціях з електрофілами утворюються переважно *m*-ізомери.

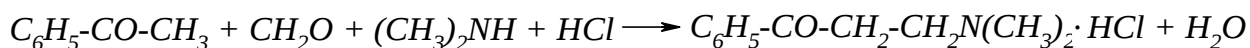
10. Специфічні властивості ароматичних кетонів

Реакційна здатність карбонільної групи ароматичних кетонів нижча порівняно з альдегідною.

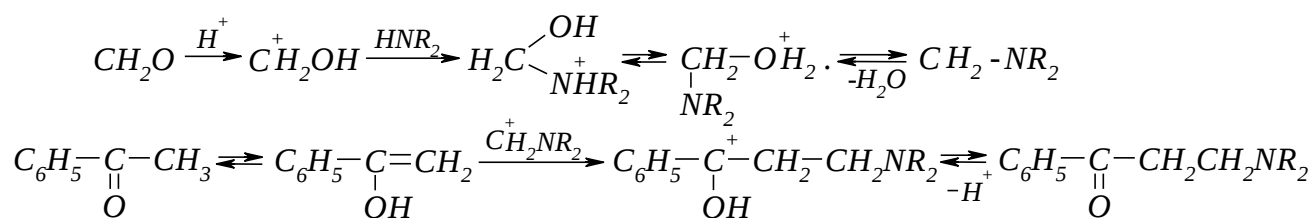
Аренкетони повільніше реагують в реакціях заміщення за карбонільною групою, не взаємодіють з натрій гідросульфатом.

Реакція Манніха*.

Ацетофенон завдяки рухливості атомів Гідрогену метильної групи вступає в реакцію амінометилування під дією формальдегіду і вторинного аміну, утворюючи основу Манніха:



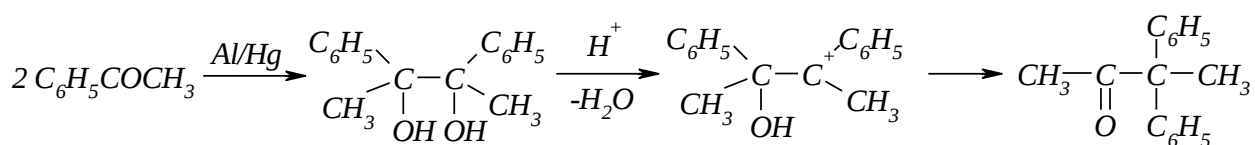
Ймовірний механізм реакції:



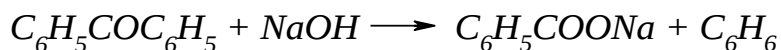
Відновлення ацетофенону

Ацетофенон під впливом амальгами Алюмінію легко перетворюється на пінакол.

За умов пінаколінового перегрупування фенільна група легше порівняно з метальною зазнає переміщення.



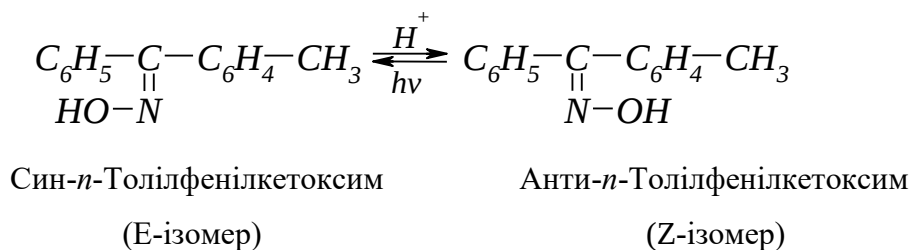
Розщеплення суто ароматичних кетонів під впливом концентрованого лугу та високої температури:



*Манніх (1877-1947) – німецький хімік. Займався фармацевтичною хімією.

– Перегрупування Бекмана*

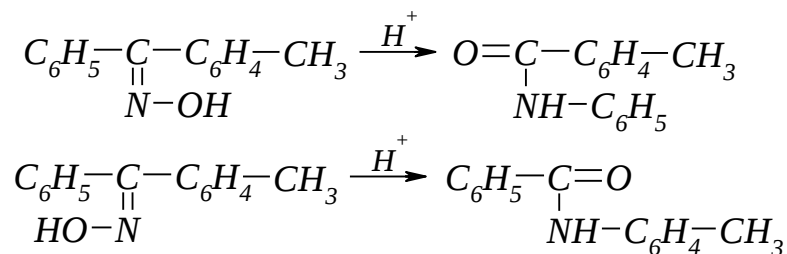
Несиметричні кетони утворюють з гідроксиламіном по два ізомерні кетоксими:



Син-ізомер має менший вуглеводневий залишок у цис-положенні до НО-групи.

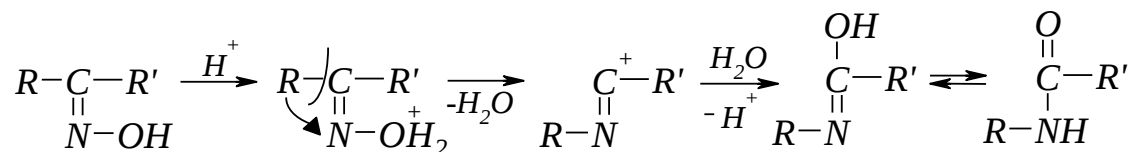
Під впливом мінеральних кислот, кислот Льюїса, фосфор(V) оксиду кетоксими перетворюються у аміди карбонових кислот (перегрупування Бекмана).

При перегрупуванні майже завжди мігрує замісник з транс-положення відносно НО-групи:



*Бекман (1853-1923 рр.) – німецький фізико хімік. Винахідник спеціального термометра (термометр Бекмана).

Механізм перегрупування:

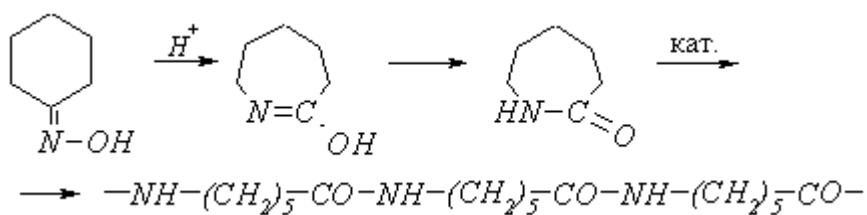


Кислота протонує оксимний гідроксил. Синхронно з відщепленням води мігрує до Нітрогену, що отримав позитивний заряд, карбаніон.

Карбокатион, що утворився, захоплює із середовища молекулу води. Сполука з НО-групою біля Карбону з подвійним зв'язком нестійка (правило Ельтекова) й перегрупується на амід.

Перегрупування Бекмана знайшло промислове застосування при виробництві капролактаму. Виходять з бензену, з якого отримують оксим за схемою, а за перегрупуванням Бекмана – капролактаму за схемою:

бензен – ізопропілбензен – фенол – циклогексанол – циклогексанон – оксим:

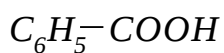


РОЗДІЛ 27

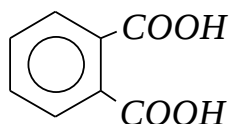
АРОМАТИЧНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Ароматичні карбонові кислоти – сполуки з карбоксильною групою, що безпосередньо сполучена з ароматичним ядром. За кількістю карбоксильних груп їх поділяють на монокарбонові, дикарбонові тощо.

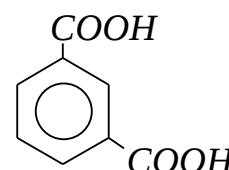
У назвах сполук за систематичною номенклатурою використовують суфікс -карбонова кислота, а також широко використовуються тривіальні назви.



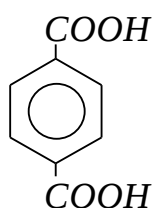
Бензенкарбонова
(бензойна) кислота



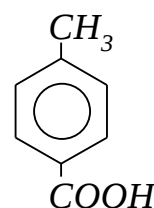
Бензен-1,2-дикарбонова
(фталева) кислота



Бензен-1,3-дикарбонова
(ізофталева) кислота



Бензен-1,4-дикарбонова
(терафталева) кислота

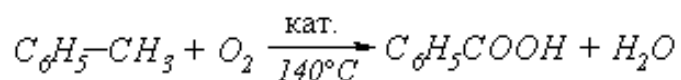


n-Метилбензенова
(*n*-Толуїнова) кислота

27.1 Методи одержання

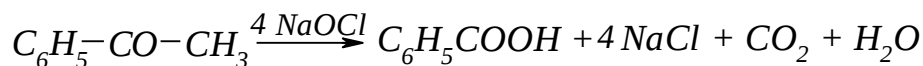
1. Окиснення аренів та оксоаренів

Алкілбензени незалежно від довжини алкільного замісника за наявності каталізаторів кобальт нафтенату, кобальт або манган бензоату окиснюються киснем повітря до бензойної кислоти:

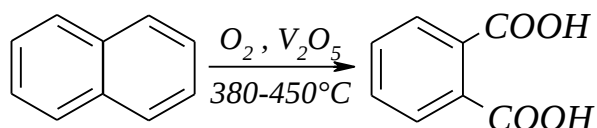


Аналогічно окиснюються й ароматичні альдегіди.

Арилметилкетони окислюються до кислот натрій гіпохлоритом:



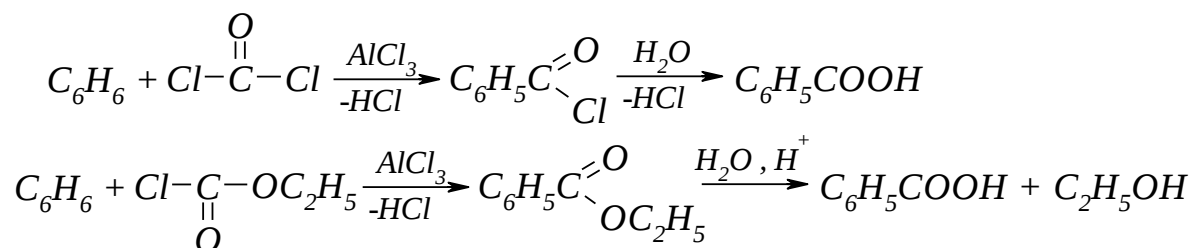
Фталеву кислоту у промисловості одержують окисненням нафталену киснем повітря над ванадій(V) оксидом за температури 380...450 °C:



Фталеві кислоти можна отримати також окисненням *o*-, *m*- і *p*-ксиленів хімічними окиснювачами (KMnO₄, HNO₃, K₂Cr₂O₇) або киснем повітря за наявності каталізаторів.

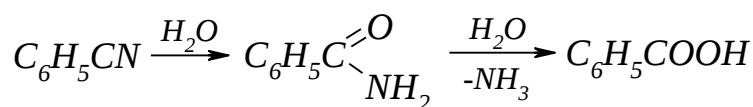
2. Ацилювання аренів за Фріделем-Крафтсом

Як ацилювальні агенти використовують фосген або хлорокарбоновий естер:

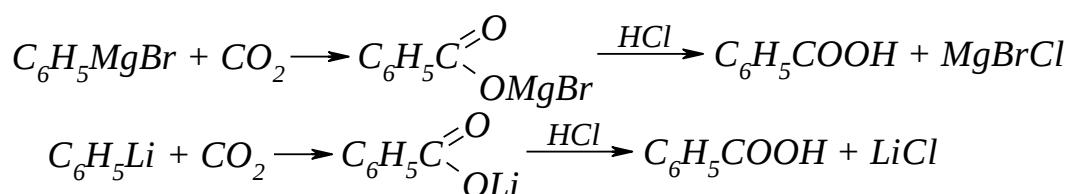


3. Гідроліз нітрилів

Нітрили гідролізують як в кислому, так і в лужному середовищах:



4. Карбоксилювання металоорганічних сполук



27.2 Фізичні і хімічні властивості

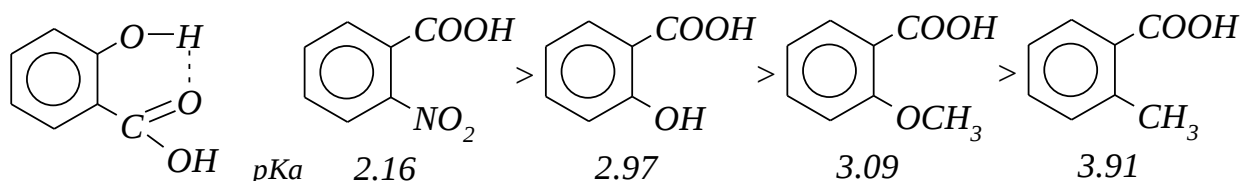
Ароматичні карбонові кислоти – безбарвні кристалічні речовини, мало розчинні у воді, при нагріванні розчинність зростає. Добре розчинні у полярних органічних розчинниках.

n-Заміщені арен карбонові кислоти плавляться вище порівняно з *o*- і *m*-похідними.

Кислотність бензойної кислоти більша, ніж оцтової, але менша, ніж мурашиної. На іонізацію О-Н-зв'язку впливає π, π -спряження бензенового ядра і карбонільної групи.

Загалом електродонорні замісники в бензеновому ядрі зменшують кислотність, а електроноакцепторні – збільшують. Проте, замісники в *o*-положенні до карбоксильної групи збільшують кислотність. Пояснюють цей

факт утворенням внутрішньомолекулярного зв'язку, який сприяє іонізації зв'язку O–H.



Для ароматичних карбонових кислот властиві всі реакції насичених аліфатичних кислот, а також реакції електрофільного заміщення в бензеновому ядрі.

Карбоксильна група орієнтує новий замісник у реакціях галогенування, нітрування, сульфування і т. д. у *m*-положення.

У реакціях естерифікації замісники в *o*-положенні до карбоксильної групи знижують вихід естеру. В разі наявності двох замісників в *o*-положеннях естерифікація може не відбутися через стеричні фактори.

Ангідриди ароматичних кислот одержують при взаємодії галогенангідридів з натрієвими солями кислот, оскільки дегідратацією самих кислот вони не утворюються.

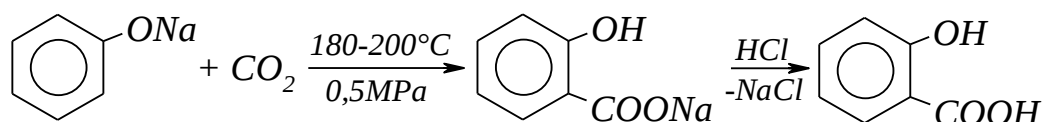
27.3 Окремі представники

Бензойна кислота виділена під час сублімації бензойної смоли ще на початку XVII ст. Застосовують її у промисловому виробництві барвників, ліків, парфумів, для консервування харчових продуктів тощо.

Солі бензойної кислоти мають високу бактерицидну дію, їх зазвичай застосовують як консерванти й антисептики. Амоній бензоат використовують як інгібітор корозії і стабілізатор у виробництві латексів і клеїв.

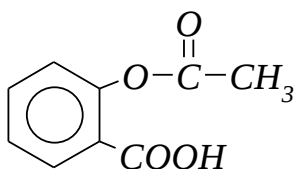
Естери бензойної кислоти від метилового до ізоамілового є складовими фруктових есенцій і мил; бензилбензоат – фіксатор запаху у парфумерії.

Саліцилова кислота. Саліцилову кислоту отримують карбоксилюванням сухого натрій феноляту під тиском (Кольбе, 1860 р. – Шмідт, 1885 р.):

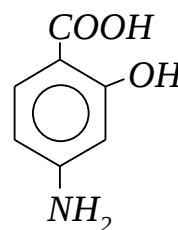


Проявляє хімічні властивості як фенолів, так і карбонових кислот. Використовується для синтезу азобарвників, ліків, як консервуючий агент, для дезінфекції тощо.

Ацетилсаліцилова кислота (аспірин) – жарознижувальний препарат.



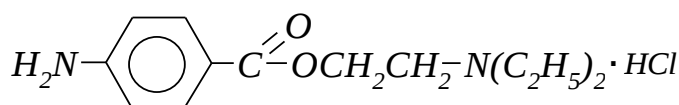
Ацетилсаліцилова кислота



n-Аміносаліцилова кислота (ПАСК)

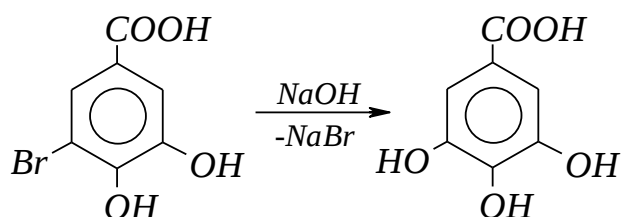
n-Аміносаліцилова кислота – протитуберкульозний препарат.

Етиловий естер *n*-амінобензойної кислоти – лікарський препарат анестезин, а хлороводнева сіль діетиламіноетилового естеру *n*-амінобензойної кислоти – новокаїн:



новокаїн

Полігідроксibenзойні кислоти досить поширені в природі. Одна з найпоширеніших кислот, що містяться в рослинах – галова (3,4,5-тригідроксibenзойна кислота). Вона міститься у вигляді естерів у танінах чорнильних горішків (галах), листі чаю, дубовій корі, корінні гранатового дерева та інших рослинах. Одержують її лужним гідролізом танінів або гідролізом 3-бромо-4,5-дигідроксibenзойної кислоти:

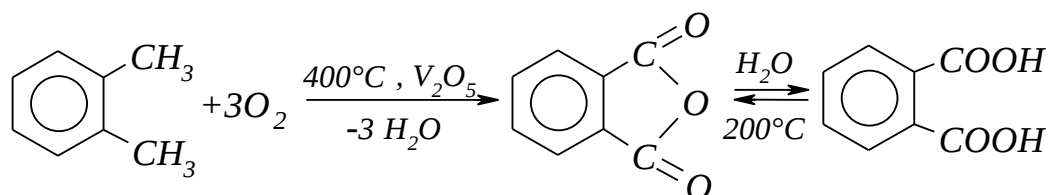


Здавна застосовували у виробництві чорних чорнил і фарб. Бісмутова сіль галової кислоти – сильний антисептик ("дерматол").

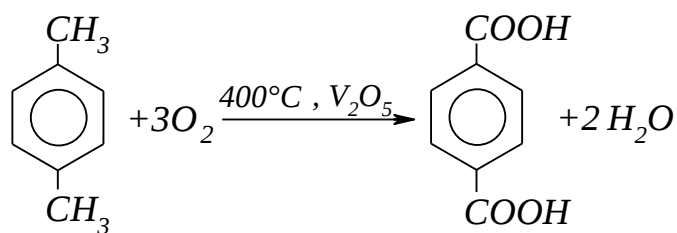
Дикарбонові і полі карбонові ароматичні кислоти

Найважливіші – фталева, терефталева і піромелітова кислоти.

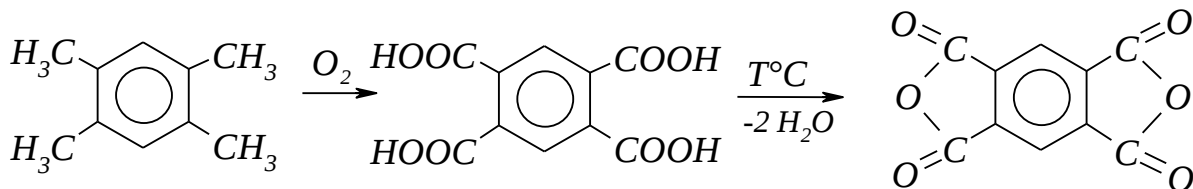
Фталеву кислоту у промисловості одержують окисненням нафталену або *o*-ксилену:



Аналогічно отримують терефталеву кислоту окисненням *p*-ксилену і піромелітову кислоту – окисненням 1,2,4,5-тетраметилбензену (дуролу):



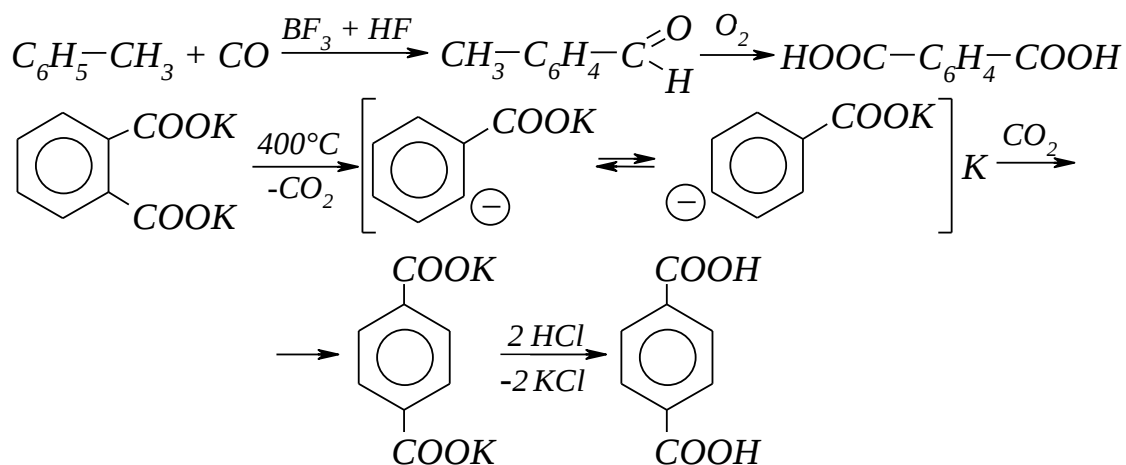
терефталева кислота



Піромелітова кислота
(1,2,4,5-бензентетракарбонова)

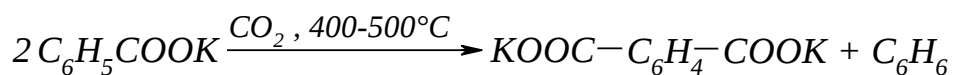
піромелітовий
діангідрид

З доступнішої сировини терефталеву кислоту одержують карбонілюванням толуену, а також ізомеризацією калієвої солі фталевої кислоти в атмосфері вуглекислого газу за наявності кадмію і цинк фталату:



Реакція відбувається за механізмом відщеплення–приєднання через проміжні карбаніони.

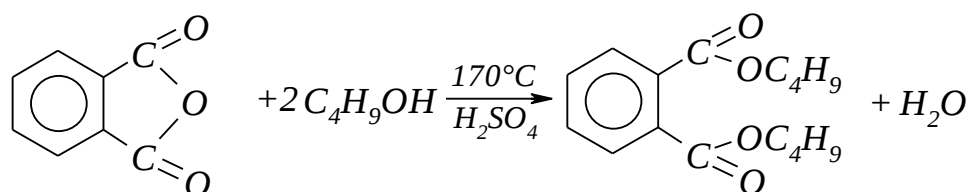
Так само відбувається диспропорціонування солей монокарбонових ароматичних кислот:



Фталеві кислоти сильніші, ніж бензойна: pK_a першої стадії дисоціації фталевої кислоти становить 2,95, ізофталевої – 3,46, терефталевої – 3,51 (для порівняння бензойної – 4,20).

Фталевий ангідрид широко використовується у виробництві діалкілфталатів (дибутилфталат, діоктилфталат), поліестерових смол (гліфталеві смоли: гліцерин + фталева кислота; пентафталеві смоли з пентаеритритом $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$), емалей і фарб.

Дибутилфталат та діоктилфталат одержують естерифікацією фталевого ангідриду спиртами в присутності сульфатної кислоти.



Терефталева кислота застосовується у виробництві волокна лавсан або терилен (поліконденсація з етиленгліколем).

Для поліконденсації використовують не саму терефталеву кислоту (вона дуже важко піддається очищенню), а диметилтерефталат.

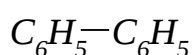
На основі піромелітового діангідриду одержують термостійкі полімери.

РОЗДІЛ 28

АРОМАТИЧНІ СИСТЕМИ З ІЗОЛЬОВАНИМИ ЦИКЛАМИ

Ароматичні системи з ізольованими циклами – це сполуки, в яких ароматичні кільця безпосередньо сполучені між собою або через атоми Карбону.

