

Тема 10 ОСНОВНІ КЛАСИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

1. Найважливіші класи органічних сполук
2. Галогеновуглеводні
3. Спирти і феноли
4. Карбонільні сполуки
5. Карбонові кислоти
 - 5.1 Заміщені карбонові кислоти
 - 5.2 Функціональні похідні карбонових кислот
 - 5.3 Генетичний зв'язок між карбовими кислотами та їх функціональними похідними
6. Нітрогенвісні сполуки

10.1 НАЙВАЖЛИВІШІ КЛАСИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Кожна органічна речовина, молекули якої містять не тільки атоми С і Н, а й функціональні групи, належить до певного класу сполук. Родовою ознакою кожного класу органічних сполук є природа функціональної групи (табл. 10.1). Наприклад, етиловий спирт і етиленгліколь завдяки наявності гідроксильних груп ОН належать до *класу спиртів*:



А якщо з такими ж самими вуглеводневими ланцюгами зв'язані не гідроксильні (ОН), а аміногрупи NH₂, то сполуки вже представляють *клас аміносполук*:



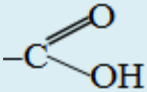
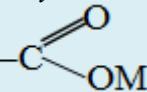
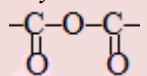
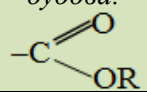
Слід зазначити, що будь-який клас органічних сполук має ще внутрішні більш детальні класифікації, до яких ми повернемося пізніше. А поки що з розглянутих прикладів випливає, що клас спиртів за кількістю функціональних груп поділяється на *одноатомні спирти* (до них належить *монофункціональна* сполука етанол з однією гідроксильною групою ОН) і *багатоатомні спирти* (*поліфункціональна* сполука етиленгліколь, що має дві такі групи). Аналогічно і клас аміносполук охоплює *монофункціональний аміноетан* і *поліфункціональний діаміноетан*.

Постає питання: до якого класу органічних сполук можна віднести *гетерофункціональну* сполуку коламін, яка містить одразу і гідроксильну ОН, і аміногрупу NH₂:



Затверджений правилами ІУРАС перелік функціональних груп подається у порядку зменшення їх старшинства (табл. 10.1). Це означає, що віднесення гетерофункціональної сполуки, до складу якої входить декілька різних функціональних груп, до певного класу визначається тією групою, яка розміщується в переліку раніше інших. Тому коламін, в якому старшою є гідроксильна група ОН, належить до *класу спиртів*, а з урахуванням внутрішньородової класифікації – до *заміщених спиртів*.

Таблиця 10.1 – Функціональні групи (у порядку зменшення старшинства)

Функціональна група	Назва групи	Префікс (якщо група поступається старшістю)	Суфікс (якщо група є старшою)	Клас сполук, Загальна формула
$-(C)OOH^*$ <i>будова:</i> 	Карбоксильна	–	-ова кислота, -карбонова кислота	Моно- і дикарбонові кислоти $R-COOH$, $HOOC-R-COOH$
$-COOH$		Карбокси-	–	Полікарбонові кислоти $R(COOH)_n$
$-SO_3H$	Сульфогрупа	–	-сульфонова кислота	Сульфові кислоти, сульфо кислоти. $R-SO_3H$
		Сульфо-	–	Сульфопохідні інших класів органічних сполук
$-(C)OOM^*$ <i>будова:</i> 	Карбоксильна	–	-оат катіона M^+	Солі карбонових кислот $R-COOMe$, $R-COONH_4$
$-COOM$		Металкарбокси- (або амоній-карбокси-)	-карбоксилат катіона M^+	Карбоксилатні похідні
$-(C)O-O-O(C)-^*$ <i>будова:</i> 	Ангідридна	–	-овий ангідрид	Ангідриди кислот $R_1-C(=O)-O-C(=O)-R_2$
$-(C)OOR^*$ <i>будова:</i> 	Естерна	–	-оат**	Естери $R-C(=O)OR$
$-(C)OHal^*$ <i>будова:</i>	Галоген-ангідридна	–	-оїлгалогенід	Галогенангідриди $R-C(=O)Hal$