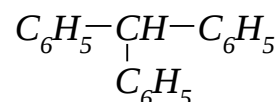
Найбільш важливі – біфеніл, дифенілметан, трифенілметан:



Біфеніл



Дифенілметан



Трифенілметан

28.1 Біфеніл

Біфеніл – кристалічна речовина, розчиняється у спирті, етері; має високу термічну стійкість; застосовується в хімічній та ядерній промисловості як теплоносії.

Обидва цикла у біфенілі сполучені δ-зв'язком, довжина якого скорочена (0,148 нм замість 0,154 нм) і за звичайних умов знаходиться в одній площині, що обумовлено спряженням π-електронних систем обох циклів.

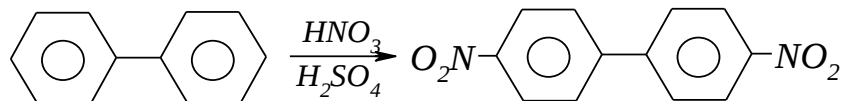
За високих температур планарна структура порушується внаслідок обертання бензенових кілець навколо δ-зв'язку.

Наявність у похідних біфенілу об'ємних замісників в о-положеннях також порушує планарність і утруднює обертання бензенових кілець унаслідок вандерваальсового відштовхування о-замісників, що спричинює виникнення атропоізомерії (від грец. *τροπος* – поворот, а- заперечення, поворотної енантіомерії).

За хімічними властивостями біфеніл нагадує бензен.

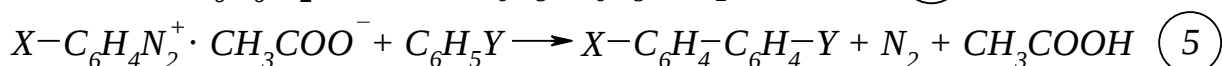
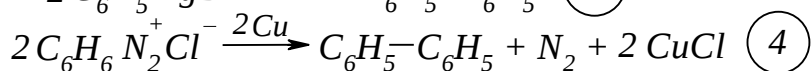
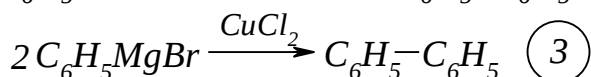
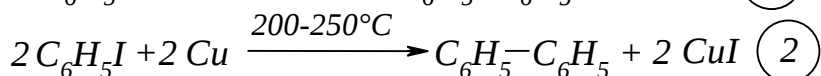
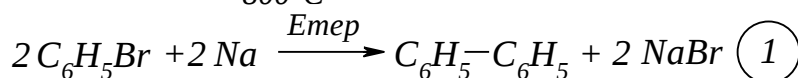
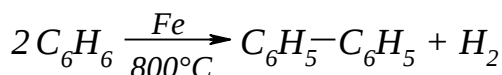
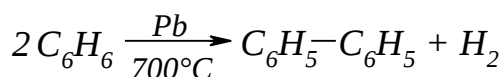
Фенільна група є донором електронів і спрямовує "атакуючий" електрофіл в *o*-, частіше – *p*-положення.

Наприклад, при нітруванні утворюється переважно 4,4'-динітробіфеніл:



У невеликих кількостях біфеніл виділяють із кам'яновугільної смоли.

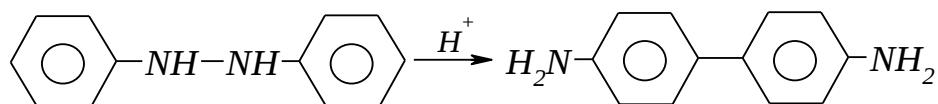
Синтетично біфеніл одержують піролізом бензену над розтопленим свинцем або пропускаючи пари бензену через залізну трубку – реакціями Вюрца-Фіттіга, Ульмана, Гріньяра, Гомберга, Гаттермана-Зандмейєра.



де:

1–Вирц-Фіттінг; 2 –Ульман; 3 –Гріньяр; 4 –Гаттерман-Зандмейєр; 5 –Гомберг.

З похідних біфенілу найважливішим є бензидин (*p,p*-діамінобіфеніл), який одержують бензидиновим перегрупуванням гідразобензену (Зінін, 1845 р.):

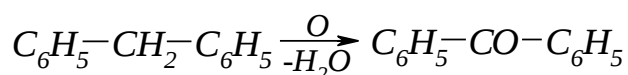


Бензидин і його похідні використовують у виробництві барвників (конго червоний) та як індикатори в аналітичній хімії.

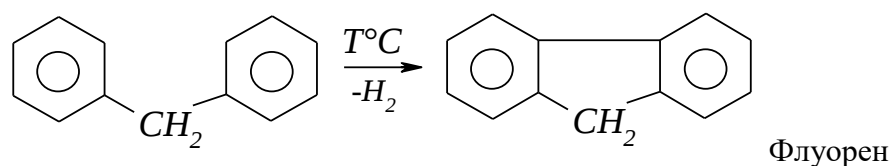
28.2 Дифенілметан

Застосовується переважно для одержання барвників та парфумів.

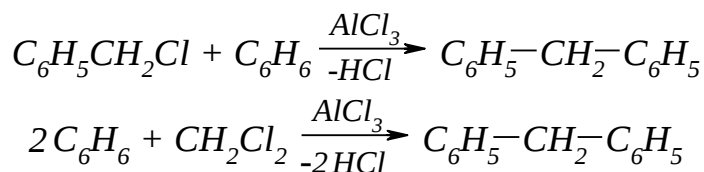
За хімічними властивостями нагадує толуен. Характерні реакції електрофільного заміщення в 4,4'- або 2,2',4,4'-положення. Легко окиснюється до бензофенолу:



При пропусканні пари дифенілметану через розжарену металеву трубку відбувається циклізація – утворюється *о,о'*-дифеніленметан (флуорен):

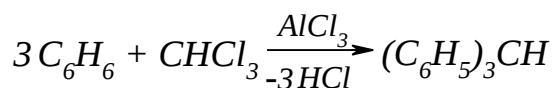


Одержують дифенілметан за реакцією Фріделя-Крафтса або відновленням бензофенолу:

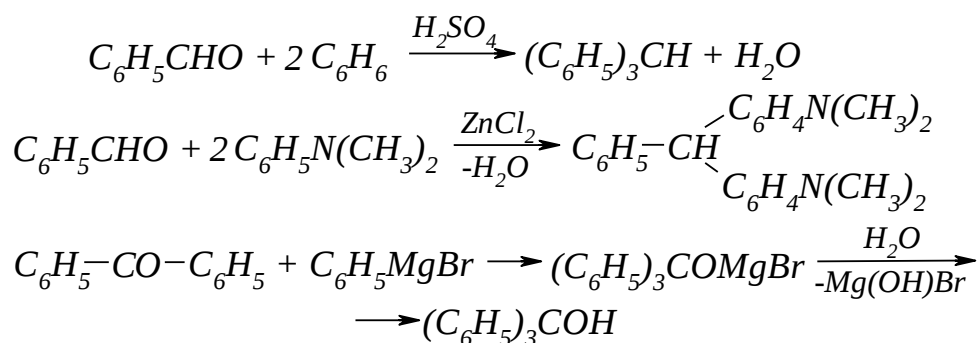


28.3 Трифенілметан

Найлегше синтезувати трифенілметан за реакцією Фріделя-Крафтса з бензену і хлороформу:



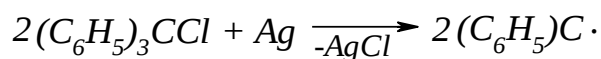
Трифенілметан і його похідні одержують також конденсацією карбонільних сполук з бенzenом або його похідними, що містять сильні *o*-,*n*-орієнтанти або за допомогою реактивів Гріньяра:



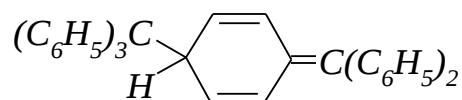
Характерною особливістю трифенілметану і його похідних $(C_6H_5)_3CX$ є здатність утворювати відносно стабільні вільні радикали $(C_6H_5)_3C\cdot$, карбоаніони $(C_6H_5)_3C^-$ ($C-H$ -кислотність) та карбокатиони $(C_6H_5)_3C^+$.

Стійкість трифенілметильних інтермедіатів зумовлена π, ρ -спряженням неспареного електрона (для радикала), пари електронів (для карбаніона), вільної орбіталі (для карбокатиона) з π -електронними системами трьох бензольних ядер. Проте спряження не є повним, оскільки усі три ароматичні кільця не можуть розміститися в одній площині через вандерваальсове відштовхування атомів Гідрогену в *o*-положеннях фенільних груп. Бензенові кільця вивернуті із загальної площини на $30...40^\circ$ (форма "пропелера").

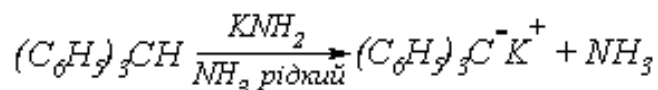
Уперше трифенілметильний радикал жовтого кольору отримав *Гомберг* ще у 1900 р. при дії аргентуму на трифенілхлорметан у середовищі бензену:



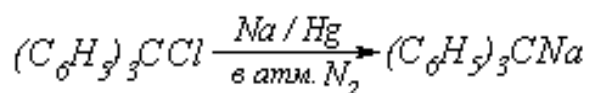
Радикал знаходиться у рівновазі зі своїм димером, причому його частка при 80 °С становить близько 20 %. Тривалий час димеру приписували структуру гексафенілетилену. За сучасними уявленнями його структура має такий вигляд:



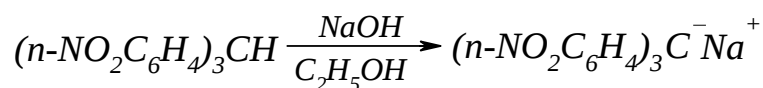
Трифенілметил-аніон вишнево-червоного кольору утворюється в середовищі рідкого амоніаку під дією амідю Калію:



Трифенілхлорметан з натрійамальгамою утворює вишневого кольору трифенілметилнатрій:

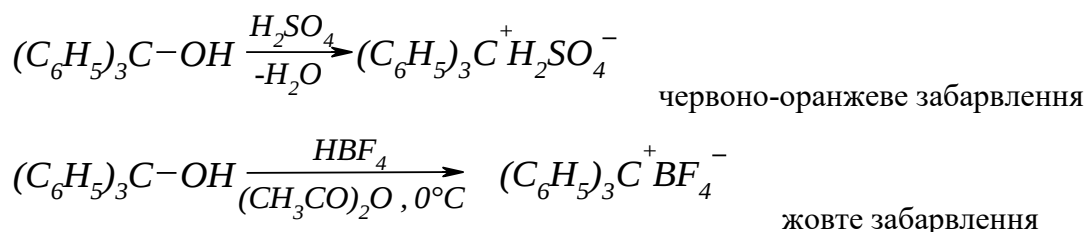


Трис-*n*-нітрофенілметан утворює синього кольору відповідний карбаніон уже під дією спиртового розчину натрій гідроксиду:

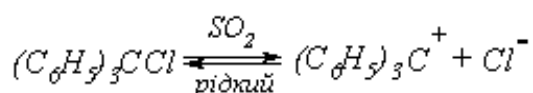


Отриманий карбаніон стійкий до вологи й кисню повітря. У делокалізації негативного заряду в цьому аніоні беруть участь три бензенові ядра й три нітрогрупи.

Трифенілметил-катіони утворюються із трифенілметанолу в середовищі концентрованої сульфатної кислоти або в оцтовому ангідриді під дією HBF_4 :

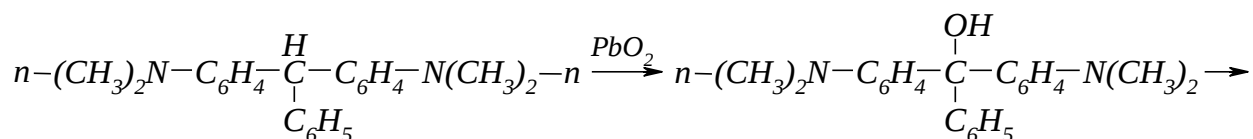


Він також утворюється у розчині трифенілхлорметану в рідкому сульфур(VI) оксиді чи із трис-(*n*-диметиламінофеніл)-хлорметану:



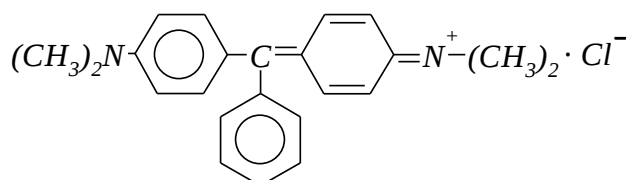
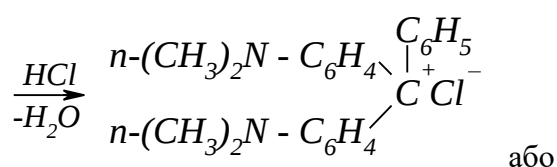
Електронодонорні замісники, особливо в *n*-положеннях, збільшують стабільність трифенілметильних радикалів і катіонів, а електроноакцепторні замісники стабілізують карбоаніони.

Похідні трифенілметану лежать в основі низки барвників. Найпоширенішими з них є аміно- та гідроксипохідні (малахітовий зелений, кристалічний фіолетовий, барвник-індикатор фенолфталеїн тощо).



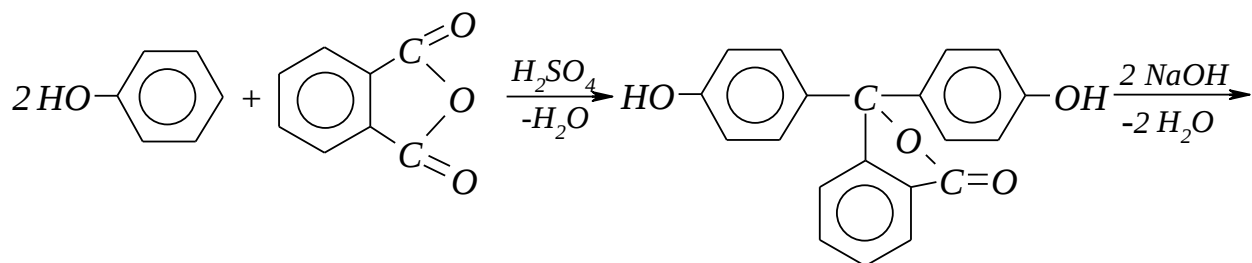
4,4'-Біс (диметиламіно) трифенілметан

N,N'-тетраметил-*n,n'*-діамінотрифенілкарбінол

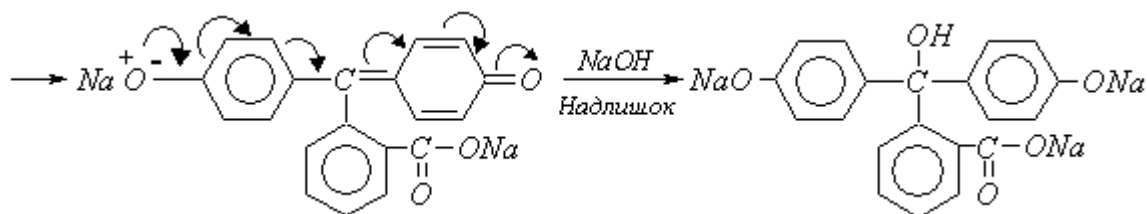


Хлорид 4,4'-Біс (диметиламіно) трифеніл-карбенію (малахітовий зелений)

Фенолфталеїн синтезують конденсацією фенолу з фталевим ангідридом в присутності концентрованої сульфатної кислоти:



безбарвний лактон



Сіль малинового кольору

Безбарвна карбінольна сполука

Лактон з лугом утворює динатрієву сіль – забарвлений діаніон. З надлишком лугу зникає хіноїдна система хромофорів, і сполука стає безбарвною.

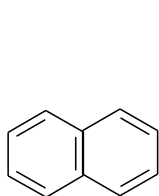
Явище виникнення забарвлення у солеподібних сполук, що зумовлене хромофорною системою зв'язків, дістало назву *галохромії* (від грец. *hals* – сіль і *chroma* – колір).

РОЗДІЛ 29

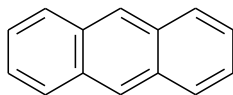
КОНДЕНСОВАНІ АРОМАТИЧНІ СИСТЕМИ

До конденсованих ароматичних вуглеводнів належать сполуки, цикли яких мають не менше двох спільних атомів Карбону.

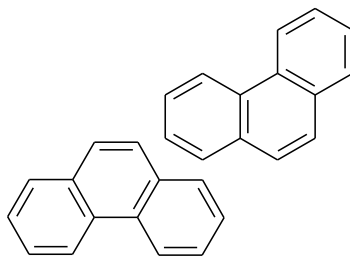
Поліциклічні ацени поділяють на: лінійно конденсовані (нафтален, антрацен); ангулярно (розгалужено) конденсовані (фенантрен) й периконденсовані (пірен, перилен).



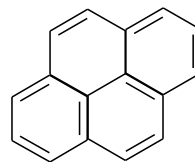
Нафтален



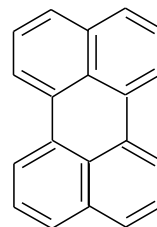
Антрацен



Фенантрен



Пірен



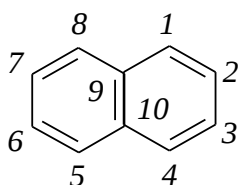
Перилен

Найпростішим і найважливішим серед поліциклічних аценів є нафтален.

29.1 Нафтален

Нафтален має планарну будову. Сучасна формула запропонована *Ерленмейєром* (1866 р.) і хімічно підтверджена *Гребе* (1868 р.)

Положення замісників в нафталені позначають цифрами або буквами α і β (α -1,4,5,8, β -2,3,6,7). Для двозаміщених похідних, окрім *о*-, *м*-, *п*-, застосовують ще позначення ана- (положення 1,5-), пері- (1,8-) та амфі- (2,6-).



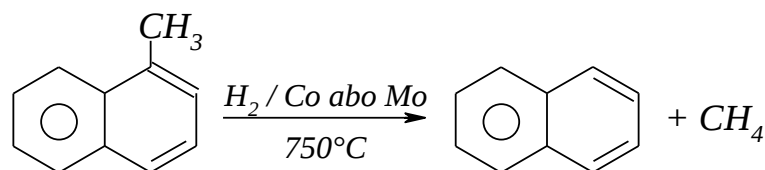
При двох однакових замісниках існує десять ізомерів (1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,8-, 1,7-, 1,6-, 1,5-, 2,3-, 2,6-, 2,7-).

При двох різних замісниках кількість ізомерів збільшується до 14.

29.1.1 Методи одержання

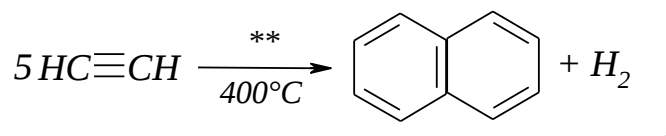
1. Переробка вугілля і нафти

Головне джерело нафталену – кам'яновугільна смола, звідки він був виділений ще у 1819 р. Тепер його виділяють також зі смол, що залишаються після піролізу нафти і бензинових фракцій. У продуктах каталітичного риформінгу нафти міститься значна кількість метилнафталену, який гідродиметилують у нафтален:



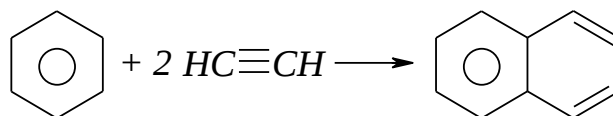
2. Циклоолігомеризація ацетилену

Пропускання ацетилену над деревним вугіллем за $400^\circ C$ (Зелінський, Казанський):



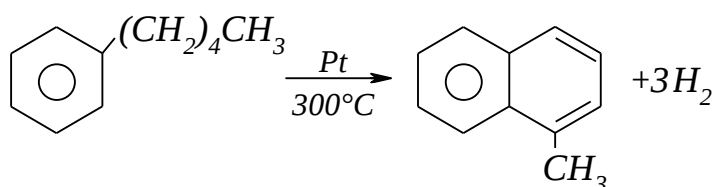
де ** – активоване вугілля

Пропускання суміші бензену і ацетилену через розпечені залізні трубки:

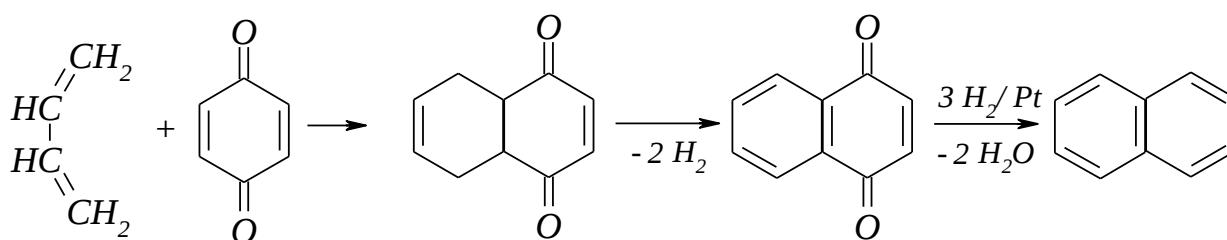


3. Дегідроциклізація

Нафтален і його гомологи можна отримати з гомологів бензену, що мають не менше чотирьох атомів Карбону в бічному ланцюзі, при витримуванні їх над платиновою пластиною за температури 300 °С:



4. Дієновий синтез



Утворений тетрагідронафтохінон послідовно дегідрують і відновлюють.

29.1.2 Фізичні і хімічні властивості

Нафтален – кристалічна речовина зі специфічним запахом, температура топлення 80 °С; легко сублімується, летка вже за кімнатної температури, переганяється з водяною парою.

Рентгено- і електронографічні дослідження засвідчують, що молекула нафталіну планарна; обидва цикли однакові, але довжина зв'язків між атомами C_1-C_2 і C_2-C_3 різна (відповідно, 0,136 нм і 0,143 нм).

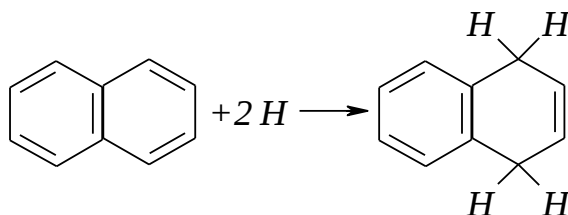
У молекулі нафталену, на відміну від бензену, електронна густина розподілена менш рівномірно. Зв'язки C_1-C_2 і C_3-C_4 більше подібні до подвійного порівняно з C_2-C_3 , C_4-C_{10} , тобто нагадують спряжену систему зв'язків 1,3-бутадієну. Тому правильніше зображати молекулу нафталену формулами Кекуле, в яких π -зв'язки більш локалізовані.

Нафтален підпорядковується правилу ароматичності (10 π -електронів, $n = 2$) і за властивостями подібний до бензену. Однак через нерівномірність розподілу електронної густини нафтален менш ароматичний і більш "ненасичений", ніж бензен.

Термодинамічно нафтален менш стійкий порівняно з бенzenом. Енергія резонансу для нафталену складає 255 кДж/моль, що на 49 кДж/моль менше, ніж для двох молекул бензену (304 кДж/моль).

Електронодонорні властивості нафталену вищі порівняно з бенzenом. Електронна густина в α -положеннях нафталену більша, ніж в β -положеннях, що полегшує переважний напрям електрофільних реакцій в α -положення.

Особливості будови нафталену, де одне з ядер бензенове, а інше дієнове, проявляється в реакціях приєднання, що характерні для дієнових вуглеводнів. Так, нафтален, на противагу бензену, відновлюється атомарним воднем до 1,4-дигідронафталену:



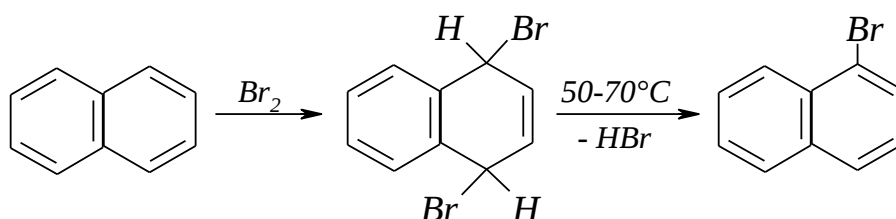
1. Електрофільне заміщення

Для нафталену типові реакції електрофільного заміщення. Реакційна здатність нафталену в цих реакціях вища порівняно з бенzenом. Одночасно легше відбуваються і реакції приєднання.

– Галогенування

При хлоруванні й бромованні за кімнатної температури без каталізатора відбувається 1,4-приєднання. При підвищенні температури до 50...70 °C відбувається дегідрогалогенування з утворенням α -ізомеру.

За наявності кислот Льюїса теж утворюється α -ізомер з невеликою домішкою (5...10 %) β -ізомеру:

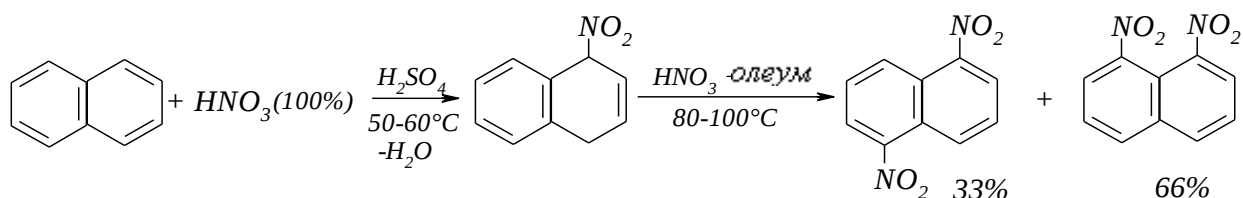


У ядрі нафталену можна замістити всі атоми Гідрогену галогенами в присутності стибій(III) хлориду $SbCl_3$ чи Fe і I_2 (160° C).

За температур 500...600 °C галогенування з електрофільного механізму переходить на радикальний з утворенням приблизно рівної кількості α - і β -ізомерів для моногалогенування.

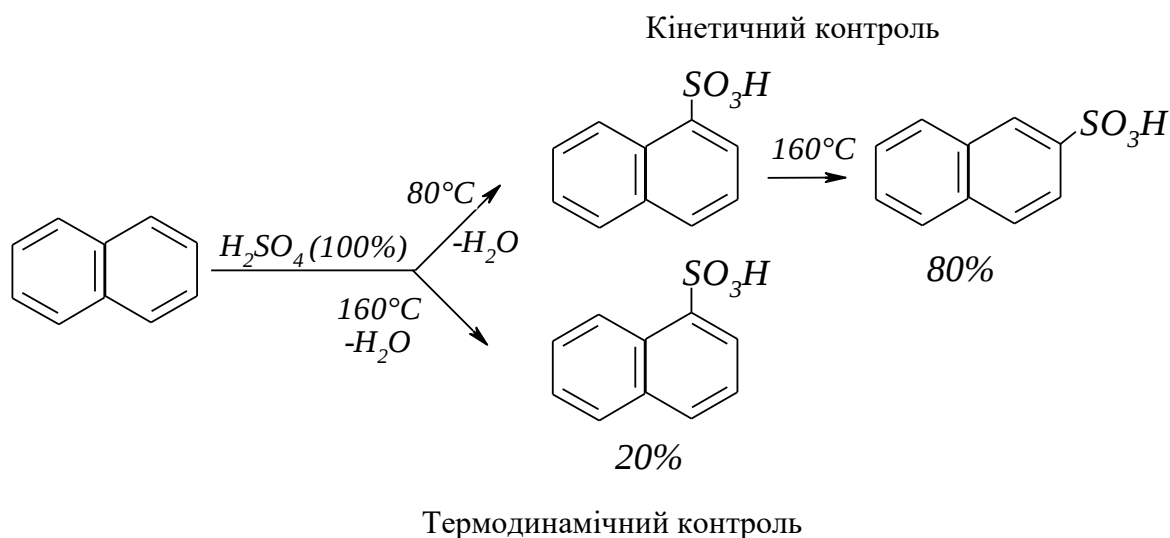
– Нітрування

Нафтален нітрується легше, ніж бензен, практично в α -положення. Друга нітрогрупа в жорсткіших умовах вступає до іншого ядра теж в α -положення. Вміст β -нітронафталену становить ~5 %.



–Сульфування

Нафталенсульфокислоти – дуже важливі вихідні речовини у виробництві барвників. Залежно від температури утворюються α - або β -ізомери:



Перехід α -ізомеру в β -ізомер за 100°C відбувається через зворотну реакцію десульфування завдяки малій термодинамічній стабільності α -ізомеру.

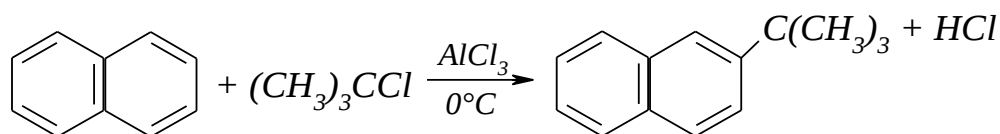
За надлишку концентрованої сульфатної кислоти α -нафталенсульфокислота сульфується далі, утворюючи 1,5- і 1,6-дисульфокислоти. β -Нафталенсульфокислота також дає два ізомери: 2,6- і 2,7-нафталендисульфокислоти. 1,8-Дисульфокислота не утворюється через стеричні причини.

–Ацилювання й алкілювання

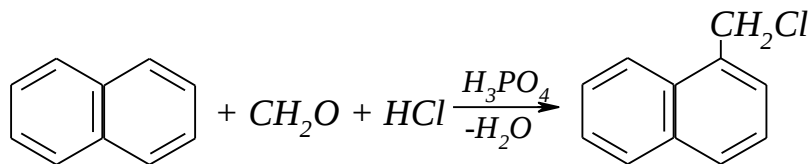
Нафтален ацилюється легше, ніж бензен. Ацетилхлорид за наявності алюміній хлориду ацилює в CS_2 α -положення, а в нітробензені – β -положення.

Вважають, що об'ємний комплекс $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ з нітробенzenом може "атакувати" тільки просторово доступне β -положення, а менш об'ємний комплекс з CS_2 ацилює α -положення.

Алкілювання за Фріделем-Крафтсом через високу реакційну здатність нафталену ускладнене побічними реакціями. Об'ємні алкілюючі агенти при низьких температурах вступають в β -положення:



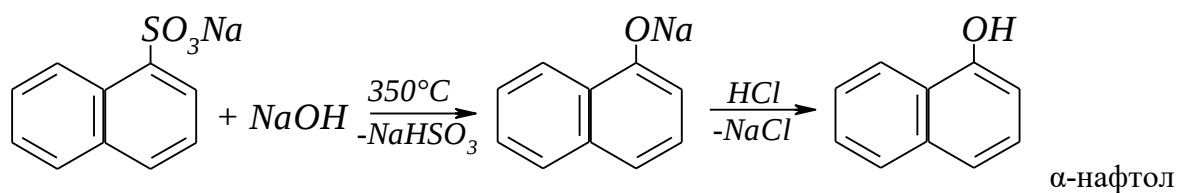
Хлорметилування відбувається в α -положення:



2. Нуклеофільне заміщення

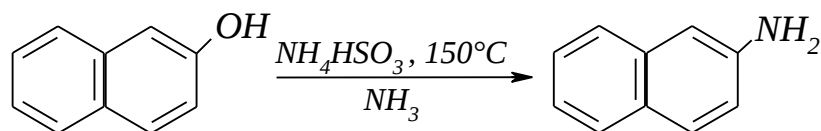
Похідні нафталену здатні до реакцій нуклеофільного заміщення. Зокрема, такі реакції використовують для синтезу α -нафтолу і β -нафтиламіну – важливих промислових продуктів.

– *Лужне сплавлення:*



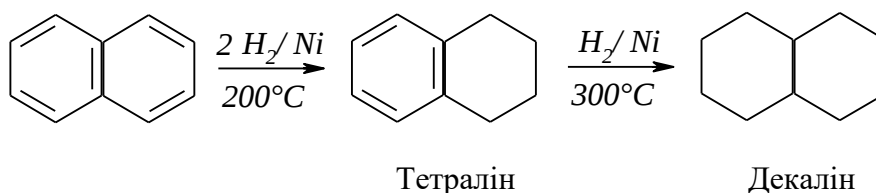
– Реакція Бухерера (1904 р.).

Взаємодія β-нафтолу з амоніаком в присутності гідросульфїта амонїаку або Натрію:

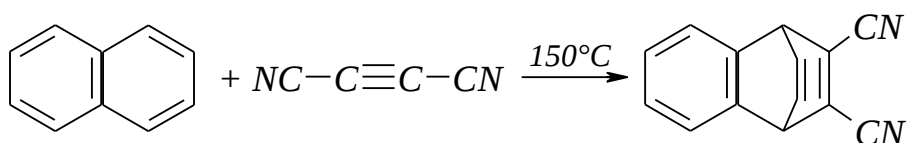


3. Приєднання

У промисловості нафтален гідрують до тетраліну і декаліну, що використовуються як розчинники.

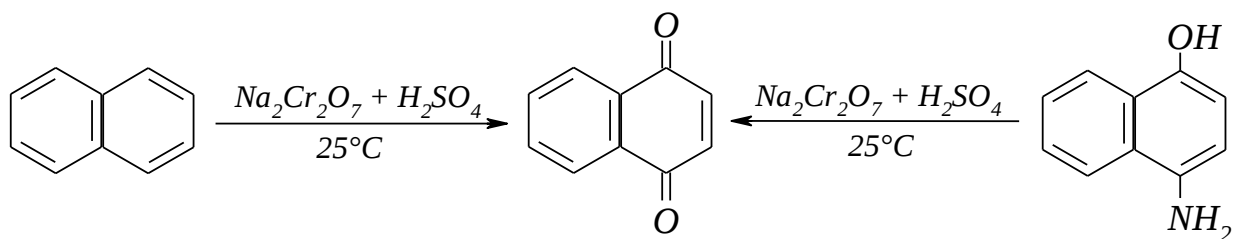


До нафталену і його похідних можуть приєднуватися в 1,4-положення такі дієнофіли, як динїтрил ацетилен або малеїновий ангїдрид.

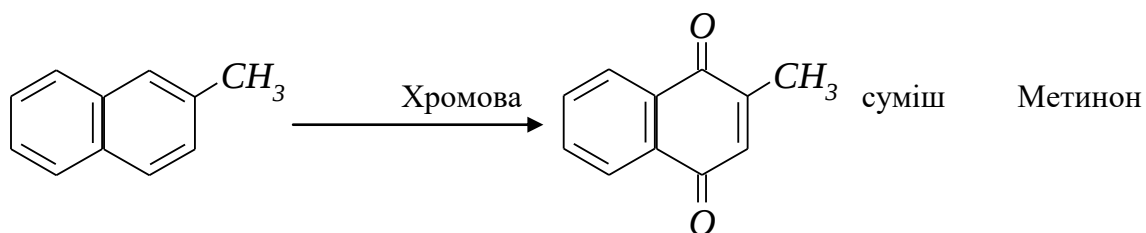


4. Окиснення

Нафтален окиснюється легше, ніж бензен. Під дією хромової суміші за кімнатної температури нафтален та 4-аміно-1-нафтол окиснюються до 1,4-нафтохінону. При каталітичному окисненні нафталену в жорсткіших умовах у промисловості одержують фталевий ангїдрид.



2-Метилнафтален окиснюється до 2-метил-1,4-нафтохінону (метинону), який є синтетичним аналогом вітаміну K_1 – регулятора згортання крові.

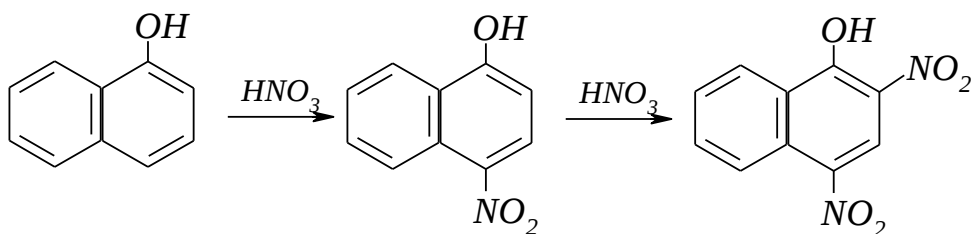


29.1.3 Орієнтація електрофільного заміщення

Місце вступу нового замісника визначається природою першого замісника і різницею реакційної здатності α - і β -положень.

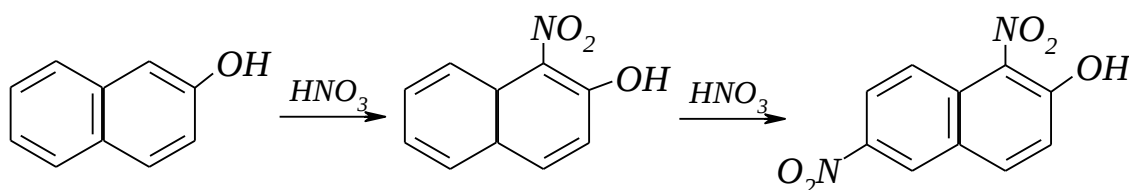
1. Електронодонорний замісник в α -положенні

Друга група вступає в п-положення до існуючого замісника (C_4) і тільки після цього третя група вступає в о-положення (C_2):



2. Електронодонорний замісник в β -положенні

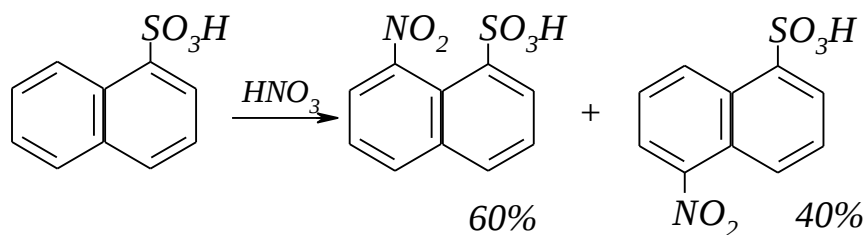
Нова група вступає в o -положення до існуючого замісника (C_1). Наступна група вступає в амфі-положення (C_6), яка є p -положенням до першого замісника:



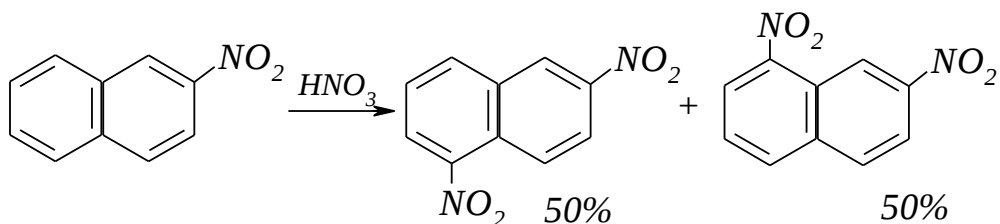
3. Електроноакцепторний замісник

Дезактивує те кільце, в якому знаходиться, тому новий замісник вступає в інше кільце, переважно в α -положення при нітруванні та галогенуванні і в α -, β -положення – залежно від температури реакції під час сульфонування.

Замісник в α -положенні:



Замісник в β -положенні:



При сульфуванні в умовах кінетичного контролю новий замісник вступає в інше кільце в α -положення. В умовах термодинамічного контролю новий замісник вступає в β -положення.

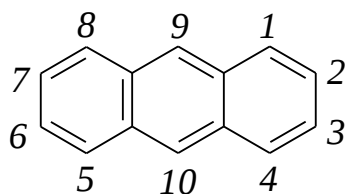
Напрям реакцій електрофільного заміщення визначається стійкістю σ -комплексів, що утворюються при "атаці" молекули електрофілом. Найстійкішими є карбокатиони, де є можливість делокалізації позитивного заряду ароматичним секстетом π -електронів.

29.2 Антрацен

Уперше антрацен виділений з кам'яновугільної смоли Дюма і Лораном (1832 р.); сучасна формула запропонована Гінсбергом (1866 р.), а будова встановлена пізніше за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Три конденсовані кільця антрацену розташовані в одній площині, довжини зв'язків не всі однакові і приблизно такі ж, як у нафталену. Термодинамічно антрацен менш стійкий, ніж нафтален і бензен. Про це свідчить енергія резонансу (352 кДж/моль), яка на 104 кДж/моль менша порівняно з трьома молекулами бензену ($152 \cdot 3 = 456$ кДж/моль).

Антрацен підпорядковується правилу ароматичності (14π -електронів, $n = 3$). Проте, електронна густина в його молекулі розподілена нерівномірно, а саме:



α -положення-1,4,5,8

β -положення-2,3,6,7

γ (мезо)-положення-9,10.

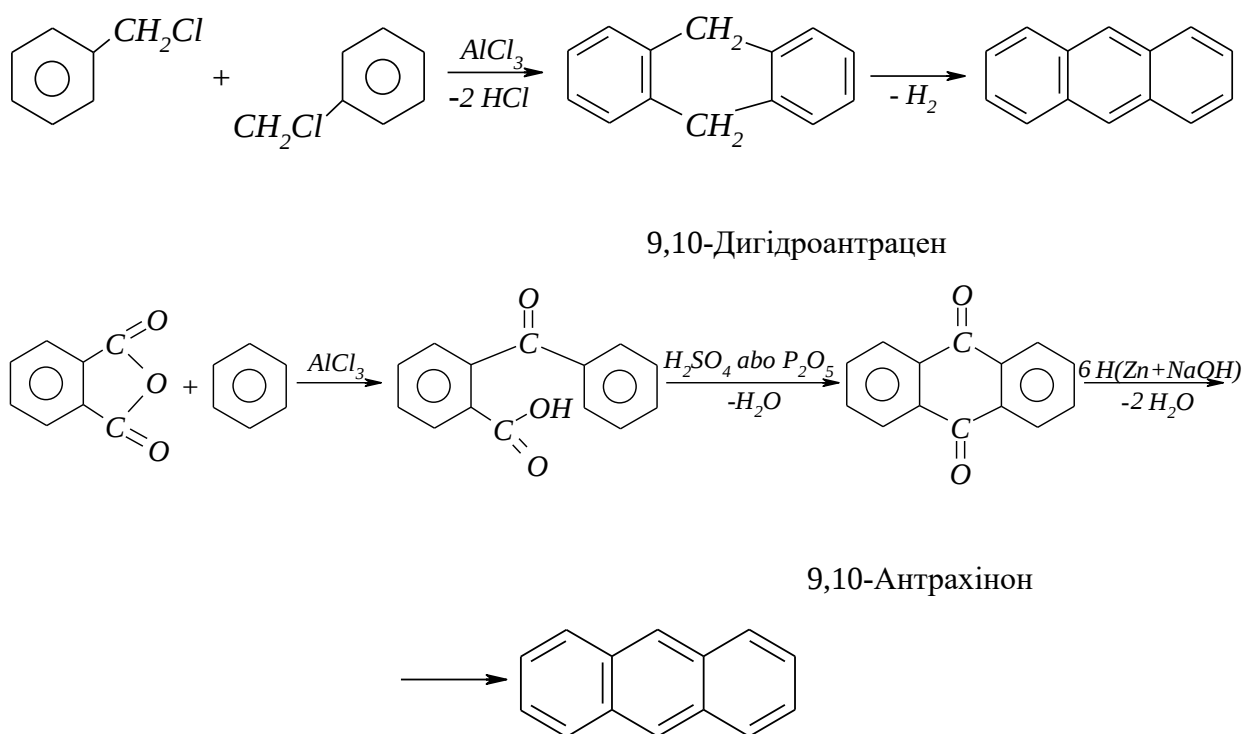
29.2.1 Методи одержання

1. З кам'яновугільної смоли

Фракція антраценового олію (270...340 °С) містить до 35 % антрацену. З неї його виділяють кристалізацією і сублімацією.

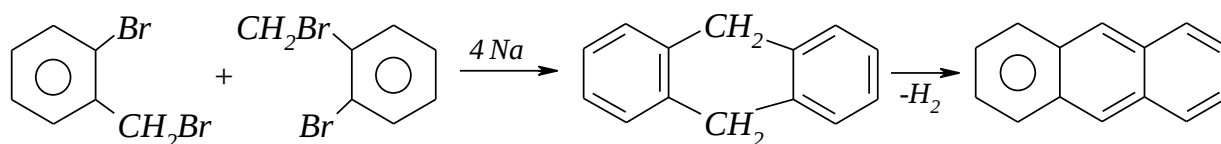
2. Алкілювання і ацилювання за Фріделем-Крафтсом

В алкілюванні можна використати бензилхлорид, а в ацилюванні – фталевий ангідрид:

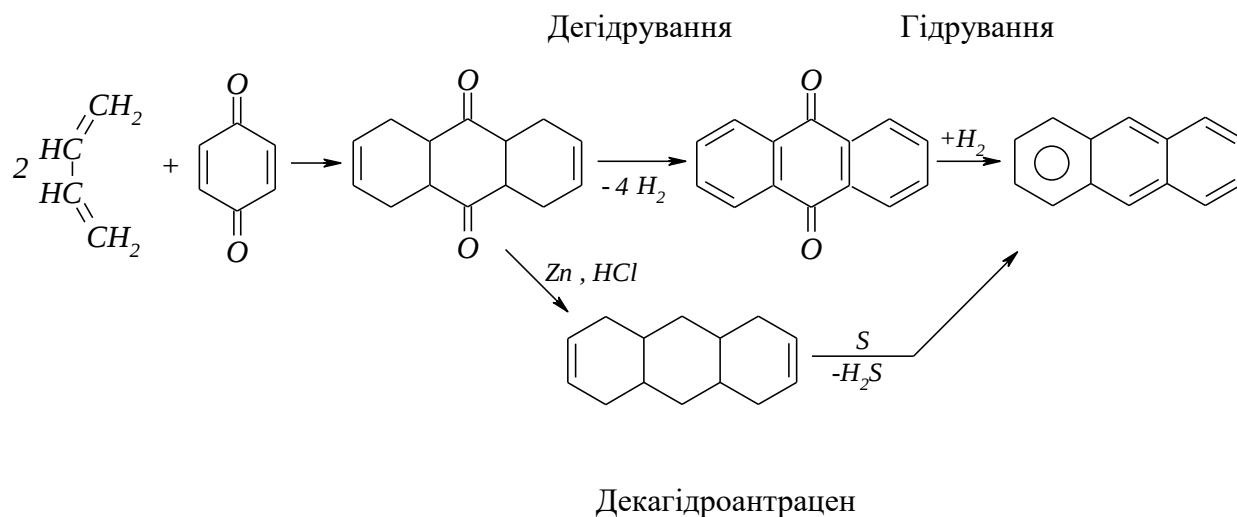


3. Реакція Вюрца-Фіттіга

З *o*-бромбензилброміду або аналогічних дигалогенпохідних одержують 9,10-дигідроантрацен, який легко дегідрувати або окиснити в антрацен:



4. Дієновий синтез з *p*-бензохіноном



29.2.2 Фізичні і хімічні властивості

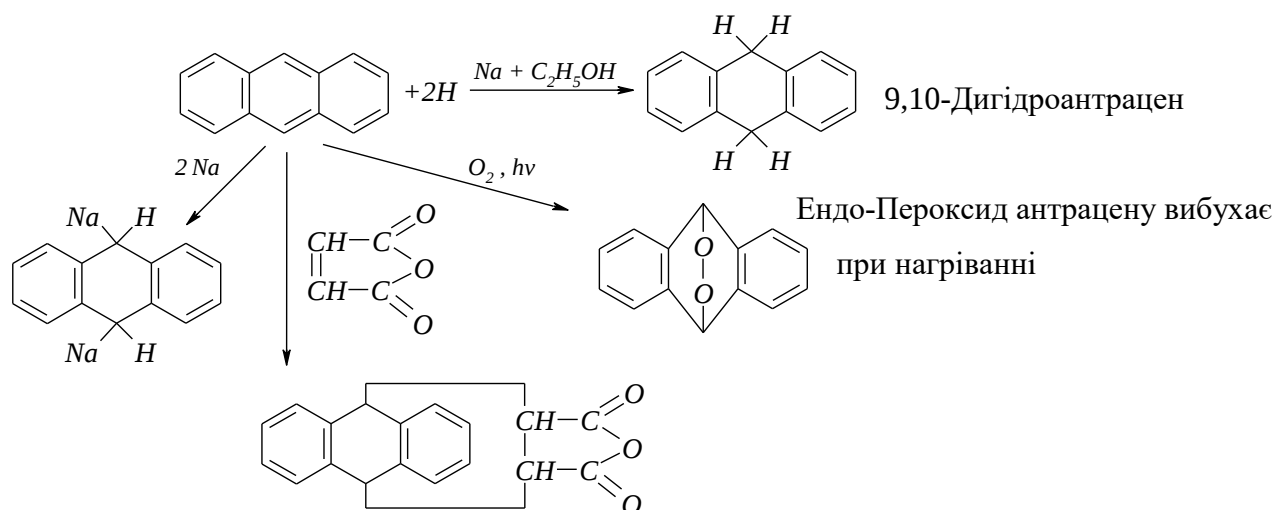
Антрацен – безбарвна кристалічна речовина, температура топлення 217 °С, сублімується.