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \\ \text{Hal} \end{array}$				
$-(\text{C})\text{ONH}_2^*$ будова: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Амідна (карбамідна)	–	-оїламід	Аміди кислот $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array}$
$-(\text{C})\equiv\text{N}^*$	Ціаногрупа	–	-нітрил	Нітрили $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$
$-(\text{C})\text{H}=\text{O}^*$ будова: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Карбонільна (альдегідна)	–	-аль	Альдегіди $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$
$-\text{CH}=\text{O}$ будова: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \\ \text{H} \end{array}$		Оксо-	–	Оксопохідні інших класів органічних сполук
$-\text{CH}=\text{O}$ будова: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \\ \text{H} \end{array}$		Форміл-	-карбальдегід	
$>(\text{C})=\text{O}^*$ будова: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Карбонільна (кетонова)	–	-он	Кетони $\text{R}_1-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_2 \end{array}$
$>\text{C}=\text{O}$		Оксо-	–	Оксопохідні інших класів органічних сполук
$-\text{OH}$	Гідроксильна	–	-ол,	Спирти $\text{R}-\text{OH}$
		Гідрокси-	–	Гідроксипохідні інших класів орг. сполук
				-фенол
		Гідрокси-***	–	Гідроксипохідні ароматичних сполук
$-\text{SH}$	Тіольна	Меркапто-	-тіол	Тіоспирти (меркаптани) $\text{R}-\text{SH}$
$-\text{NH}_2$	Аміногрупа	Аміно-	-амін	Аміносполуки $\text{R}-\text{NH}_2, \text{R}_2\text{NH}, \text{R}_3\text{N}$
$-\text{NO}_2$	Нітрогрупа	Нітро-	Суфікси не передбачені	Нітросполуки $\text{R}-\text{NO}_2$
$-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$	Алкоксильна	Алкокси-		Етери $\text{R}-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$
$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$ (–Hal)	Галогени	Фтор-, хлор-, бром-, йод-		Галогенопохідні $\text{R}-\text{Hal}$

*Атом карбону в дужках входить до складу головного ланцюгу, саме з нього розпочинається нумерація.

**Перед коренем дається назва радикалу R.

*** Якщо гідроксильна група безпосередньо сполучена з ароматичним кільцем, така сполука належить до класу фенолів, у всіх інших випадках – до класу спиртів.

Виходячи з розглянутих прикладів можна зробити загальний висновок: Для моно- і поліфункціональних сполук, що містять відповідно одну або більше однакових функціональних груп, належність до конкретного класу встановлюється за природою самої групи, а для гетерофункціональних сполук, до складу яких входять декілька різних функціональних груп, – за природою характеристичної групи.

Характеристична група – це старша функціональна група, яка визначає належність гетерофункціональної сполуки до певного класу і відображається у назві речовини.

Зрозуміло, що в моно- чи поліфункціональних сполуках функціональна група одночасно буде і характеристичною.

Характеристична група завжди безпосередньо зв'язана з родопочатковою структурою або навіть входить до її складу. Наприклад, амінокислота гліцин, яка одночасно містить дві функціональні групи – карбоксильну COOH і аміно NH₂:



Родопочатковою структурою для гліцину є оцтова кислота CH₃-COOH, з нею безпосередньо сполучена одна функціональна група (NH₂), а інша (COOH) – входить до її складу. Оскільки старшою є саме карбоксильна група (табл. 10.1), гліцин належить до класу заміщених карбонових кислот.

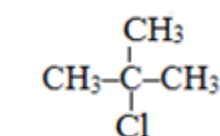
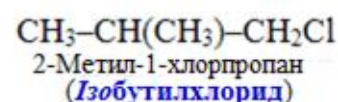
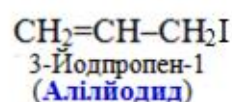
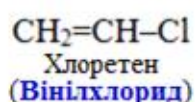
Наявність функціональної групи відображається у назві сполуки за допомогою префіксів чи суфіксів. Деякі групи позначаються тільки префіксами (галогени, нітро, алкокси), але для більшості передбачені як префікси, так і суфікси.

В гетерофункціональних сполуках лише одна група – старша – позначається суфіксом, а всі інші виносяться на початок назви у вигляді префіксів і перелічуються в алфавітному порядку.