Антрацен більш "ненасичений" і менш ароматичний, ніж нафтален.

За хімічними властивостями має більшу здатність до реакцій приєднання, ніж нафтален. Найактивніші в антрацені γ-положення. При приєднанні реагентів утворюється нова молекула з двома незалежними бензеновими кільцями.

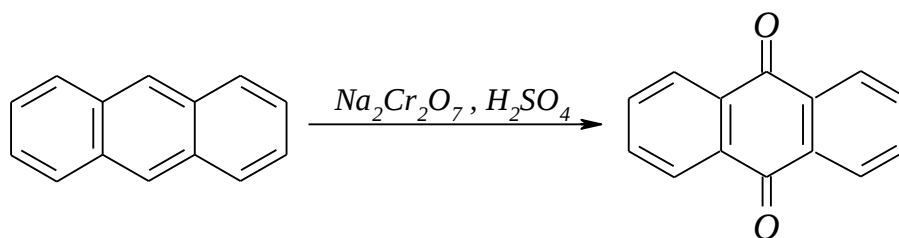
Атоми 9 і 10 за хімічною поведінкою відрізняються від ароматичних бензенових атомів і α-атомів нафталену і наближаються до крайніх атомів Карбону дієнових вуглеводнів.

Антрацен легко відновлюється, приєднує лужні метали, кисень при УФ-опроміненні, реагує з дієнофілами, димеризується (утворюється важкорозчинний діантрацен):



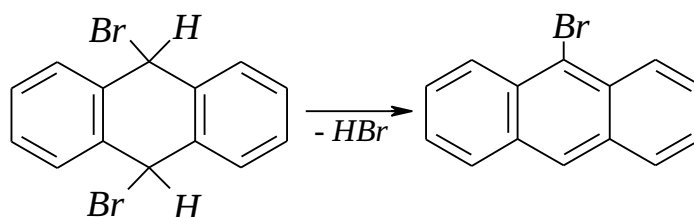
Аддукт антрацену з малеїновим ангідридом вже при слабкому нагріванні розпадається на вихідні речовини. Цим користуються для очищення антрацену і його кількісного визначення.

Хромова суміш окислює антрацен в антрахінон:



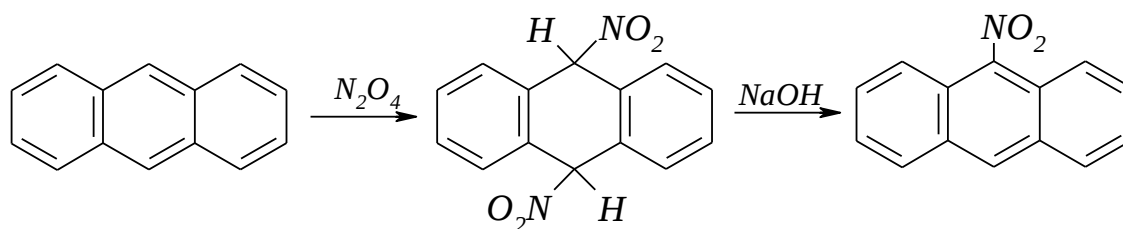
– Галогенування

Хлор і Бром спочатку приєднуються в γ-положення, потім гідрогенгалогенід відщеплюються:



–Нітрування

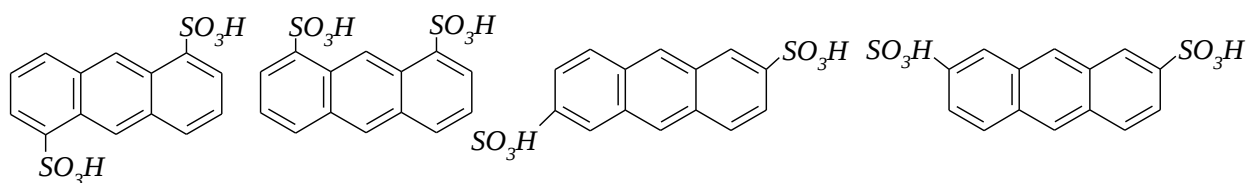
Концентрована нітратна кислота окиснює антрацен в антрахінон. Розведена нітратна кислота в оцтовій кислоті або нітроген(IV) оксид нітрують в положення 9 за механізмом приєднання –відщеплення:



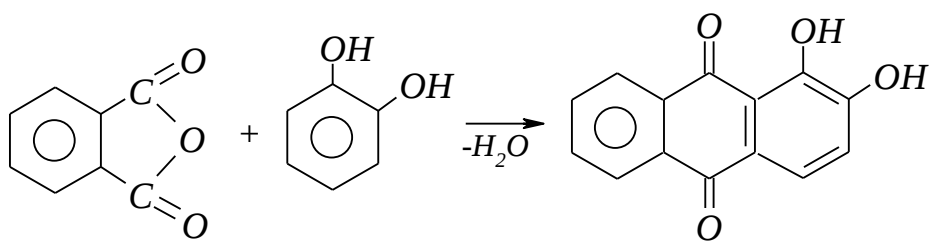
–Сульфування

Концентрована сульфатна кислота сульфує антрацен в α -положення за механізмом приєднання до атомів Карбону в положеннях 9 і 10, що легко зазнають іпсо-заміщення на атоми Гідрогену.

Розведена сульфатна кислота при нагріванні сульфує в β -положення. Антрацен легко утворює дисульфокислоти:

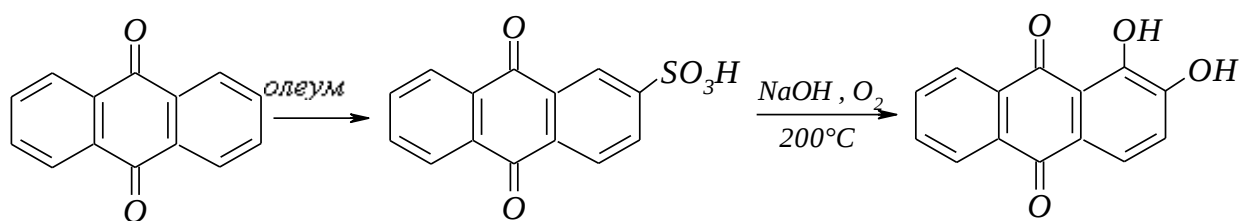


Антрацен використовують для одержання антрахінону, з якого виготовляють барвники. Найвідоміший з них алізарин (1,2-дигідроксianтрахінон). Його отримували з коренів марени (кrapу). Синтетично алізарин був отриманий конденсацією фталевого ангідриду з пірокатехіном (Гребе, Ліберман, 1869 р.):



Алізарин

Пізніше розроблено інший спосіб (1889 р.), що не втратив значення дотепер.



РОЗДІЛ 30

ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

30.1 Класифікація і номенклатура

Гетероциклічні сполуки – карбоциклічні сполуки, що містять у циклі щонайменше один некарбоновий атом – гетероатом.

Найчастіше гетероатомами є Оксиген, Сульфур, Нітроген.

Гетероциклічні сполуки класифікують за величиною і кількістю циклів (тричленні, чотиричленні і т. д.; моноциклічні, біциклічні), природою і кількістю гетероатомів (нітрогеновмісні, сульфуровмісні, оксигеновмісні), ароматичністю (неароматичні, ароматичні) тощо.

До неароматичних гетероциклічних сполук належать циклічні етери (оксид етилену, тетрагідрофуран, діоксан та ін.), лактами (бутиролактam, капролактam), циклічні ангідриди (янтарний, фталевий).

За хімічними властивостями вони мало відрізняються від аналогів лінійної будови і тому розглянуті у відповідних розділах раніше.

Гетероциклічні сполуки – одні з найпоширеніших природних сполук (алкалоїди, пігменти, вітаміни та ін.). З них найважливішими є ароматичні гетероцикли. Причому, найстійкіші з них – п'яти- і шестичленні гетероцикли.

Номенклатура гетероциклічних сполук складна. Для багатьох сполук зберігаються тривіальні назви, які використовуються для побудови складніших назв їх похідних.

Наявність гетероатома в циклі позначається спеціальними префіксами: окса- (O), тіа- (S), аза- (N), фосфа- (P) тощо, які приєднуються до назви карбоциклічної сполуки, наприклад, оксациклопропен.

За номенклатурою *IUPAC* (система Ганча (1887 р.) – Відмана (1888 р.)) цикли різної величини з максимальним числом подвійних зв'язків (ненасичені) дістають такі позначення:

- тричленний -ирен (для циклу з Нітрогеном -ирин);
- чотиричленні -ет;
- п'ятичленні -ол;
- шестичленні -ин;
- семичленні -епін;
- восьмичленні -оцин;
- дев'ятичленні -онім;
- десятичленні -єцин.

Повністю гідровані гетероцикли (насичені) позначають суфіксами -идин, або -ан:

- тричленні -иран (для нітрогенного циклу-иридин);
- чотиричленні -етан (для *N*-циклу -етидин);
- п'ятичленні -олан (для *N*-циклу -олідин) ;
- шестичленні -ан;
- семичленні -епан;
- восьмичленні -окан;
- дев'ятичленні -онан;
- десятичленні -екан.

Для частково гідрованих гетероциклів застосовують префікси дигідро-, тетрагідро- та цифрами позначають атоми, де вони знаходяться.

Один гідрований атом позначається буквою Н і цифрою.

Нумерація в циклі починається з гетероатома. Кількість гетероатомів у циклі позначають префіксами ди-, три-, тетра- і т. д. Різні гетеро атоми в циклі називають такій послідовності: окса- (O), тіа- (S), селена (Se), телура- (Te),

аза- (NH, N), фосфа- (P), бісмута- (Bi), сила- (Si) тощо (перед наступною голосною буква "а" може не використовуватися).

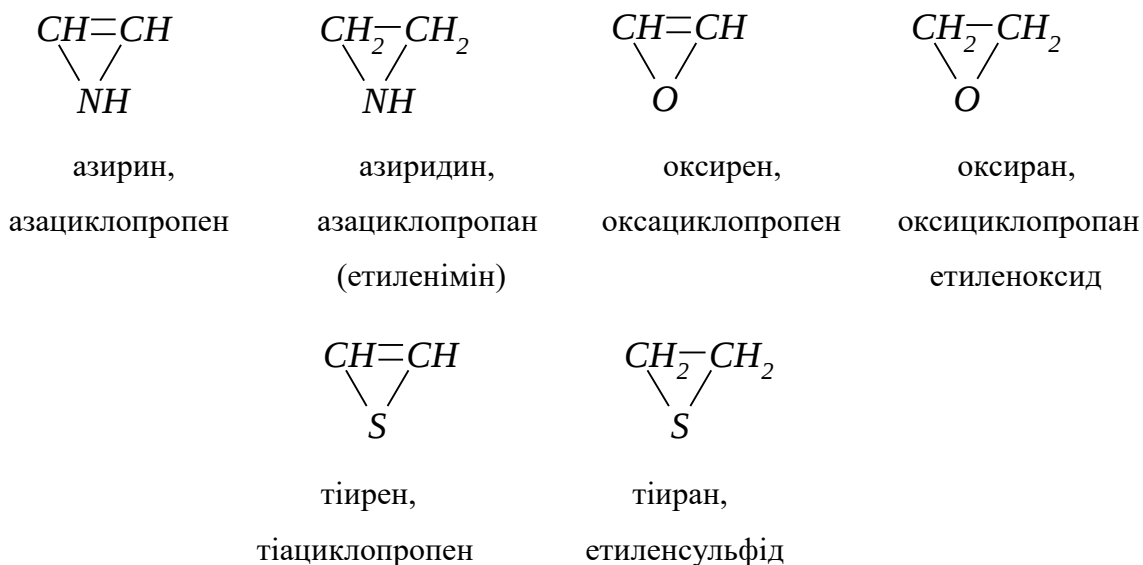
Нумерацію проводять в напрямі одержання найменших цифр для гетероатомів.

Назви конденсованих гетероциклів, в яких всі гетероатоми знаходяться в одному циклі, а інші цикли є бензеновими, починають префіксами бенз- (бензо-), дибенз-(дибензо-).

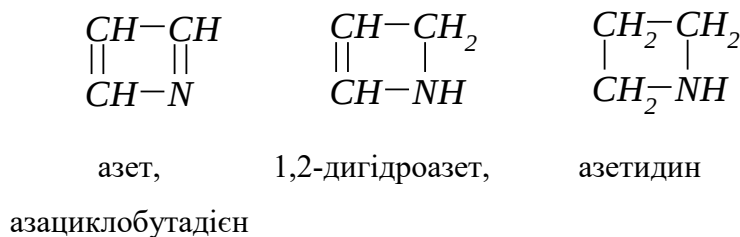
Нумерація для конденсованих циклів починається з атома, що знаходиться поряд із спільним для обох циклів атомом, причому гетероатом отримує найменший номер.

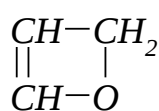
Положення бензенового кільця позначають буквами *a, b, c, d, e* і т. д., починаючи з гетероатома.

Тричленні гетероцикли:

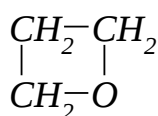


Чотиричленні гетероцикли:

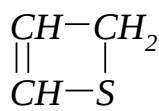




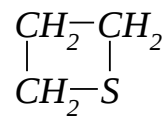
оксет



оксетан

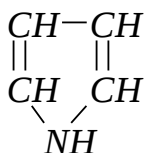


тіет

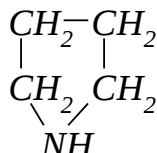


ті етан

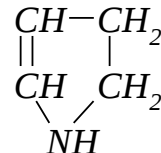
П'ятичленні гетероцикли:



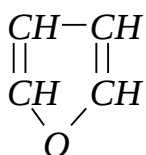
азол,
азациклопентадієн,
пірол



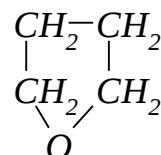
азолідин,
піролідин



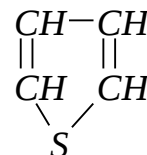
2,3-дигідропірол



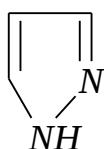
оксол,
оксициклопентадієн,
фуран,



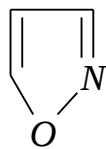
оксолан,
тетрагідрофуран,



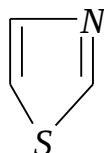
тіол,
тіациклопентадієн,
тіофен



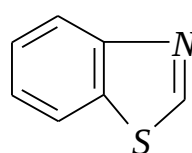
1,2-діазол,



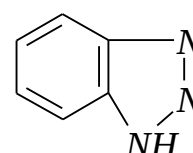
1,2-оксазол,



1,3-тіазол,



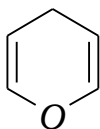
бензтіазол,



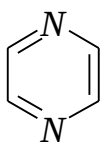
бензтріазол

Піразол

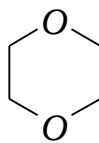
Шестичленні гетероцикли:



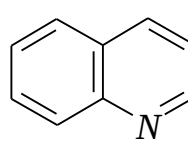
оксин,



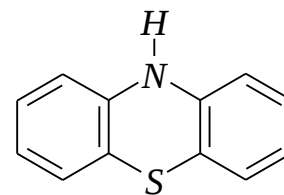
1,4-діазин,
піразин



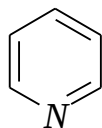
1,4-діоксан,



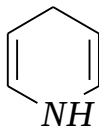
бензо(б)піридин,
хінолін



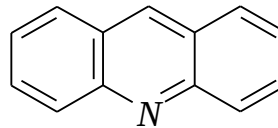
дибензо-4Н-1,4-тіазин,
фентіазин



Азин,
Піридин



1,4-дигідропіридин

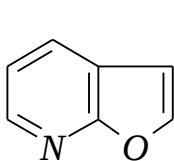


дибензо[b,e]піридин
акридин

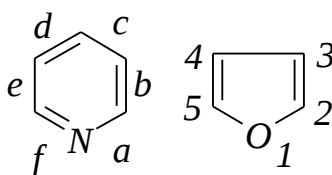
Конденсовані гетероцикли можуть мати гетероатоми в декількох різних циклах. Для таких сполук за основу назви беруть цикл з найбільшим числом атомів або з найбільшим числом гетероатомів у разі однакових циклів за кількістю атомів.

Атоми другорядного циклу, що є спільними для обох циклів, позначають цифрами, а буквами – зв'язок основного циклу, що є загальним для обох циклів.

Другорядний цикл називають у префіксі.

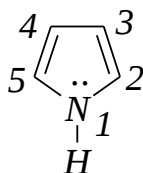


Фуоро[2,3-*b*] піридин

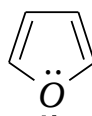


30.2 П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом. Пірол, фуран, тіофен

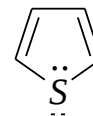
0,143 нм



0,143 нм



0,142 нм



Пірол, фуран, тіофен – ароматичні сполуки. Їх молекули мають систему спряжених зв'язків і атом з неподіленою парою електронів.

Вільна пара електронів Нітрогену, Оксигену, Сульфуру спряжена з двома π -зв'язками, утворюючи циклічну спряжену систему із 6-ти р-електронів. Отже, виконується правило ароматичності Хюккеля ($n=1$, $4n+2=6$).

Кільця мають пласку будову, за рентгенографічними даними прості зв'язки (0,142...0,143 нм) коротші, ніж C–C-зв'язки у насичених аліфатичних вуглеводнів (0,154 нм), але довші, ніж C=C-зв'язки (0,134 нм).

За термодинамічною стійкістю і ароматичністю поступаються бензену і знаходяться в ряду:

бензен > тіофен > пірол > фуран (відповідно до значень енергії резонансу цих сполук, кДж/моль: 152, 120, 110, 92).

Підвищена стійкість тіофену порівняно з іншими гетероциклами зумовлена здатністю атома Сульфуру надавати свої вакантні *d*-орбіталі для делокалізації π -електронів, а також більшим радіусом атома Сульфуру, завдяки чому цикл утворюється з меншим викривленням валентних кутів (менше напружений).

Підтвердженням ароматичного характеру цих сполук є те, що вони легко вступають у реакції електрофільного заміщення, причому утворюється переважно α -похідні: пірол не реагує з розведеними кислотами, як аміни, тіофен не окиснюється, як сульфід, а фуран не проявляє властивості етерів.

За фізичним станом – безбарвні рідини з температурами кипіння, що вищі, ніж у відповідних їм за кількістю атомів Карбону аліфатичних амінів, етерів, сульфідів.

Пірол (температура кипіння 130 °C), фуран (температура кипіння 31,3 °C) пахнуть хлороформом, тіофен (температура кипіння 84,1 °C) – бенzenом.

Пірол (від грецьк. – червоний, тому що забарвлює в червоний колір змочені у концентрованій хлоридній кислоті соснові стружки). У невеликій

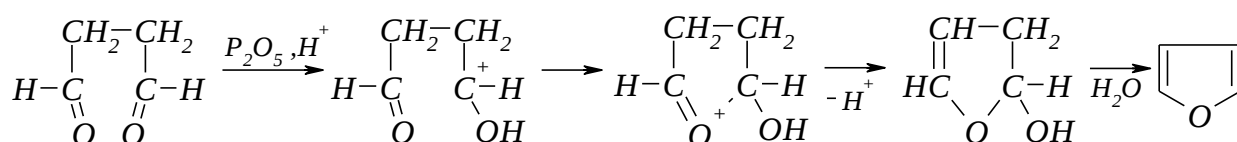
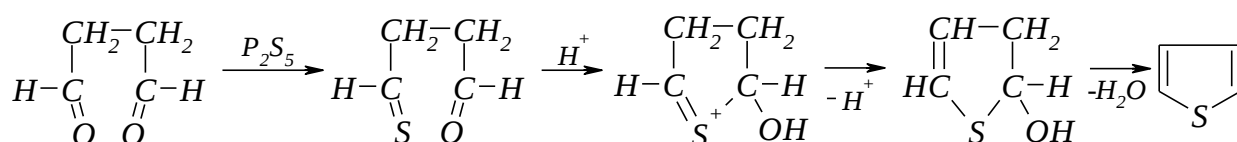
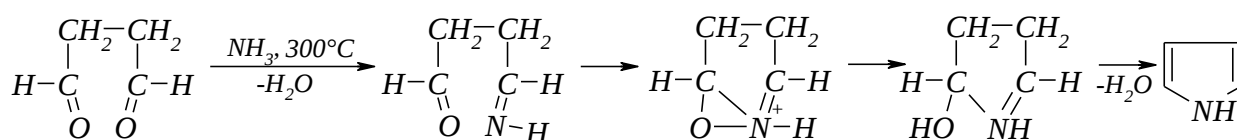
кількості міститься у кам'яновугільній смолі; вперше був виявлений у продуктах сухої перегонки кісток (Рунге, 1834 р.)*.

У чистому вигляді отриманий Андерсеном (1858 р.)** сухою перегонкою рогів і ратиць. Тіофен виділений з кам'яновугільної смоли.

30.2.1 Загальні методи одержання

1. Циклізація 1,4-діоксосполук (синтез Кнорра – Пааля***)

При дії на 1,4-діоксосполуки (альдегіди і кетони) амоніаку, фосфорпентасульфіді і фосфор(V) оксиду утворюються, відповідно, пірол, тіофен, фуран:



*Рунге (1795–1867 рр.) – німецький хімік. Відкрив хінін, кофеїн, анілін, фенол. Засновник паперової хроматографії.

**Андерсен (1819–1874 рр.) – англійський хімік.

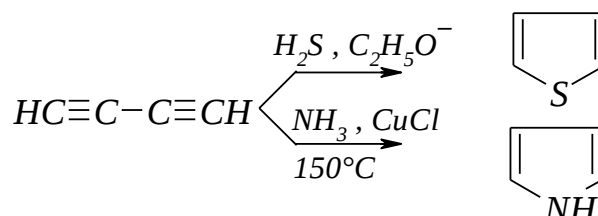
***Реакцію відкрив Кнорр (1884 р.), а детально вивчив Пааль.

2. Взаємоперетворення гетероциклів (Юр'єв, 1936 р.****)

За високих температур (350...500 °С) над Al_2O_3 фуран у присутності амоніаку перетворюється на пірол, а з H_2S – на тіофен. Можливі і протилежні перетворення в присутності водяної пари.

Практичне значення мають реакції одержання пірола і тіофена із фурана. Вихід фурана і тіофена із пірола, чи пірола і фурана із тіофена не перевищують 2 %. У промисловості з фурану і амоніаку одержують пірол.

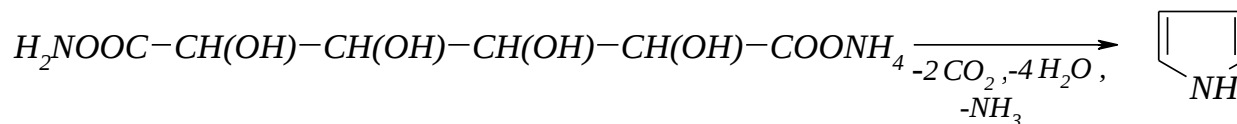
3. Синтез з діацетилену (Шульте)



30.2.2 Специфічні методи одержання

Пірол і його похідні можна синтезувати, крім загальних методів, наступними реакціями:

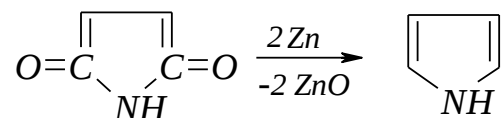
- *піролізом амонієвої солі слизової кислоти:*



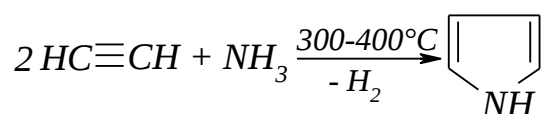
У разі застосування замість амоніаку первинних амінів одержують *N*-заміщені піроли.

****Юр'єв (1896–1965 рр.) – радянський хімік-органік.

- *Перегонкою сукциніміду з цинковим пилом:*

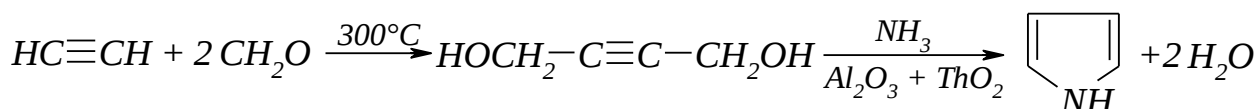


- *Циклоконденсацією ацетилену (пропускання парів через скляні нагріті трубки):*

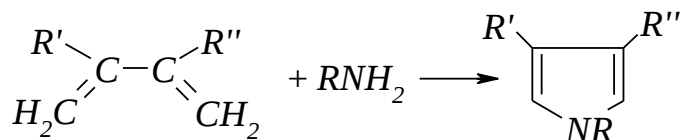


З амоніаком утворюється пірол, з первинними амінами – N-заміщені піроли.

- *Конденсацією ацетилену з формальдегідом і амоніаком під тиском над каталізатором:*



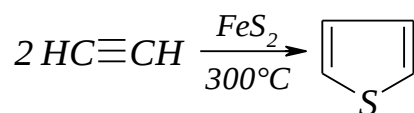
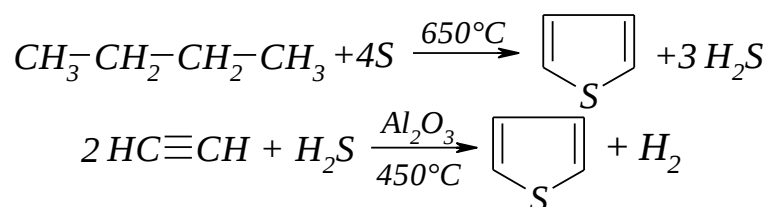
- *Приєднання амінів до активованих акцепторними групами бутадієнів:*



Тіофен виділяють з кам'яновугільної смоли разом з бенzenом через близькі температури кипіння.

Від бензену відділяють хімічно – обробкою концентрованою сульфатною кислотою (тіофен сульфується) або меркурій(II) ацетатом, який утворює меркурійпохідні, які регенерують чистий тіофен під час обробки хлоридною кислотою.

У промисловості, крім виділення з кам'яновугільної смоли, тіофен одержують з бутану, ацетилену (Чічібабін) або бутенів чи 1,3-бутадієнів:



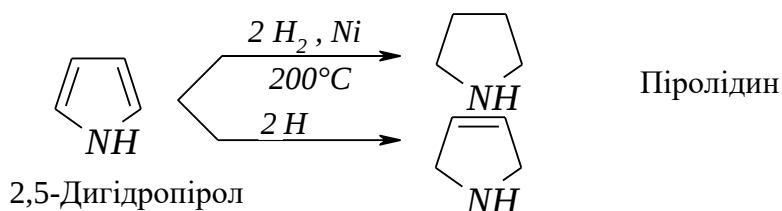
(Пропускання ацетилену через розжарений пірит).

30.2.3 Хімічні властивості

1. Гідрування

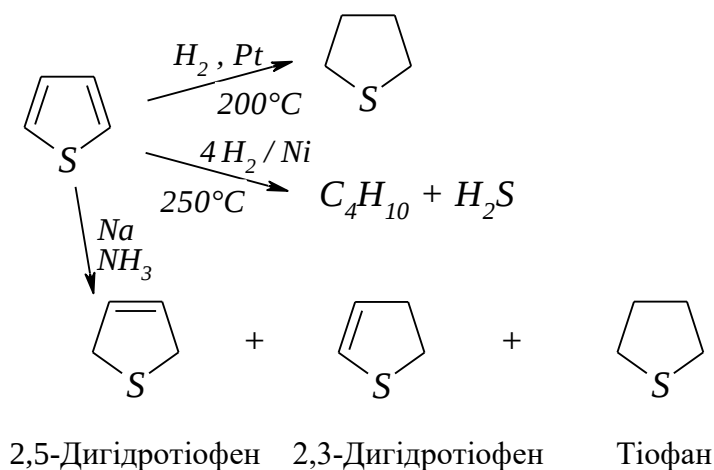
У присутності каталізаторів (Ni, Pt, Pd) при нагріванні під тиском утворюються тетрагідропохідні. Найскладніше гідрується тіофен.

Відновленням піролу воднем у момент виділення в лужному або нейтральному середовищах утворюється 2,5-дигідропірол.



Гідрювання тіофену натрієм в амоніаку призводить до суміші дигідротіофенів з тетрагідротіофеном (тіофаном).

У жорстких умовах тіофен здатний відновлюватися до бутану. Цей спосіб використовується для очищення нафти (знесірчення) від тіофену, тіофану, які отруюють каталізatori крекінгу.

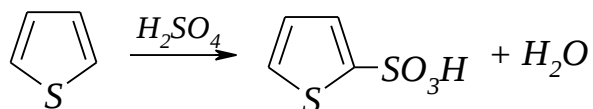


2. Взаємодія з сильними кислотами. Ацидофобність

Сильні кислоти спричиняють олігомеризацію і полімеризацію (осмолення) піролу і фурану. Нестійкість у присутності кислот (ацидофобність) пов'язана з протонуванням гетероцикла, що призводить до руйнування ароматичної структури, утворення дієнної системи, яка легко полімеризується (осмольється).

За наявності електроноакцепторних замісників стійкість циклу до дії кислот підвищується. Тіофен протонується важко, тому він практично не має ацидофобних властивостей.

Концентрована сульфатна кислота на холоді або за незначного нагрівання сульфує тіофен в α -положення:



Реакцію використовують для очищення кам'яновугільного бензену від тіофену.

Нітратна кислота окиснює тіофен з руйнуванням молекули.

3. Електрофільні заміщення

Серед п'ятичленних гетероциклів найбільш подібний до бензену за хімічними властивостями тіофен.

У реакціях електрофільного заміщення він проявляє більшу активність, ніж бензен через меншу рівноцінність зв'язків у циклі. Реакції відбуваються переважно в α -положенні.

Для сульфування замість сульфатної кислоти ефективнішим є комплекс піридин-сульфотриоксид.

Нітропохідні, переважно α -ізомер (вихід β -ізомеру до 10 %), одержують за допомогою ацетилнітрату або суміші безводної нітратної кислоти й оцтового ангідриду.

При хлоруванні і бромованні за низької температури без каталізатора можуть утворюватись як моно-, так і полігалогентіофени.

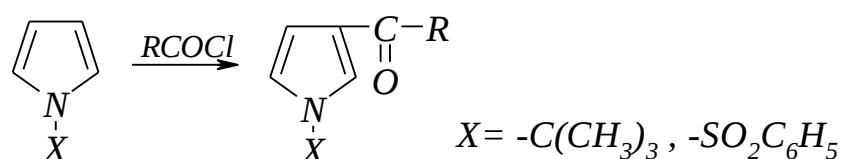
Тіофен легко алкілується і ацилюється в присутності каталізаторів (бор(III) флуорид, станум(IV) хлорид, AlCl_3).

Пірол сульфують піридинсульфотриоксидом і нітрують нітратною кислотою в оцтовому ангідриді за -10°C .

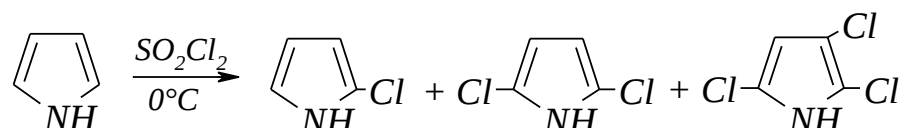
Алкілгалогеніди алкілюють пірол у положенні 2 і 5, а метиліодид ще й у положення 3 і 4.

Ацилювання піролу (оцтовий ангідрид, 100 °C) приводить до суміші похідних в положеннях 2 і 2,5.

Об'ємні або електроноакцепторні групи біля атома Нітрогену орієнтують електрофільне заміщення в положення 3:



При хлоруванні за допомогою SO_2Cl_2 утворюються моно-, ди- та трихлорпохідні, при бромованні й йодуванні – тетрагалогенпохідні:



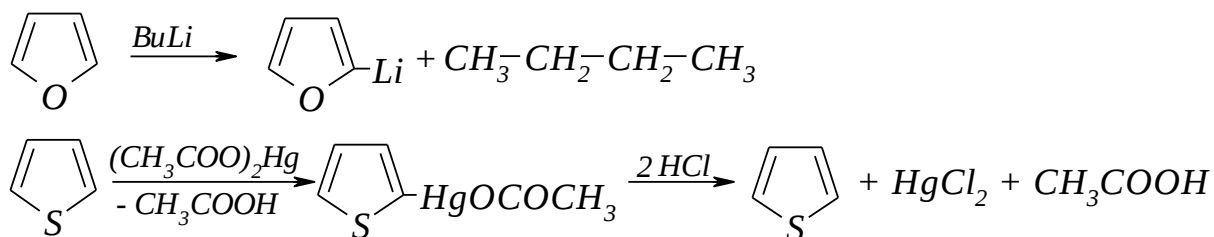
Незважаючи на менш ароматичний характер, для фурану характерні реакції електрофільного заміщення, переважно в α -положення.

Враховуючи ацидофобні властивості фурану, сульфування, нітрування, ацилювання проводять у м'яких умовах. Сульфують піридинсульфотриоксидом або діоксан триоксидом Сульфуру, нітрують ацетилнітратом в піридині.

При ацилюванні застосовують замість алюміній хлориду м'якші каталізатори, такі як станум(IV) хлорид.

При бромованні для уникнення окиснення застосовують комплекси піридину або діоксану з бромом.

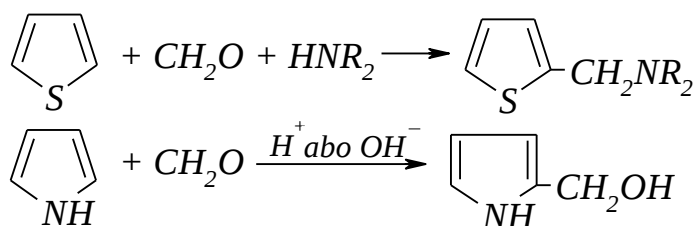
Для фурану і тіофену характерні також реакції металювання і меркурування:



Залежно від умов можна отримати моно- і полімеркуровані сполуки.

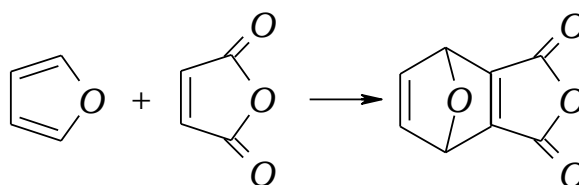
Меркурій похідні при обробці хлоридною кислотою регенерують тіофен. Цю реакцію застосовують для розділення тіофену і бензену.

Тіофен вступає також в реакцію Манніха, а пірол в кислих чи лужних середовищах реагує з формальдегідом:

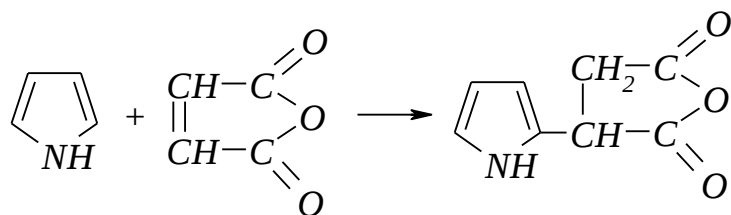


4. Реакції приєднання

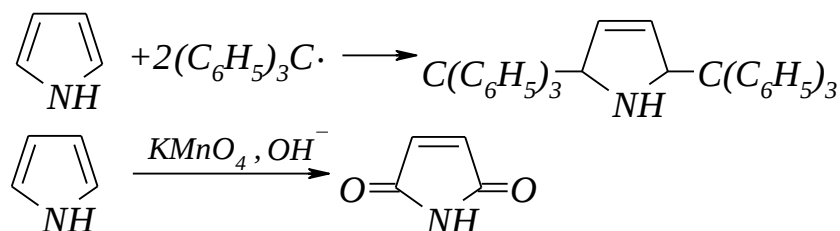
До реакції приєднання найбільш схильний фуран. У багатьох реакціях він реагує як 1,3-дієн, наприклад, з малеїновим ангідридом:



Пірол з малеїновим ангідридом реагує інакше:



Пірол, як дієн, реагує з Гідроеном у момент його виділення (див. вище), з вільними радикалами трифенілметилу та у реакції окиснення калій перманганатом:

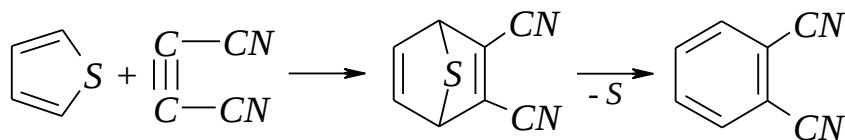


Імід малеїнової кислоти

Інших реакцій дієну пірол не виявляє.

Для тіофену, на противагу фурану, не характерні реакції приєднання.

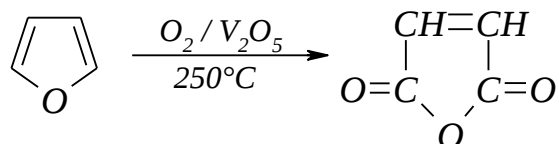
Тіофен поводитья як дієн тільки з дуже активними дієнофілами, наприклад, дінитрилом ацетилендикарбонової кислоти і може реагувати тільки за високого тиску.



Фталодинітрил

5. Окиснення

Фуран окиснюється до малеїнового ангідриду:



Як окисники можна застосовувати CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ тощо в нейтральних або слабколужних середовищах.

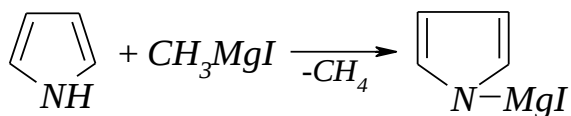
Пірол легко окиснюється калій перманганатом у лужному середовищі до іміду малеїнової кислоти (див. вище).

Тіофен стійкий до окиснення. На нього не діють пероксида, калій перманганат та інші окисники.

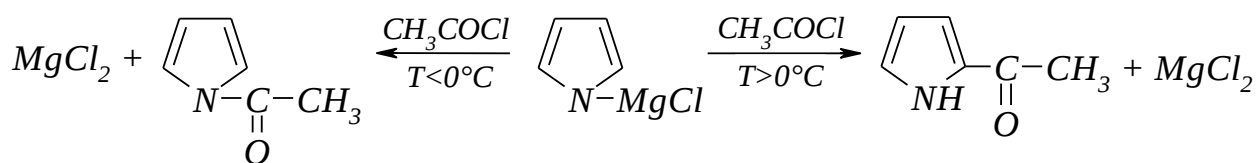
6. Кислотні властивості піролу

Завдяки спряженню неподільної пари електронів атома Нітрогену з π -елекtrонами циклу зв'язок N–H – полярний, і пірол є слабкою N–H-кислотою ($pK_a \sim 16,5$).

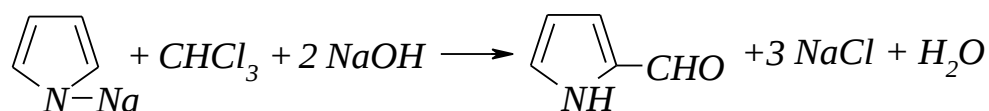
За властивостями N–H-група нагадує фенольну. Пірол утворює солі з лужними металами, безводним калій гідроксидом, алкоксидами Калію, реактивами Гріньяра.



Алкилювання й ацилювання пірилмагнійгалогенідів чи металпохідних піролу нижче 0 °С приводить до *N*-алкіл і *N*-ацилпіролів, а при нагріванні утворюються *C*-похідні в α-положенні до гетероатома:

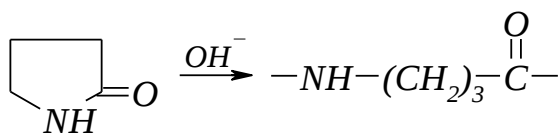


N-металеві похідні піролу нагадують феноляти лужних металів. Так, вони вступають у характерну для фенолів реакцію Реймера-Тіммана:



30.2.4 Застосування

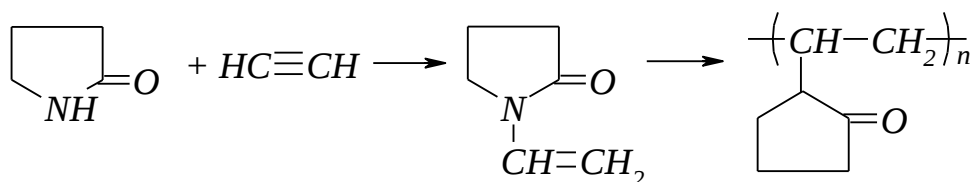
Пірол використовують в органічному синтезі, зокрема, для одержання піролідину. З піролідону при лужному каталізі одержують поліамід, з якого готують синтетичне волокно найлон-4:



Найлон-4

Піролідон (лактам γ-амінобутиратної кислоти)

З *N*-вінілпіролідону одержують полівінілпіролідон, який знаходить як технічне (клеї), так і медичне застосування.



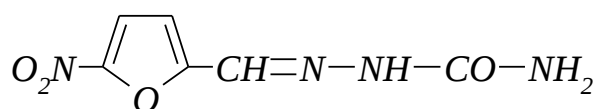
Полівнілпіролідол з відносною молекулярною масою ~ 20000 використовується як замітник плазми крові.

N-метилпіролідон – хороший біполярний апротонний розчинник, що розчиняє, зокрема, багато полімерів.

Пірольний цикл входить до складу багатьох природних речовин – амінокислот, алкалоїдів, гемоглобіну, хлорофілу, вітамінів тощо.

Фуран застосовують в органічному синтезі. З похідних фурану найважливіший фурфурол, який одержують кислотним гідролізом деревини і відходів сільського господарства (соломи, лушпиння соняшникового, кукурудзяних качанів).

Фурфурол застосовують як селективний розчинник для очищення нафтових фракцій, у виробництві пластмас та лікарських препаратів (фурацилін та інших).

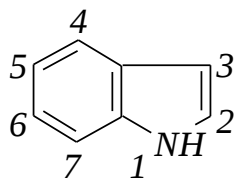


Фурацилін

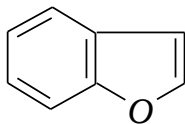
Тіофен використовують в органічному синтезі. Деякі похідні тіофену застосовують як мономер у виробництві електропровідних полімерів та як фармацевтичні препарати (антибіотики цефалотин, цефалофідин).

30.3 Конденсовані п'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом

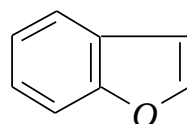
До них належать:



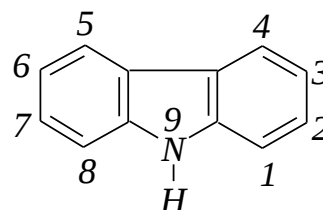
Індол,
α,β-бензпірол



Кумарон,
α,β-бензфуран



Тіонафтен,
α,β-бензтіофен

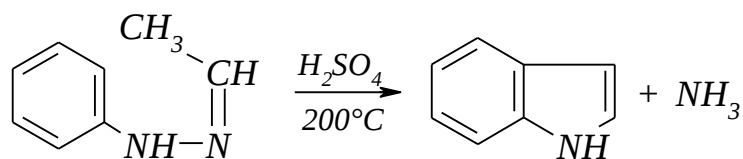


Карбазол

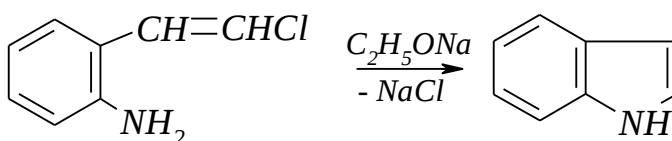
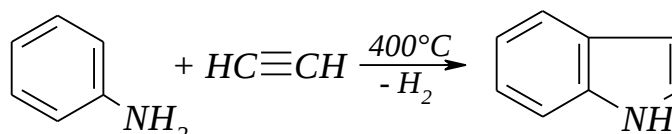
30.3.1 Індол

Найбільш важливий індол. Він виділений з продуктів розщеплення барвника індиго (звідси походить його назва, Байєр, 1886 р.).

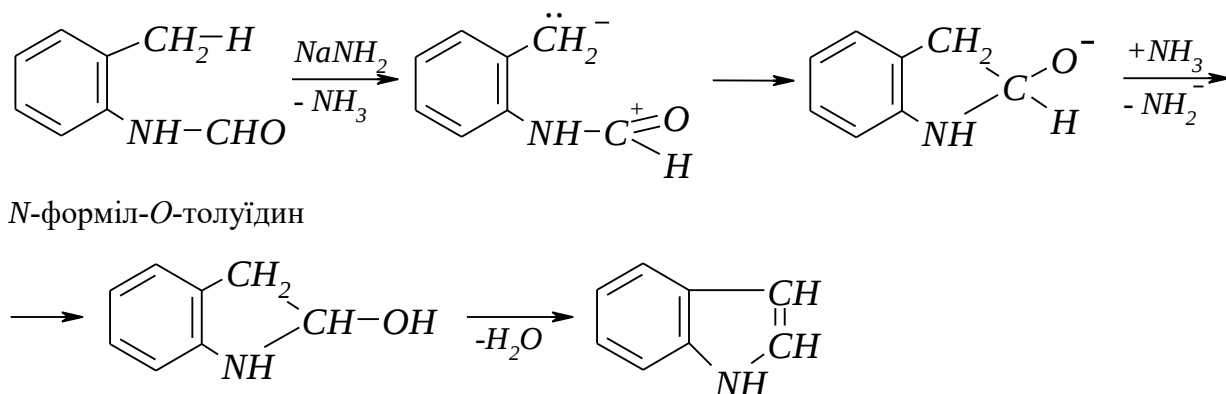
Синтезують індол циклізацією фенілгідразону (найстаріший метод, Фішер, 1886 р.), конденсацією аніліну з ацетиленом (Чічібабін, 1915 р.), внутрішньомолекулярною конденсацією *O*-заміщених аніліну:



Фенілгідрозон
оцтового альдегіду



O-хлорвініланілін

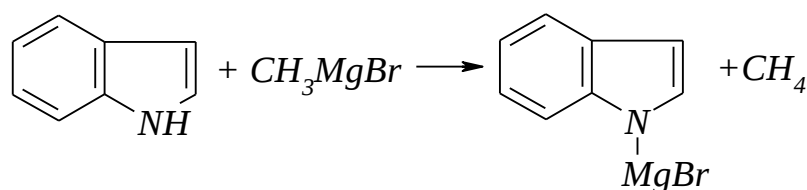


У промисловості виділяють із нафталінової фракції кам'яновугільної смоли або дегідруванням *o*-етиланіліну з наступною циклізацією.