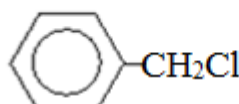
10.2 ГАЛОГЕНОВУГЛЕВОДНІ

Галогеновуглеводні – це функціональні похідні вуглеводнів, в яких один чи декілька атомів гідрогену заміщені атомами галогену.

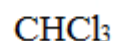
Номенклатура і класифікація. Згідно з замісничковою номенклатурою IUPAC назви галогенопохідних складаються в такій послідовності: спочатку через кому вказують локанти (номери атомів карбону, з якими сполучені атоми галогену), далі через дефіс – назви галогенів в алфавітному порядку, а потім – родопочаткового вуглеводню. Нумерацію атомів карбону в ланцюгу починають з того боку, до якого ближче знаходиться галоген. Але якщо сполука містить одночасно кратний зв'язок і галоген на однаковій відстані від країв ланцюгу, то нумерувати слід так, щоб найменший номер одержав атом карбону при кратному зв'язку (подвійному чи потрійному), а не атом C, сполучений з Hal. Крім того, широко застосовують радикально-функціональні чи тривіальні назви, наприклад (у дужках):



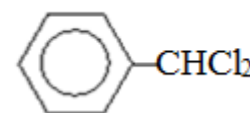
2-Метил-2-хлорпропан
(Трет-бутилхлорид)



Фенілхлорметан
(Бензилхлорид)



Трихлорметан
(Хлороформ)



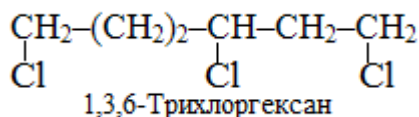
Фенілдихлорметан
(Бензиліденлорид)

Для галогеноуглеводнів існує декілька класифікацій.

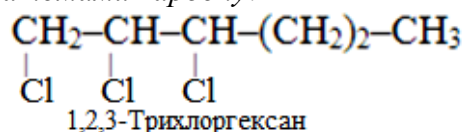
1. За природою галогену розглядають фторо-, хлоро-, бромо-, йодопохідні та змішані галогеноуглеводні.

2. За кількістю атомів галогену бувають моно-, ди-, три-, тетра- і полізаміщені галогенопохідні. При цьому галогеноводні, що містять два чи більше атомів галогену в молекулі бувають такими:

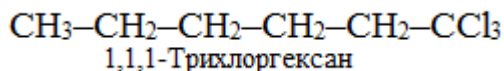
- **ізольовані галогенопохідні**, в молекулах яких атоми С, які сполучені з атомами Hal, розділені однією чи декількома метиленовими групами ($-\text{CH}_2-$), наприклад:



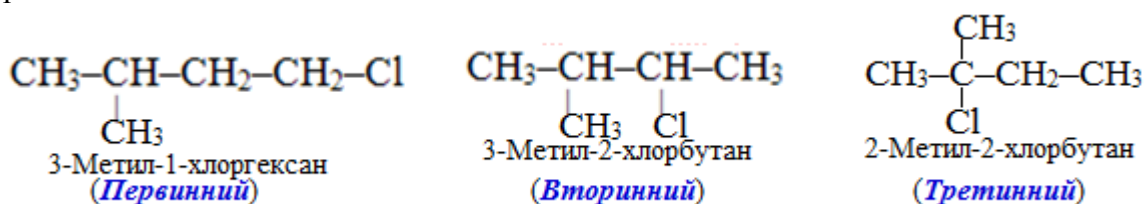
- **віцінальні галогенопохідні**, в яких атоми галогенів сполучені з двома чи більше зв'язаними між собою атомами карбону:



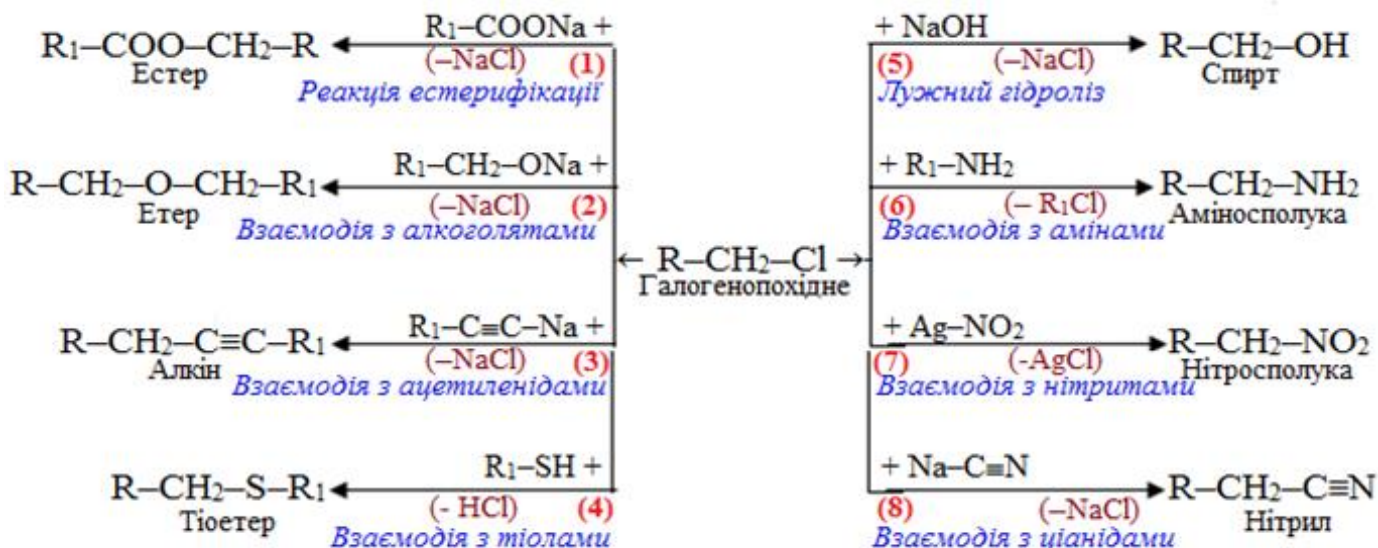
- **гемінальні галогенопохідні**, в яких декілька атомів галогену (чи різних галогенів) сполучені тільки з одним атомом карбону:



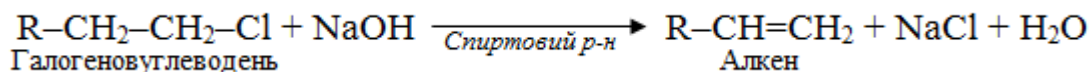
3. Залежно від кількості зв'язків С-С біля атома карбону, з яким сполучений атом галогену, галогеноводні поділяються на: *первинні*, *вторинні* і *третинні*, яких атом галогену сполучений відповідно з первинним, вторинним чи третинним атомом карбону, наприклад:



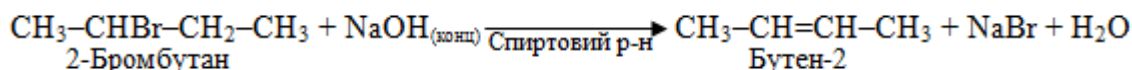
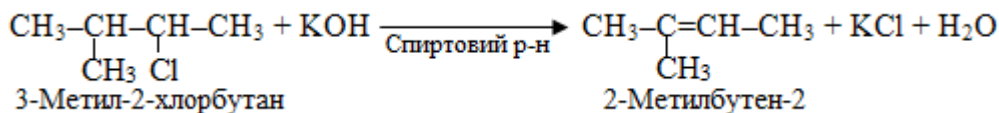
Хімічні властивості галогеноуглеводнів зумовлюються як функціональною групою (Hal), так і будовою вуглеводної частини. Зрозуміло, що кожний галогеноуглеводень залежно від структури карбонового ланцюгу має певні хімічні особливості, притаманні відповідному ряду вуглеводнів (аліфатичні чи ароматичні, насичені чи ненасичені). Проте тут ми зосередимося на стислому огляді властивостей, пов'язаних з функціональною групою. Найбільш характерними для галогенопохідних є *реакції заміщення* і *елімінування* – відщеплення атомів Hal. Найважливіші реакції заміщення, при яких відбувається перетворення галогенопохідних в сполуки багатьох класів, подані на схемі:



Процеси елімінування галогенопохідних – це **реакції дегідрогалогенування** (тобто відщеплення атомів Hal і H), які, по-перше, характерні тільки для окремих типів галогеновуглеводнів, а по-друге, можуть проходити різними шляхами залежно від багатьох чинників. На практиці частіше мають справу з реакцією відщеплення, перебіг якої відображається такою загальною схемою:



Слід згадати, що дегідрогалогенування моногалогенопохідних проводиться при дії на галогенопохідні *спиртовим розчином* лугу (див. лекцію 9.3.1). У випадку несиметричних галогеновуглеводнів відщеплення атомів H і Hal від двох сусідніх атомів карбону відбувається згідно з **правилом Зайцева**, наприклад:

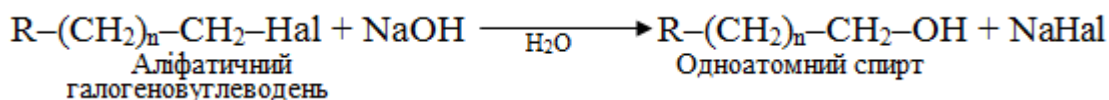


Як впливає з порівняння будови, галогеновуглеводні – це дуже неоднорідний клас органічних сполук, тому відношення різних представників цього класу до одного і того ж реагенту може виявлятися у зовсім несхожих перебігах реакцій. На хімічну активність галогенопохідних впливає багато чинників: природа галогену (F, Cl, Br чи I); розміщення атома Hal в карбоновому ланцюгу (первинний, вторинний чи третинний); кількість атомів Hal та їх взаємне розташування (ізольовані, віцінальні, гемінальні); склад реагенту, яким діють на вихідний галогеновуглеводень; умови проведення реакції (температура, середовище, розчинник).

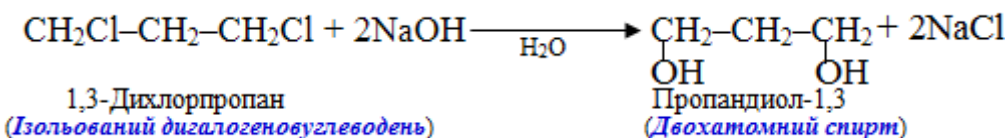
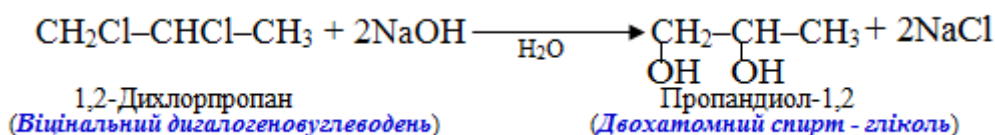
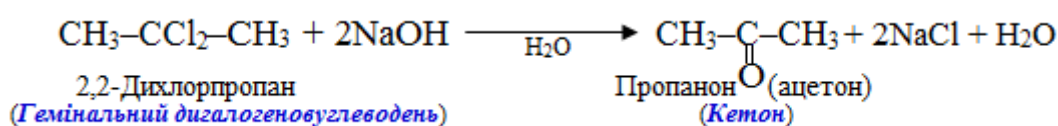
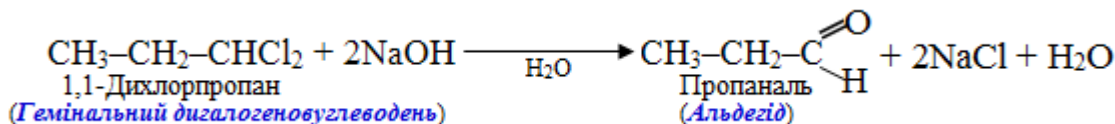
Розбіжність окремих типів галогеновуглеводнів у хімічних властивостях вимагає навести ще одну класифікацію. З точки зору хімічної активності, зумовленою типом гібридизації атома карбону, зв'язаного з галогеном (C–Hal), та будовою ланцюгу галогенопохідні умовно поділяють на певні групи:

1. Аліфатичні галогеновуглеводні складу $R-(CH_2)_n-CH_2-Hal$, в яких атом галогену безпосередньо сполучений із sp^3 -гібридизованим атомом C, а основний ланцюг може бути насиченим чи ненасиченим. Однак якщо молекула містить кратний зв'язок, то в галогенопохідному цієї групи він повинний розділятися з атомом Hal двома чи більше метиленовими групами $(-CH_2-)_n$, де $n \geq 2$.