Індол – безбарвна кристалічна речовина. Задовольняє вимогам ароматичності – делокалізовано 10 електронів ($n=2$): вісім π -електронів і два p -електрони атома Нітрогену.

За хімічними властивостями подібний до піролу. Відмінністю є те, що заміщення Гідрогену відбувається спочатку в β -положення. Новий замісник вступає в α -положення тоді, коли β -положення зайняте. Пояснюють це більшою делокалізацією однієї з електронних пар пірольного кільця бензеновим ядром.

Індол проявляє слабкі кислотні властивості, утворює N- заміщені похідні з металами, реактивом Гріньяра:

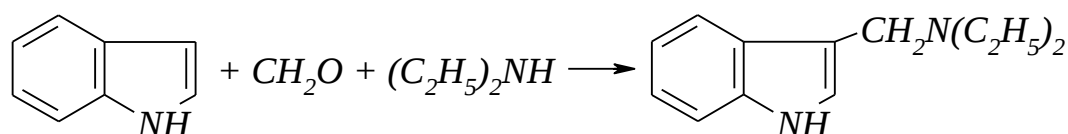


Через ацидофобність індолу його галогенують (сульфурилхлоридом, діоксандибромідом), нітрують (бензоїлнітратом в етері за наявності натрій

етилату), сульфують (комплексом піридину з сульфур(VI) оксидом) в м'яких умовах.

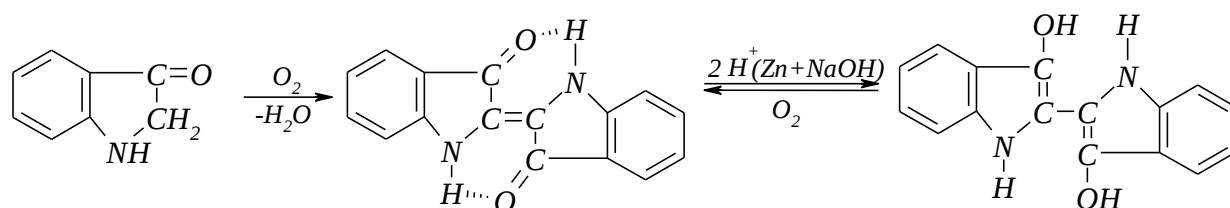
Алкілювання проводять за наявності станум(IV) хлориду; ацилювання в оцтовій кислоті відбувається в β -положення, а в оцтовому ангідриді утворюється 1,3-діацетиліндол.

Амінометилування (реакція Манніха) в м'яких умовах відбувається за атомом Нітрогену, а в жорстких умовах – у β -положення:



Індол міститься в етерній олії жасмину, білої акації, цитрусових; у малих дозах має приємний запах; застосовується в парфумерії.

З кисневмісних похідних індолу важливий β -індоксил, окисненням якого одержують барвник індиго:



β -індоксил
(3-оксіндол)

Індиго(синій колір)
(кетонна форма барвника)

Лейкооснова “біле індиго”

Індиго відноситься до найстаріших природних барвників, який добували з деяких рослин, що містять глюкозид індоксилу (індикан).

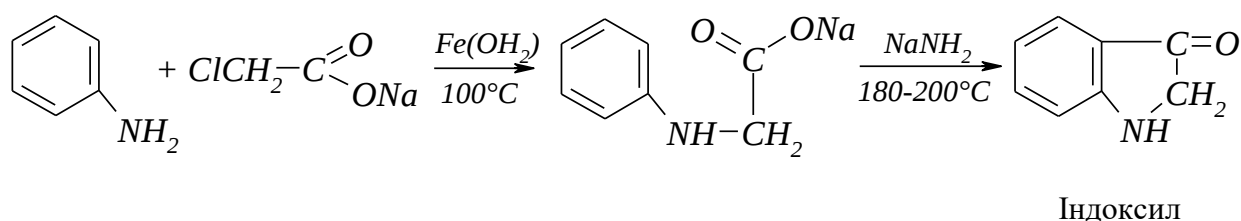
У водно-кислотних розчинах цей глюкозид гідролізується на індоксил і глюкозу.

Індоксил окиснюється на повітрі в індиго, яке у воді не розчиняється і випадає в осад синіми пластівцями.

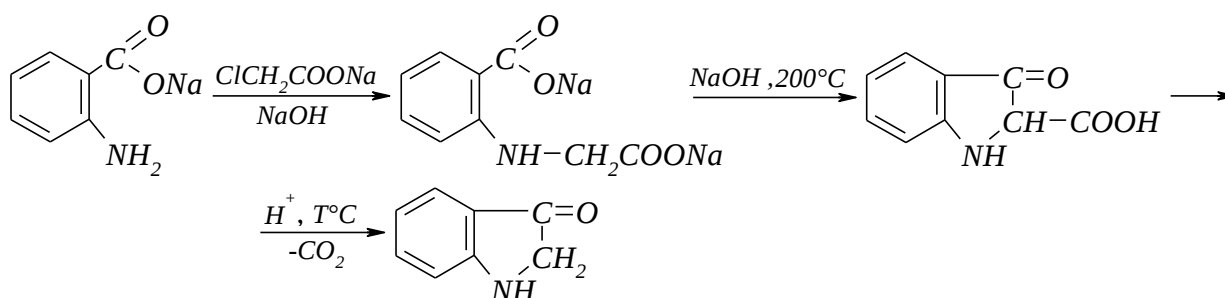
При фарбуванні тканини спочатку відновлюють індиго натрій дитіонітом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ або цинком у лужному середовищі в "біле індиго" (фенольна форма барвника), що розчинне в слабкому лузі. Проварюють у цьому розчині тканину й дають "білому індиго", що знаходиться на тканині, окиснитися на повітрі в нерозчинне "синє індиго".

Будова барвника індиго була з'ясована *Байєром*, і йому першому вдалося здійснити його синтез (1870 р.). Пізніше *Гейманом* розроблено два способи, які реалізовані у промисловості, що дозволило відмовитися від культивування індигоносних рослин.

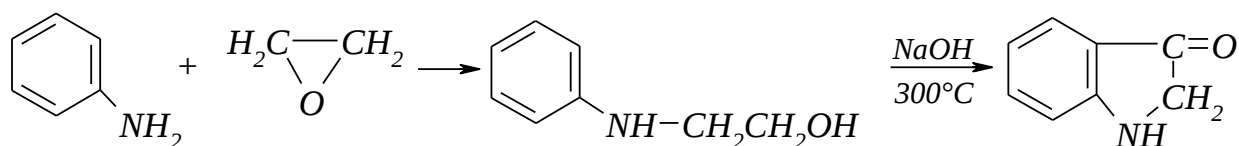
Спосіб на основі феніламінооцтової кислоти (N-фенілгліцину) (1890 р.):



Спосіб на основі антранілової кислоти (1897 р.):



Тепер розроблено безперервний спосіб одержання індиго:

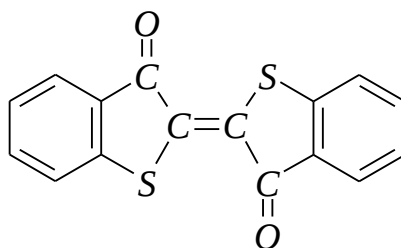


Всі три способи призводять до індоксилу, який окиснюють в індиго.

Продукти галогенування індиго в положення 5,5' і 7,7' дають забарвлення з ліпшою стійкістю до світла і прання.

Старовинний пурпур (червонясто-фіолетова фарба, яку отримували з молюсків), має будову 6,6'-дибромоіндиго.

Тепер застосовують тіоіндигоїдні барвники, які за стійкістю і спектром забарвлення кращі за індигоїдні. Найпростіший 2,2'-бістіонафтеніндіго:

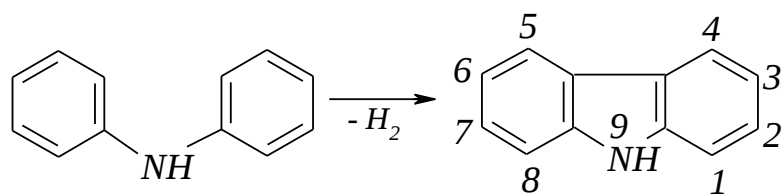


Структуру індолу мають важливі сполуки: триптофан (амінокислота, складова білка), серотонін (гормон, що регулює кров'яний тиск), мелатонін (гормон, що контролює денні і нічні ритми фізіологічних функцій), стимулятори росту і коренеутворення у рослин, алкалоїди для лікування лейкемії, галюциногени, лікарські препарати (суматриптан для лікування мігрені) та інші.

Сполука, що спричиняє запах фекалій – скатол (β-метиліндол).

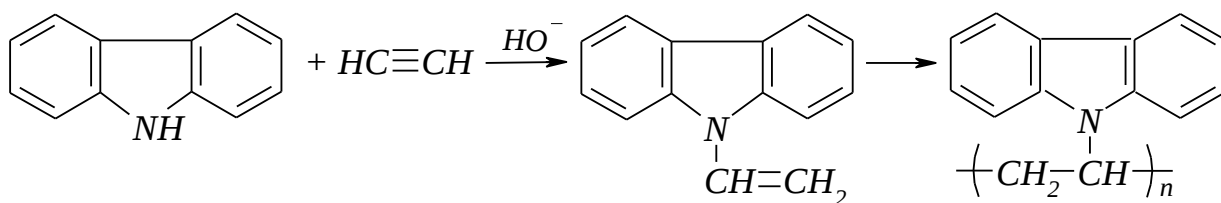
30.3.2 Карбазол

Карбазол міститься у кам'яновугільній смолі, звідки його можна виділити обробкою калій гідроксидом з утворенням калієвої солі. Синтезувати можна, пропускаючи дифеніламін через розпечені трубки:

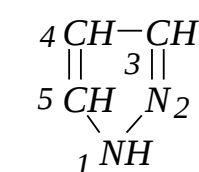


Карбазол – нерозчинні у воді безбарвні кристали. За хімічними властивостями подібний до дифеніламіну більше, ніж до піролу. Практично не ацидофобний. Характерні властивості *NH*-кислот (солі з лужними металами і реактивом Грін'єра) та реакції електрофільного заміщення переважно у положення 1,3.

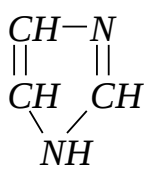
Практичне застосування має вінілкарбазол, з якого готують термопластики.



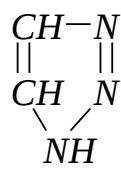
30.4 П'ятичленні гетероцикли з кількома гетероатомами



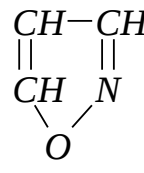
Піразол
(1,2-діазол)



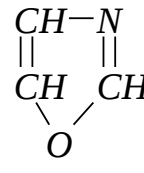
Імідазол
(1,3-діазол)



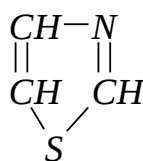
1,2,3-триазол



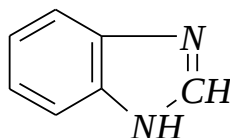
1,2-оксазол
(ізооксазол)



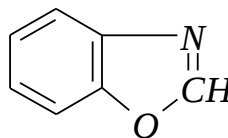
Оксазол
(1,3-оксазол)



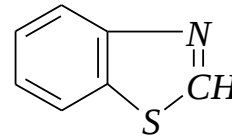
Тіазол



Бензімідазол



Бензоксазол



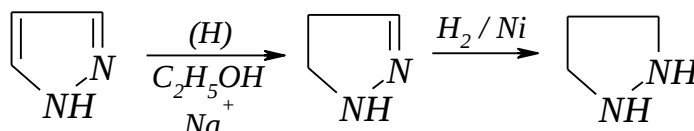
Бензоімідазол

30.4.1 Піразол

Піразол – безбарвна кристалічна речовина зі слабким запахом піридину, температура топлення 70 °С, розчинний у воді, в природі не знайдений.

Ароматична система піразолу більш стабільна, ніж піролу. Він не має ацидофобних властивостей, сульфується алеумом.

Електрофільне заміщення (сульфування, хлорування, бромовання, нітрування) відбувається у положення 4. При алкілюванні і ацилюванні переважно утворюються *N*-похідні. Відновлюється до піразоліну і піразолідину:

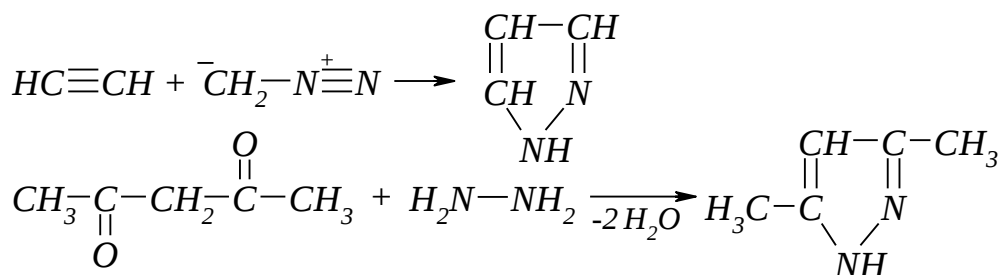


Піразол стійкий не тільки до дії кислот, а й окисників.

Піразол амфотерний – слабка *NH*-кислота і основа середньої сили (за рахунок неподіленої електронної пари одного із атомів Нітрогену); здатен утворювати *N*-металеві похідні і солі з сильними кислотами.

У спряжену циклічну систему піразола входить неподілена електронна пара тільки одного атома Нітрогену. Електронна пара другого атома Нітрогену залишається вільною.

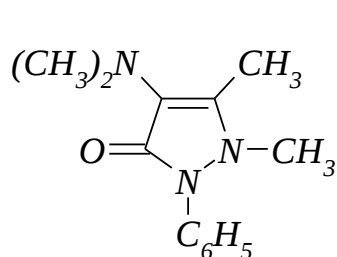
Піразоли можна синтезувати приєднанням діазометану до ацетилену та реакцією 1,3-дикетонів з гідразином:



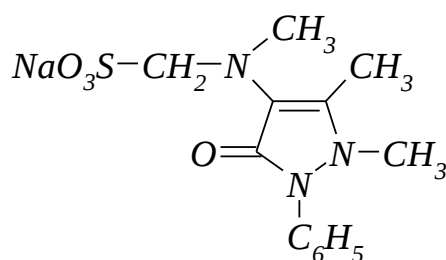
3,5-диметилпіразол

Піразольне кільце стійке до окиснення, тому сам піразол отримують окисненням 3,5-диметилпіразола до 3,5-піразолдикарбонової кислоти та її декарбоксилюванням.

Піразол використовують в органічних синтезах. Його похідні застосовуються як лікувальні препарати.



Пірамідон



Анальгін

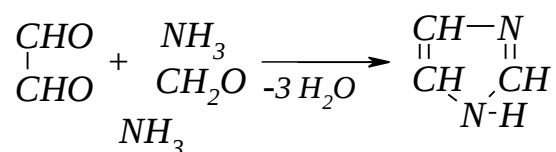
30.4.2 Імідазол

Імідазол – розчинна у воді безбарвна кристалічна речовина, температура топлення 90 °С.

На відміну від піразолу, у вигляді похідних є дуже поширеним у природі.

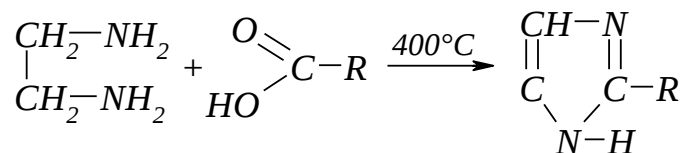
Ароматична система аналогічна піразолу. Електрофільні заміщення відбуваються в положення 4 або 5, має властивості *NH*-кислоти, за основністю сильніший від піразолу, дипольний момент ($\mu = 4,00$) також більший, ніж у піразолу ($\mu = 2,20$).

Загальним методом синтезу є конденсація 1,2-діоксосполук з амоніаком і альдегідами:

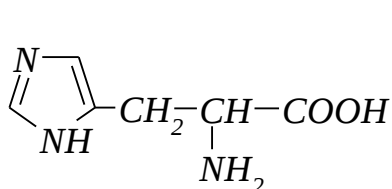


У промисловості імідазол і його гомологи одержують реакціями етилендіаміну зі спиртами, альдегідами, кислотами чи естерами за наявності платини і алюміній оксиду:

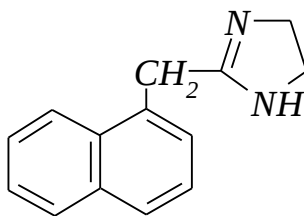
ї



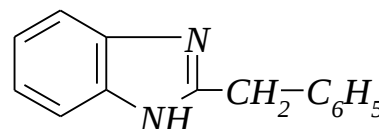
Імідазольне кільце є в амінокислоті гістидин, лікарських препаратах (нафтизин, дибазол, клофелін), алкалоїді (пілокармін) тощо.



Гістидин



Нафтизин



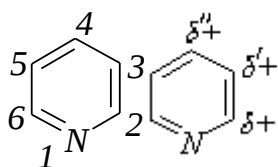
Дибазол

30.5 Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом

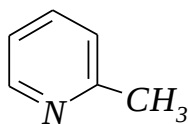
30.5.1 Піридин

Піридин (від грецьк. *piros* – вогонь, суфікс -ідин застосовували у назвах ароматичних основ) – найпростіший шестичленний гетероцикл, вперше виділений з продуктів піролізу кісток тварин (*Андерсен*, 1849 р.), пізніше – з кам'яновугільної смоли (1854 р.). Розчинна у воді безбарвна рідина з неприємним специфічним (“піридиновим”) запахом, температура кипіння 115,6 °С, отруйний.

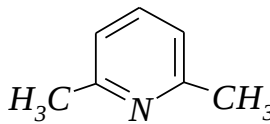
Сучасна формула запропонована *Кернером* (1869 р.).



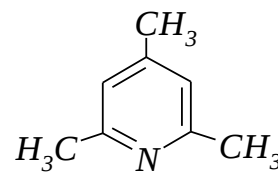
$$\delta > \delta'' > \delta'$$



α -Піколін



2,6-Лутидин



2,4,6-Колідин

За будовою нагадує бензен, майже правильний шестикутник (електронографія).

Довжина зв'язків С–С така сама, як і в бензені. Атом Нітрогену сполучений з двома атомами Карбону двома sp^2 -гібридними орбіталям; один p -електрон Нітроген віддає на утворення спряженої π -електронної системи, а на третій sp^2 -орбіталі розміщується неподілена пара електронів, яка не бере участі у спряженні ароматичного секстету електронів. За рахунок вільної пари електронів атома Нітрогену піридин має основні властивості.

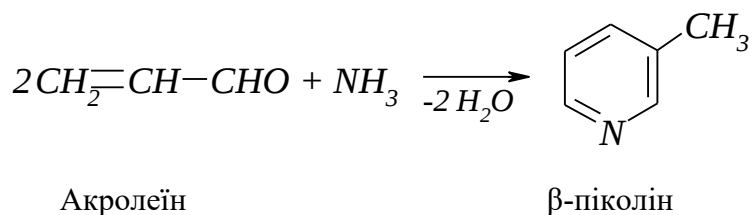
Електроноакцепторний Нітроген спричиняє зміщення електронної густини π -зв'язків до себе, внаслідок чого на атомах Карбону кільця виникає дефіцит електронів. Тому електронодонорні властивості піридину порівняно з бензеном зменшені, і електрофільні реагенти спочатку будуть "атакувати" атом Нітрогену.

30.5.1 Способи одержання

1. Добування з кам'яновугільної смоли

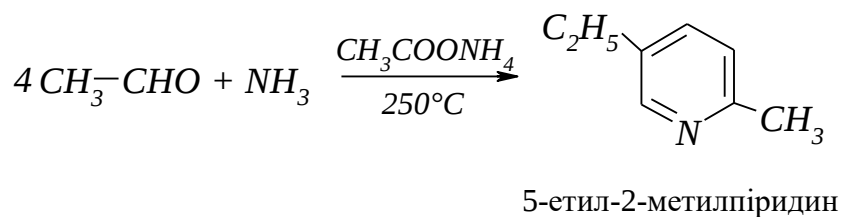
Незважаючи на малий вміст піридину у смолі (~0,1 %), спосіб має промислове значення. Із смоли виділяють у вигляді солі з хлоридною кислотою. У вільному стані отримують після обробки лугом.

2. Циклізація ненасичених альдегідів з амоніаком (Байєр, 1870 р.)

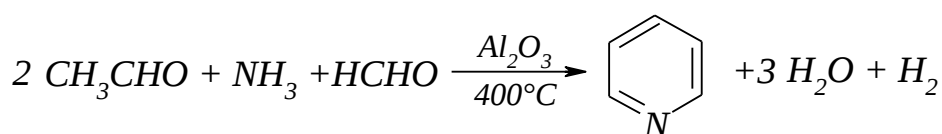


Тепер піридин отримують з виходом 60...70 % газофазною конденсацією над алюмосилікатним каталізатором суміші кротонового альдегіду $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$, формальдегіду та амоніаку.

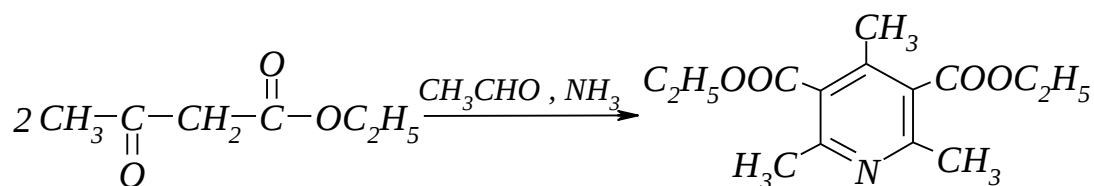
3. Циклізація насичених альдегідів з амоніаком (Чічібібін, 1937 р.)



Із суміші оцтового і мурашиного альдегідів утворюється піридин:

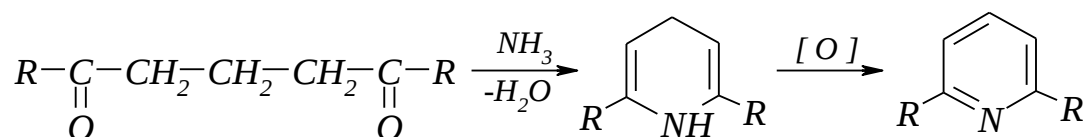


4. Конденсація ацетооцтового естеру з альдегідами й амоніаком (Ганч, 1882 р.)

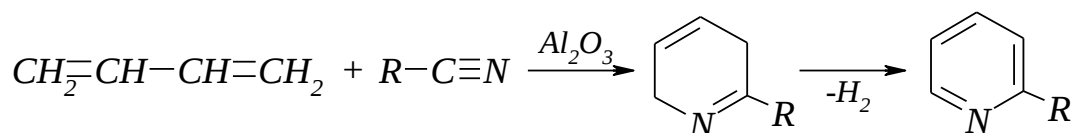


Подальшими реакціями гідролізу естерних груп і декарбоксилювання можна отримати колідин, з якого після окиснення метильних груп та декарбоксилювання одержується піридин.

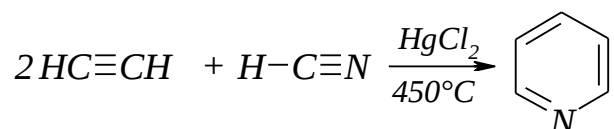
5. Конденсація 1,5-дикетонів з амоніаком



6. Конденсація Дільса-Альдера із застосуванням алкілнітрilів

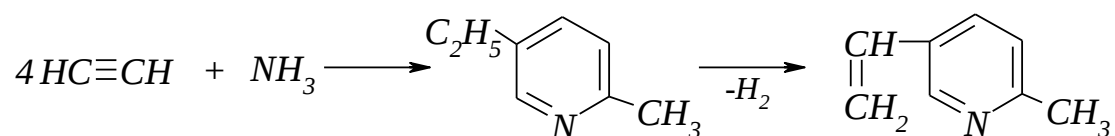


7. Конденсація ацетилену з ціанідною кислотою (Рамзай, 1877 р.)



Спосіб не має промислового значення через низький вихід піридину.

8. Конденсація ацетилену з амоніаком над нікелевим або кобальтовим каталізатором (Ренне)



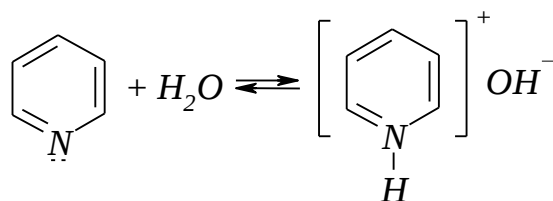
2-Метил-5-етилпіридин дегідрують до 2-метил-5-вінілпіридину, який використовують як мономер у виробництві полімерних матеріалів.

30.5.1.2 Хімічні властивості

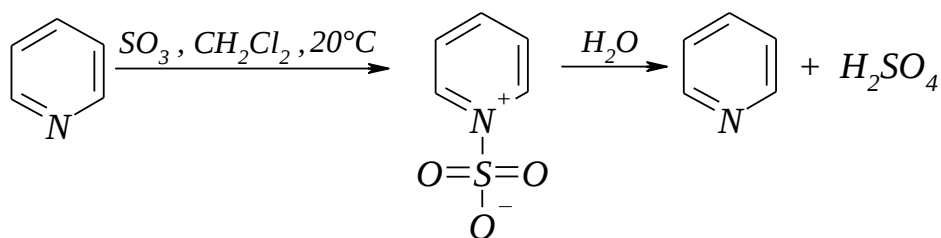
1. Основність. Реакції за атомом Нітрогену

Піридин менш основний, ніж аліфатичні аміни, але дещо більш основний, ніж анілін. Завдяки основності він утворює солі з мінеральними кислотами.

Його водний розчин забарвлює лакмус у синій колір. Зокрема, його розчинність у воді зумовлена утворенням гідроксид піридинію:

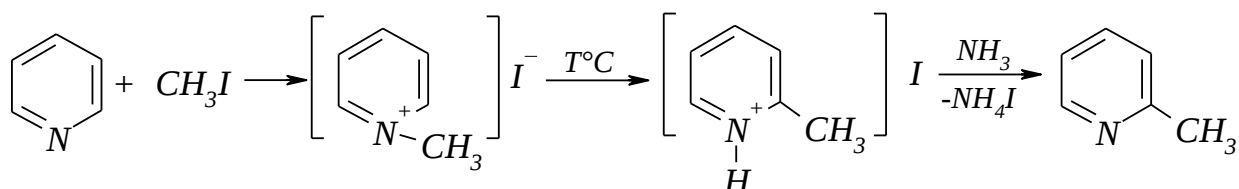


Піридин утворює солі із сульфуртриоксидом, нітронійтетрафлуороборатом, які застосовуються як некіслотні сульфувальні та нітрувальні агенти ацидофобних сполук.

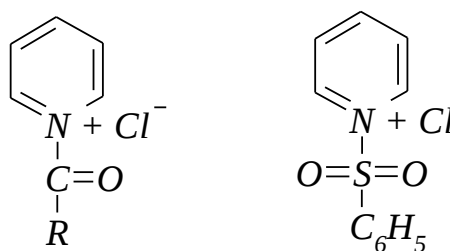


Цвітер-іон піридиній-1-сульфонат

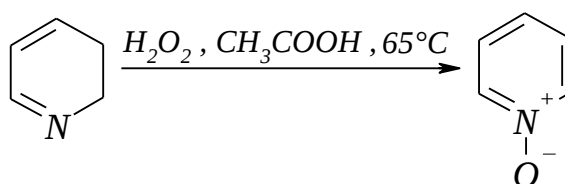
З галогеналкілами в м'яких умовах утворюються *N*-алкілпіридини, які при нагріванні перетворюються на 2- або 4-похідні піридину:



З галогенангідами карбонових і арилсульфонових кислот утворюються 1-ацил- і 1-арилсульфонілпіридинієві солі:



Піридин легко реагує з над кислотами, утворюючи *N*-оксид піридину:



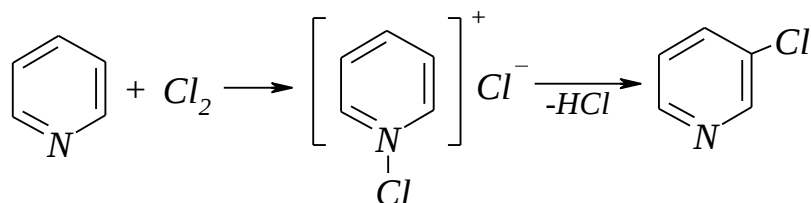
2. Електрофільне заміщення

Завдяки негативним *I*- та *M*-ефектам атома Нітрогену піридинове кільце дезактивоване щодо реакцій електрофільного заміщення. Ще більша дезактивація має місце у випадку піридинієвих солей.

Електронодефіцитність кільця більша в α - і γ -положеннях. Тому електрофільні заміщення відбувається в β -положення в жорсткіших умовах (250...350 °C).

Алкілювання і ацилювання піридинового ядра за реакцією Фріделя-Крафтса не відбувається.

Галогени за низьких температур утворюють *N*-галогеніди, які при нагріванні до 200 °С перетворюються на β-галогенпіридини:



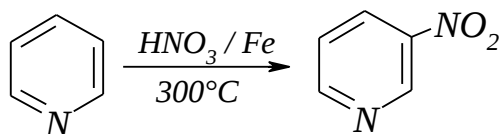
3-Хлорпіридин утворюється при 100 °С за наявності каталізатора AlCl_3 , 3-бромпіридин – при дії бром у олеумі.

Бромування без каталізатора в β-положення відбувається за температури 300...400 °С, а за температури 500 °С утворюються α-бромпіридини.

Піридин-3-сульфо кислота утворюється при дії концентрованої сульфатної кислоти за наявності меркурій(II) сульфату при температурі 220...230 °С. Підвищення температури до 360 °С приводить до γ-ізомеру.

Сульфування без каталізатора відбувається за 300 °С з низьким виходом.

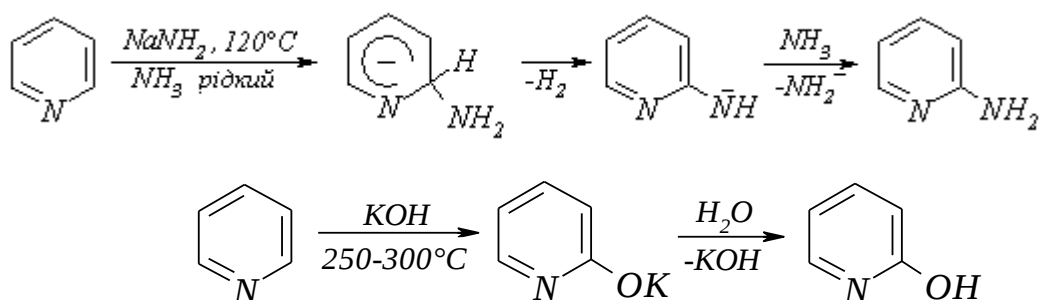
3-Нітропіридин з виходом 22 % за наявності каталізатора утворюється при дії калій нітрату в нітратній кислоті на розчин піридину в сульфатній кислоті:



3. Нуклеофільні заміщення

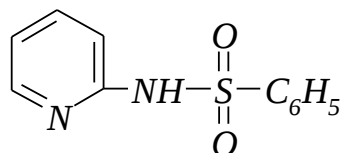
Для піридину характерні реакції нуклеофільного заміщення, які відбуваються досить легко згідно з розподілом електронної густини в

α - і γ -положення. До реакцій нуклеофільного заміщення належать амінування (Чічібабін, 1914 р.) і гідроксилювання:

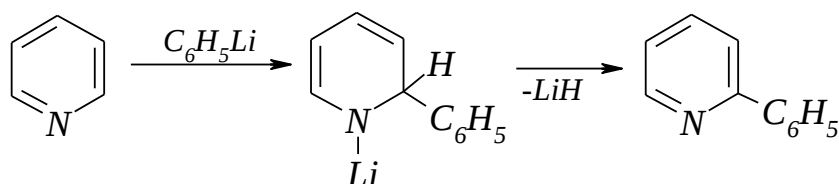


Реакція відбувається при дії пари піридину на сухий калій гідроксид за високої температури, оскільки гідроксид-іон слабший нуклеофіл, ніж амід-іон. 2- і 4-Амінопіридини-сильніші основи, ніж анілін.

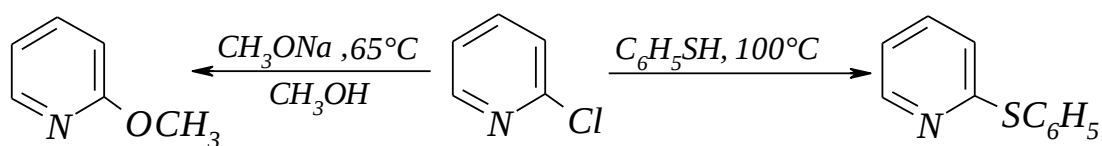
2-Амінопіридин легко хлорується, бромується, сульфується, нітрується в 5-е положення. Серед похідних 2-амінопіридину відомий препарат сульфідин



Піридин з алкіл- і ариллітієвими сполуками реагує в дві стадії: спочатку утворюються *N*-літієві солі дигідропіридинів, які перетворюються на α -похідні:



Атоми галогенів, нітро- і метоксигрупи в α - і γ -положеннях відносно легко заміщуються нуклеофілами:



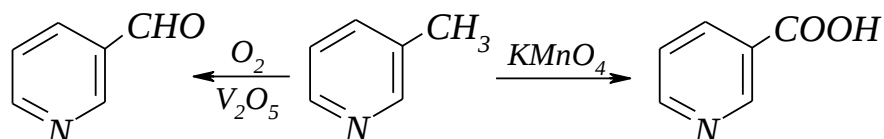
Вихід 95 %

Вихід 93 %

4. Окиснення

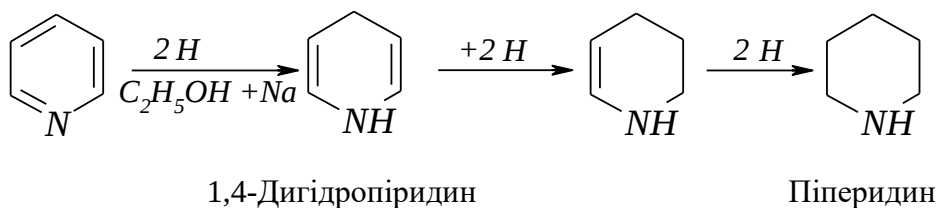
Піридин стійкий до окиснення. Гомологи піридину (піколіни, лутидини) окиснюються калій перманганатом при нагріванні до кислот легше, ніж толуол.

Кисень над ванадій(V) оксидом окиснює алкільні похідні до альдегідів:

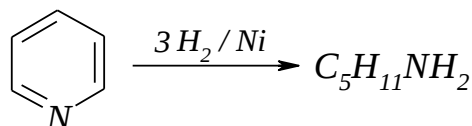


5. Відновлення

На противагу бензену, піридин приєднує атомарний Гідроген, утворюючи гідропіридин

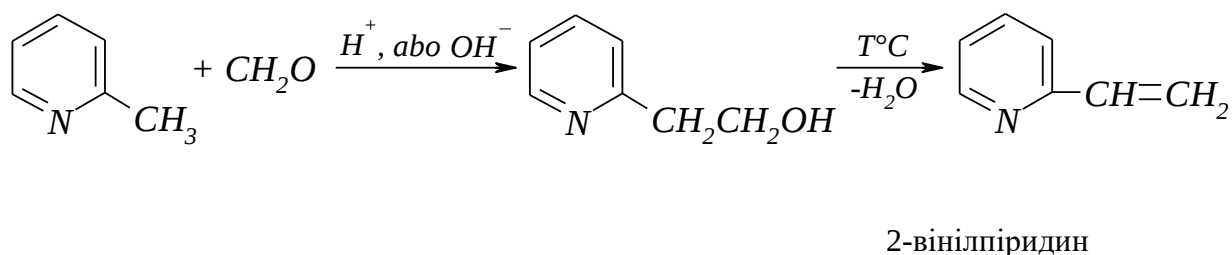


Каталітичне гідрування піридину приводить до аміламіну, тоді як з бензену (180 °C) утворюється циклогексан.



6. Реакції піколінів

Метильні групи в α - і γ -положеннях проявляють *СН*-кислотні властивості через зв'язок з електронодефіцитними атомами Карбону піридинового циклу. Внаслідок цього алкілпіридини реагують з альдегідами за альдольно-котоновим механізмом:



30.5.1.3 Найважливіші похідні

Піколіни – безбарвні водорозчинні рідини з неприємним запахом, застосовують в органічному синтезі.

2-Вінілпіридин – мономер у виробництві синтетичних каучуків і пластичних мас.

Гідроксипіридини – безбарвні водорозчинні кристали. Мають властивості слабких основ і кислот.

Деякі заміщені гідроксипіридини знайшли застосування в медицині.

Амінопіридини – безбарвні водорозчинні кристали. За основністю сильніші, від піридину. Застосовують у синтезі ліків.

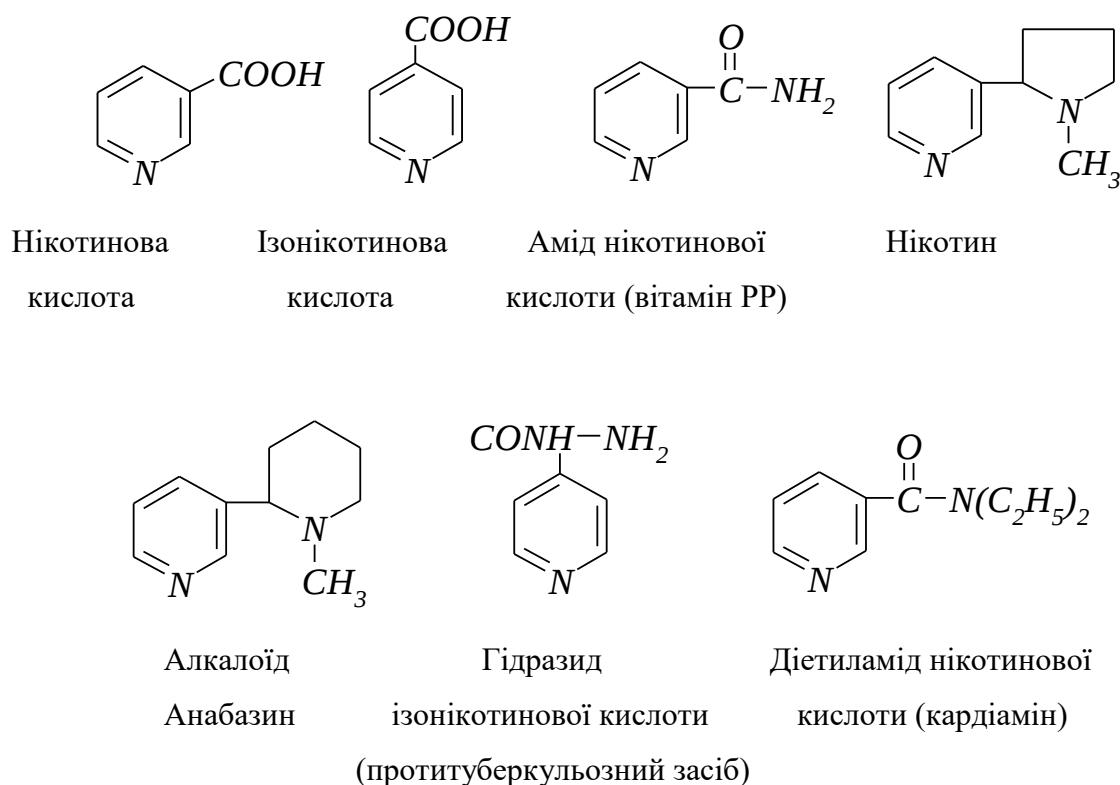
Піридинкарбонові кислоти – безбарвні розчинні у воді кристали, амфотерні, існують у вигляді внутрішньої солі.

Нікотинова кислота (3-піридинкарбонова) належить до вітамінів, її амід вітамін РР, нестача якого в організмі спричиняє захворювання шкіри (пелагру).

Нікотинову кислоту одержують окисненням нікотину, який добувають з махорки.

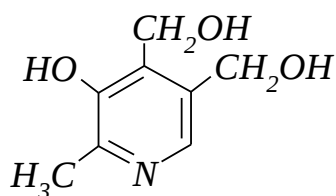
Алкалоїд нікотин – безбарвна розчинна у воді рідина з запахом махорки, температура кипіння 246 °С, дуже отруйний (летальна доза для людини 40 мг). У малих дозах збуджує центральну нервову систему, підвищує кров'яний тиск, у великих дозах викликає параліч нервової системи. Використовують як інсектицид.

Вперше у чистому вигляді виділений в 1828 р., синтезований у 1904 р., будова встановлена 1893 р.

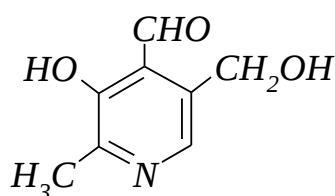


Анабазин – сильнодіючий інсектицид.

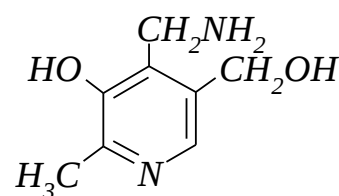
До вітамінів групи B_6 належать піридоксол (піридоксин), піридоксаль, піридоксамін (складові ферментів, що регулюють білковий обмін; при нестачі цих вітамінів у їжі затримується ріст дітей, виникають кишково-шлункові розлади, втрачається апетит).



Піридоксол



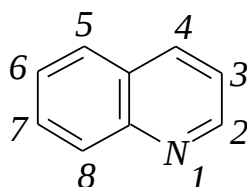
Піридоксаль



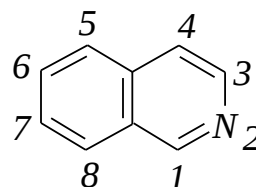
Піридоксамін

30.5.2 Конденсовані шестичленні гетероцикли

30.5.2.1 Хінолін. Ізохінолін



Хінолін



Ізохінолін

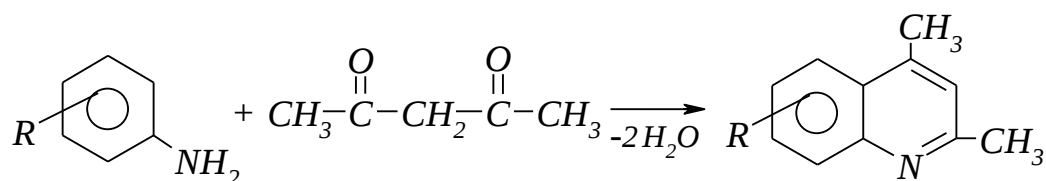
Хінолін та ізохінолін – безбарвні, слабкорозчинні у воді рідини з сильним неприємним запахом; уперше виділені з кам'яновугільної смоли (Рунге, 1834 р.). Пізніше отриманий піролізом цинхонаміну – спорідненого з хініном алкалоїду (назва походить від слова "хінін").

Хінолін та ізохінолін – азааналоги нафталіна, у них спряжена π -електронна система складається з 10-и π -електронів. Електроноакцепторний атом Нітрогену впливає, головним чином, на піридиновий цикл.

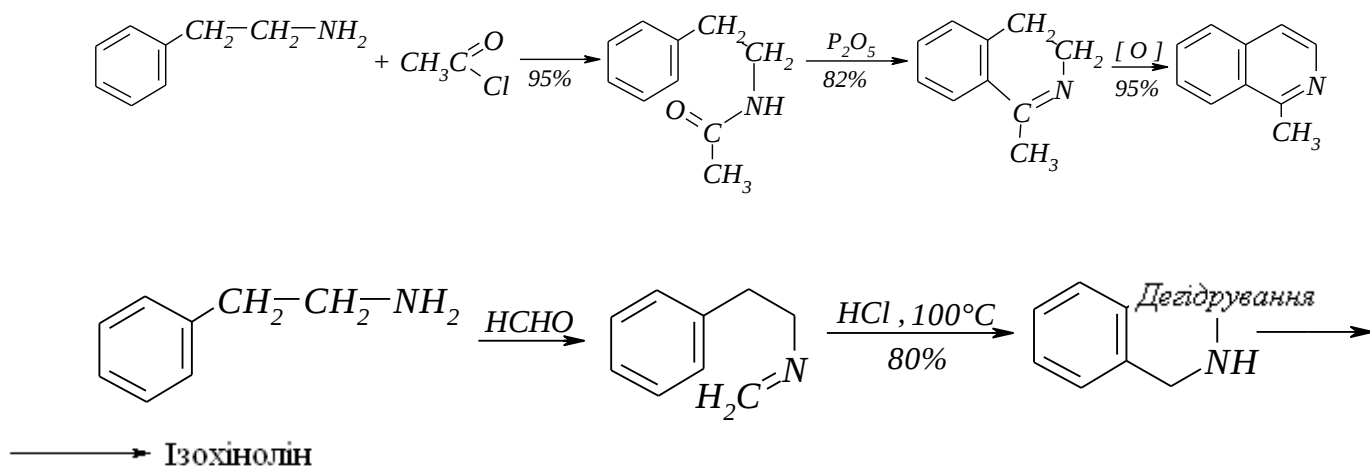
Хінолін добувають, крім виділення з кам'яновугільної смоли, за методом *Скраупа* (1880 р.) – реакцією аніліну з гліцеролом у присутності концентрованої сульфатної кислоти та слабких окисників (нітробензен, As_2O_5 , $FeCl_3$, $SnCl_4$ та інші).

Преперативне значення має конденсація α-амінобензальдегідів з охтовим

З високими виходами утворюються похідні хіноліну конденсацією з ариламинами 1,3-дикарбонільних сполук (*синтез Комба*):



Ізохінолін синтезують із 2-арилетиламіну через амід (*синтез Бішлера*–Напиральського*) або через імін (*синтез Пікте***):



Для хіноліну характерні електрофільні реакції за участю бензенового кільця, нуклеофільні реакції в піридиновому кільці і властивості третинних амінів.

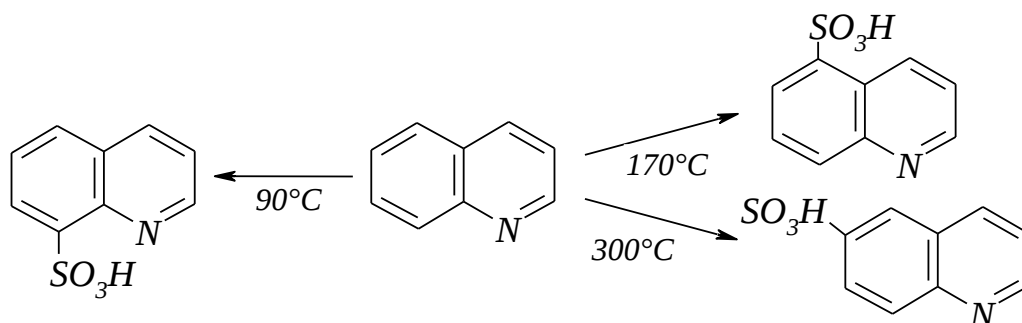
Утворює солі з мінеральними кислотами, амонієві солі з галогеналкілами. При нагріванні галогенідів 1-алкілхінолінію до 300 °С (запаяна ампула) алкільний замісник мігрує переважно в положення 2, 4, 8.

Електрофільні реагенти спочатку утворюють амонієві солі, а далі катіон хінолінію "атакується" електрофілом переважно в положеннях 5,6 і 8 бензенового кільця.

*Бішлер (1865-1957) – швейцарський хімік

**Пікте (1857-1937) – швейцарський хімік

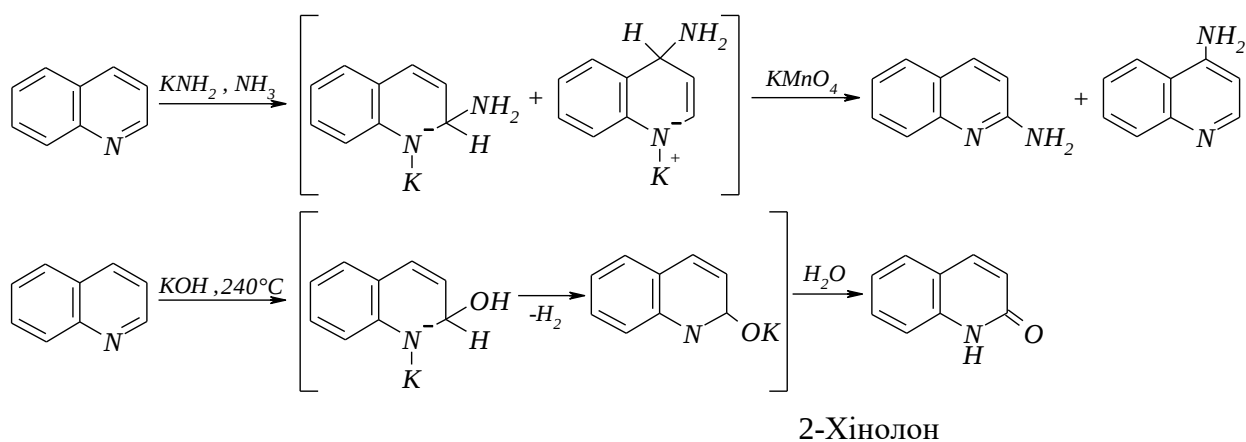
Сульфування хіноліну 30 %-ним олеумом:



Суміш нітратної і сульфатної кислот нітрує до 6,8-динітрохіноліну, а нітратна кислота в оцтовому ангідриді приводить до утворення 3-нітрохіноліну.

Бромування у сульфатній кислоті за наявності Ag_2SO_4 дає 5- і 8-бромхіноліни, а реакція хіноліну з бромом в піридині або бромування комплексом Br_2AlCl_3 приводить до 3-бромохіноліну.

Нуклеофільні заміщення з калій амідом і калій гідроксидом відбуваються в положення 2 і 4:

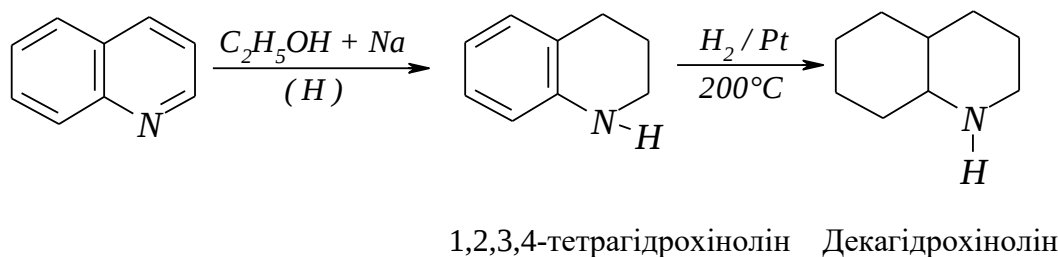


Ізохінолін за хімічними властивостями подібний до хінолін.

Сульфування ізохіноліну відбувається в положення 5, амінування калій амідом і гідроксилювання – в положення 1.

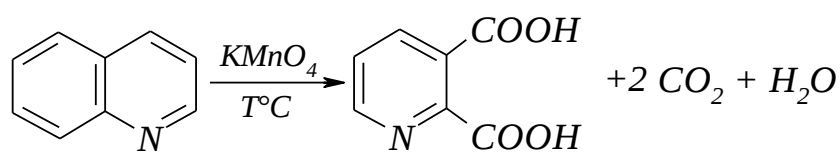
–Гідрування

Атомарний Гідроген приєднується лише до піридинового циклу.
Каталітичне гідрування повністю відновлює хінолінове ядро:



–Окиснення

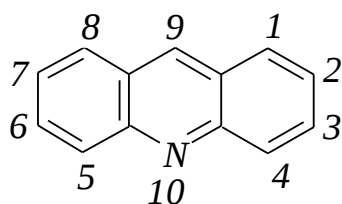
Піридинове кільце стійкіше до окиснення, ніж бензенове.



Хінолінова (2,3-піридиндикарбонова) кислота

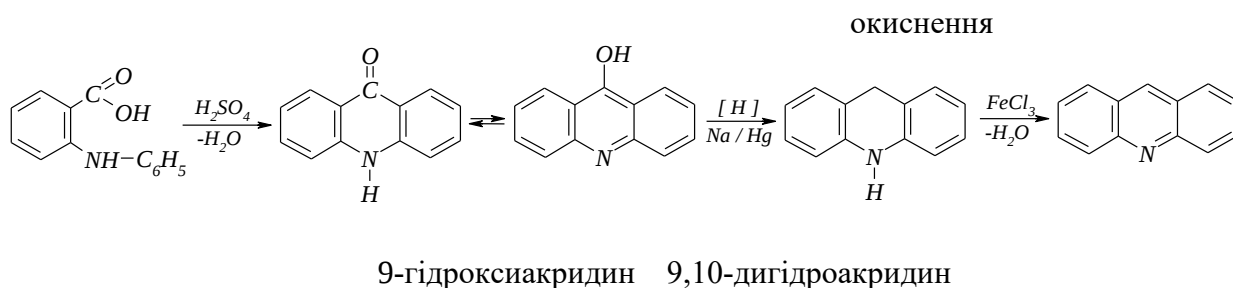
Хінолін, ізохінолін та їх похідні входять до структур природних алкалоїдів (хінін, морфін, кодеїн, героїн, цинхонін), застосовуються як ліки, барвники, аналітичні реагенти (8-гідроксихінолін), фотографічні сенсibilізатори.

30.5.2.2 Акридин



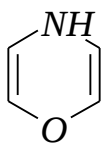
За будовою нагадує антрацен. Виділений з кам'яновугільної смоли (Гребе, Каро, 1870 р.), входить до складу природних алкалоїдів.

Похідні акридину застосовуються для виготовлення ліків і барвників. Основний метод одержання акридину – циклізація *N*-фенілантранілової кислоти:

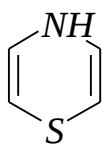


За хімічними властивостями нагадує антрацен і піридин.

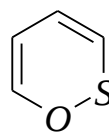
30.6 Шестичлені гетероцикли з двома гетероатомами



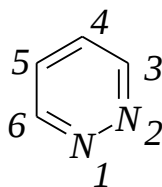
1,4-Оксазин



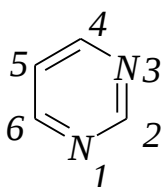
1,4-Тіазин



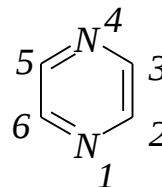
1,2-Оксатин



Піридазин
(о-діазин)



Піримідин
(м-діазин)



Піразин
(n-діазин)

Найважливіші з них діазини, що є складовими ферментів, вітамінів, ліків, гербіцидів тощо.

30.6.1 Піридазин, піримідин, піразин

За фізичним станом (піридазин – рідина), піримідин, піразин (кристали) розчинні у воді безбарвні речовини зі слабим запахом.

За будовою близькі до піридину, їх молекули стабілізовані циклічною делокалізацією π -електронів; довжини С–С-зв'язків близькі до зв'язків у піридині і бензені.

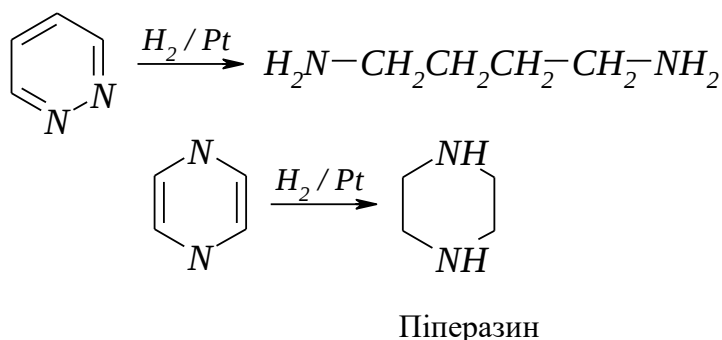
Як основи слабші, ніж піридин, $pK_{BH}^+(H_2O)$: піридазин – 2,33; піримідин – 1,3; піразин – 0,6; для порівняння піридин – 4,6.

Через наявність в ядрі двох електроноакцепторних атомів Нітрогену електрофільні реакції за атомом Нітрогену (утворення солей) відбуваються складніше, ніж в піридині, а нітрування, сульфування, галогенування в ядро практично не відбуваються.

Електрофільні реакції в ядро відбуваються лише за наявності гідроксильних чи алкоксидних замісників, що орієнтують "атаку" електрофіла в *o*- і *n*-положення щодо себе.

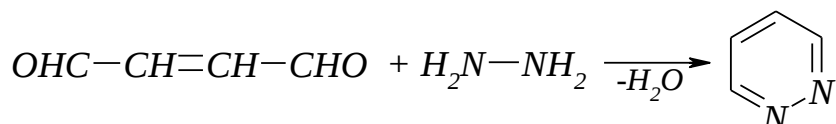
Нуклеофільні реакції відбуваються легше, ніж для піридину. Так, нуклеофільне заміщення в піримідині відбувається в електронодефіцитні парні 2, 4, 6 – положення.

Гідруються також легше, ніж піридин: піридазин з розщепленням циклу, піримідин до гексагідропіримідину, піразин до піперазину:

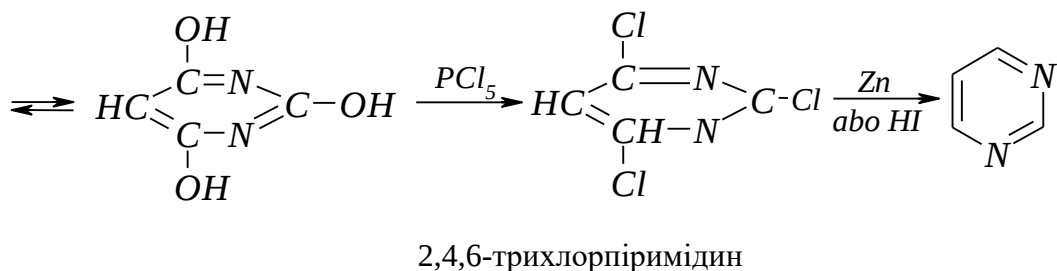
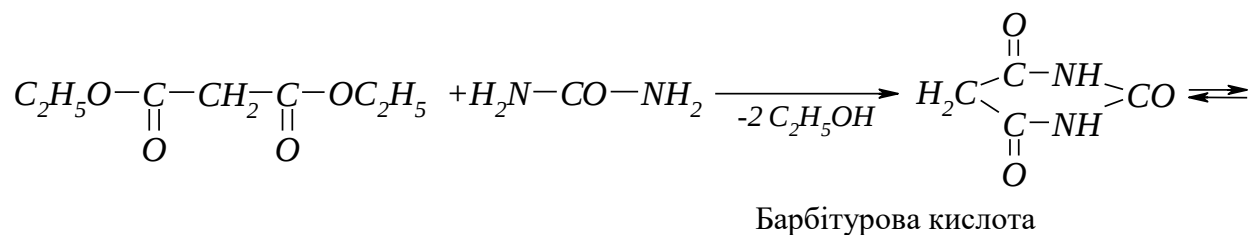


Діазини стійкі до окиснення. З пероксикислотами і H_2O_2 утворюють *N*-оксиди. Алкілпохідні окиснюються (діює KMnO_4 , CrO_3) до карбонових кислот.

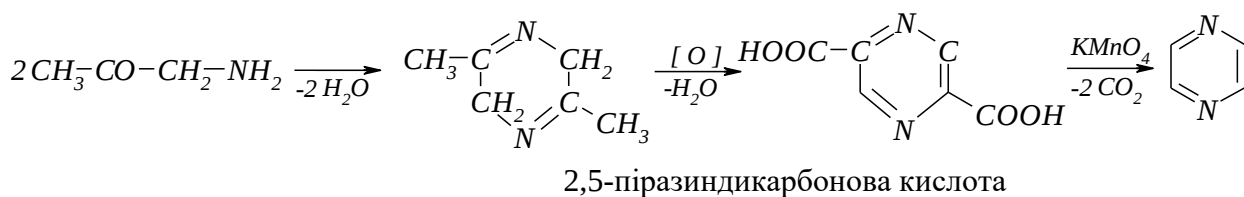
Піридазин синтезують з малеїнового діальдегіду і гідразину:



Піримідиновий цикл одержують в реакціях β -дикарбонільних сполук зі сполуками, що містять атоми Нітрогену в положеннях 1,3, наприклад, з малонового естеру і карбаміду:



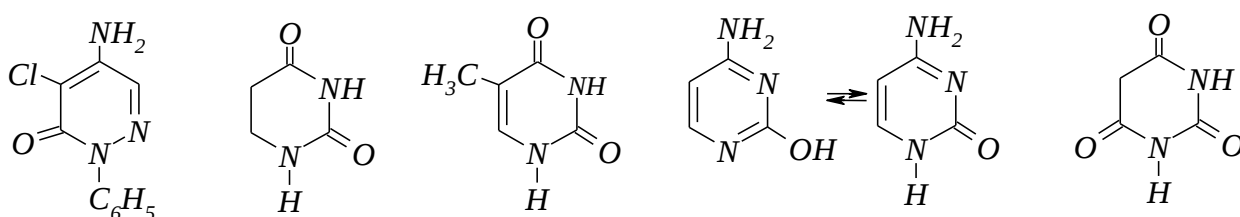
Піразин синтезують конденсацією α -амінокетонів або каталітичним дегідруванням піперазину.



Піридазин, піримідин, піразин застосовують в органічних синтезах.
 Похідне піридазину – феназон – ефективний гербіцид.

Похідні піримідину (урацил, тимін, цитозин) є в складі нуклеїнових кислот (програмують синтез білка, відповідають за передачу спадкових ознак).

Піримідинове кільце є у вітаміні B_1 (тіамін), сульфамідних препаратах (сульфазин, сульфадімеzin), барбітуратах (гексанал, люмінал – сильні снодійні речовини).



Феназон

$pK_a=9,4$

Урацил

Тимін

$pK_a=12,2$; $pK_{BH^+}=4,6$

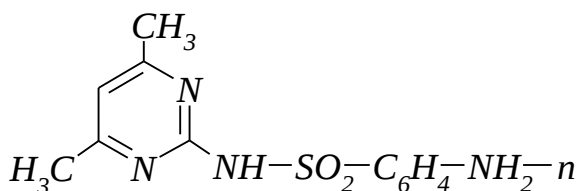
Цитозин

Слаба основа, як анілін і

дуже слаба NH-кислота.

Барбітурова кислота

$pK_a=4,05$

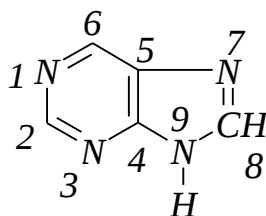


Сульфадимезин

30.7 Конденсовані гетероцикли з декількома атомами Нітрогену.

Пурин

Пурин – біциклічна конденсована сполука піримідину й імідазолу, що має спряжену 10π -електронну систему. Застосовують нумерацію, що не відповідає правилам нумерації гетероциклічних сполук.

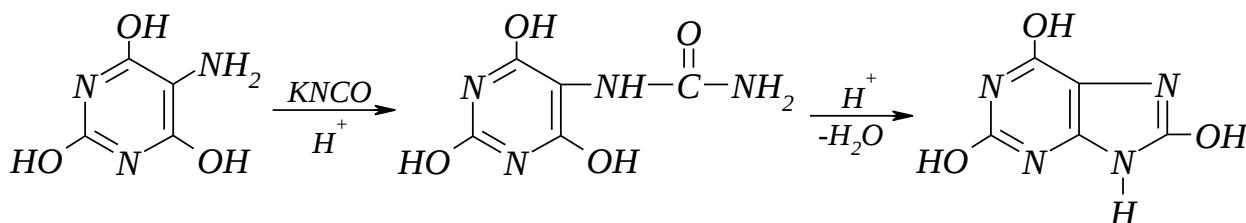


Пурин(імідазо[4,5]-піримідин)

Пурин – безбарвна розчинна у воді кристалічна речовина. Слабка *NH*-кислота ($pK_a = 8,9$) і слабка основа ($pK_{BH^+} = 2,4$); протонується за імідизольним циклом. Алкілювання дає 9-алкілпохідні.

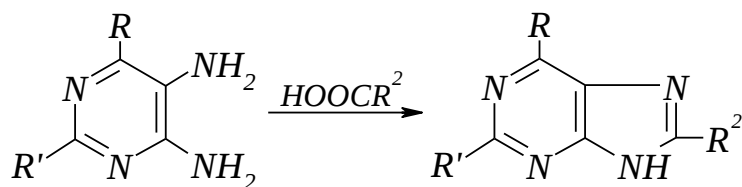
Електрофільні реакції не характерні. Вони можливі тільки для похідних, що активують сполуку і направляють електрофіл у 6-положення.

Синтезують пурин і його похідні за реакцією амінобарбітурової кислоти (5-аміно-2,4,6-триоксопіримідин) з калій ізоціанатом (Фішер, 1884 р.) або із 5,6-діамінопіримідину (Траубе, 1900 р.).



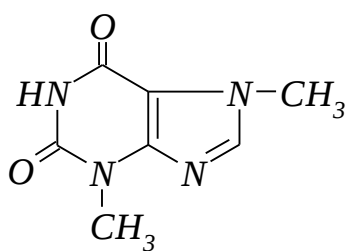
Амінобарбітурова кислота

Сечова кислота

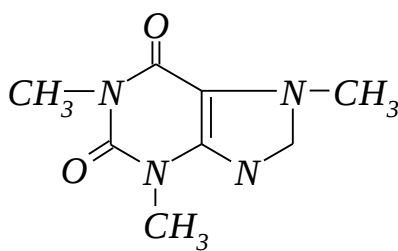


Похідні пурину відіграють важливу роль у біологічних процесах. Аденін (6-амінопурин) і гуанін (2-аміно-6-гідроксипурин) входять до складу нуклеїнових кислот, нуклеозидів, нуклеотидів.

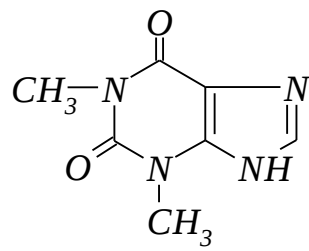
До пуринів належать алкалоїди теобромін (какао), кофеїн (чай, кава), теофілін (чай).



Теобромін



Кофеїн



Теофілін

ВИКОРИСТАНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА

1. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. М.: Медицина, 1985.
2. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии. Под ред. Тюкавкиной Н.А. М.: Медицина, 1985.
3. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія. Вінниця: Нова книга, 2004.
4. Шаповал Л.Г., Чеховський В.Д., Петюніна В.М. Навчальний посібник з органічної хімії. Харків: ХДМУ, 1994.
5. Теоретический курс по биологической и биоорганической химии (учебное пособие). Модуль 1. Биологически важные классы биоорганических соединений. Биополимеры и их структурные компоненты / Сыровая А.О., Шаповал Л.Г., Петюнина В.Н., Ткачук Н.М., Шапарева Л.П., Макаров В.А., Чеховской В.Д., Грабовецкая Е.Р., Бачинский Р.О., Наконечная С.А. Харьков, ХНМУ. 2013.
6. Грандберг И.И. Органическая химия. М.: Высшая школа. 1974.
7. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. М.: Высшая школа. 1981.
8. Перекалин В.В., Зонис С.А.. Органическая химия. М.: Просвещение. 1982.
9. Вайзман Ф.Л. Основы органической химии. Перевод с англ. С.-Пб: Химия. 1995.
10. Швехгеймер М.-Г.А., Кобраков К.И.. Органическая химия. М.: Высшая школа. 1994.
11. Грандберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. М.: Высшая школа. 1978.

ДОДАТКИ

ТАБЛИЦЯ РОЗЧИННОСТІ КИСЛОТ, ОСНОВ І СОЛЕЙ У ВОДІ

Таблиця розчинності кислот, основ та солей у воді																							
Іони	H ⁺	Li ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Cu ²⁺	Cu ⁺	Hg ²⁺	Hg ⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Bi ³⁺	Sn ²⁺	Sr ²⁺
ОН ⁻		Р	Р	Р	Р	-	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
F ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	М	Н	-	Н	Н	М	М	Н	Р	Р	Н	Р	М
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	-	Р	Р	Р	Р	-	М	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	-	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Р
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	М	Н	-	Н	Н	Н	-	М	-	-	-	Н	Н	Р
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	-	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Н	М	-	Н	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	-	Н
SiO ₃ ²⁻	Н	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	-	Н	Н	-	-	-	-	Н	Н	-	-	-	Н	-	Н
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н
CrO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Р	Н	Н	Н	-	-	-	Н	-	-	-	-	Н	-	М
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р – розчинні; М – малорозчинні; Н – нерозчинні; «-» – розкладаються водою або не існують.

Р – розчинні; М – малорозчинні; Н – нерозчинні; «-» – розкладаються водою або не існують.

Додаток В

ВІДНОСНА ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ s- ТА p- ЕЛЕМЕНТІВ

H 2,1						
Li 2,1	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,2	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9					

ДОВЖИНА, ЕНЕРГІЯ І ДИПОЛЬНИЙ МОМЕНТ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

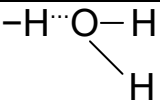
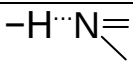
Таблиця Г.1 – Довжина зв'язку С–С у перших представників гомологічних
рядів алканів, алкенів та алкінів

Формула	Гібридизація	Довжина зв'язку, нм
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	sp^3	0,154
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	sp^2	0,134
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	sp	0,120
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	sp^3-sp^2	0,151
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	sp^3-sp	0,146

Таблиця Г.2 – Довжина зв'язку С–Н в органічних молекулах

Формула	Гібридизація	Довжина зв'язку, нм
CH_4	sp^3	0,109
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_3$	sp^2	0,108
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	sp	0,106

Таблиця Г.3 – Енергія хімічних зв'язків

Зв'язок	Енергія, кДж/моль	Зв'язок	Енергія, кДж/моль
C-H	414	O-H	460
C-C	339	N-H	389
C=C	611	N-N	163
C≡C	833	C-Cl	326
C-O	360		~ 21
C=O	749		~ 8
C-N	305		

Таблиця Г.4 – Значення дипольних моментів деяких хімічних зв'язків

Зв'язок	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	μ , D	Зв'язок	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	μ , D
C-H	1,36	0,4	C=O	10,88	3,2
C-C	0,0	0,0	C-Cl	7,82	2,3
C-N	4,08	1,2	N-H	4,42	1,3
C≡N	13,6	4,0	O-H	5,10	1,5
C-O	5,44	1,6			

Електронне мережне навчальне видання

Василькевич Олександр Іванович, канд. хім. наук, доц.

Кофанова Олена Вікторівна, канд. хім. наук, д-р пед. наук, проф.

Кофанов Олексій Євгенович, канд. тех. наук, канд. екон. наук, ст. викл.

ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА. ХІМІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ЧАСТИНА 3. ВУГЛЕВОДИ, АРОМАТИЧНІ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

Хімія навколишнього середовища. Хімія органічних сполук : у 3-х частинах. Частина 3. Вуглеводи, ароматичні та гетероциклічні сполуки [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 101«Екологія» / О. І. Василькевич, О. В. Кофанова, О. Є. Кофанов; КПІ ім. Ігоря Сікорського. Електронні текстові дані (1 файл: 2,80 Мбайт). Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 214 с.

© О. І. Василькевич, О. В. Кофанова, О. Є. Кофанов, 2021

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021