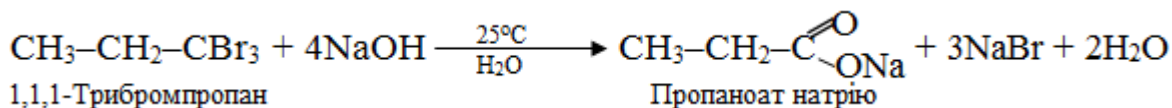
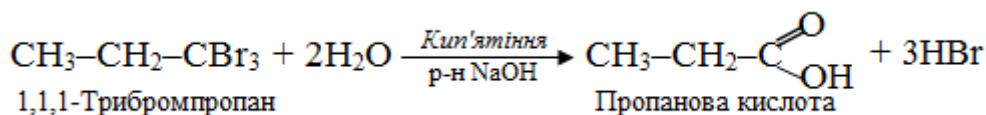
Для ілюстрації хімічних властивостей аліфатичних галогенопохідних розглянемо **реакції лужного гідролізу** (взаємодія з водним розчином лугу), які мають дуже важливе значення в органічному синтезі і залежно від будови аліфатичного галогеноуглеводню дають можливість одержувати сполуки різних класів. Монозаміщені галогенопохідні приводять до утворення одноатомних спиртів, що містять тільки одну групу OH:



Цікаво поведуть себе в реакціях лужного гідролізу полігалогенопохідні з двома чи більше атомами галогену. Так, склад продуктів лужного гідролізу **дигалогеноуглеводнів** залежить від взаємного розташування атомів Hal: **гемінальні** дигалогенопохідні дають карбонільні сполуки (альдегіди чи кетони), а **віцінальні** та **ізолювані** – двоухатомні спирти:

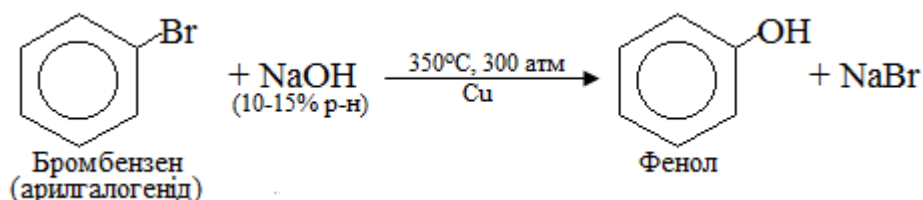


Гемінальні **тригалогеноуглеводні** при гідролізі можуть перетворюватися на відповідні карбонові кислоти чи їх солі:

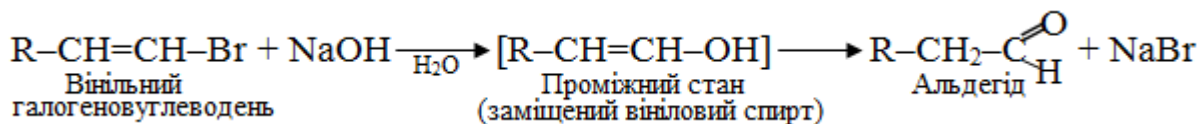


2. **Ароматичні галогеноуглеводні** (Ar-Hal, наприклад C₆H₅-Cl) і **вінільні галогеноуглеводні** (CH₂=CH-Hal або R-CH=CH-Hal), в яких атом галогену сполучений з sp²-гібридизованим атомом карбону, що входить до складу бензенового кільця в ароматичних галогеноуглеводнях чи аліфатичного ланцюгу в вінільних галогеноуглеводнях. Незважаючи на велику відмінність в будові молекул, вони об'єднані в одну групу, оскільки характеризуються подібною реакційною здатністю і *за звичайних умов не вступають в реакції заміщення та елімінування*, які легко протікають із галогенопохідними інших груп.

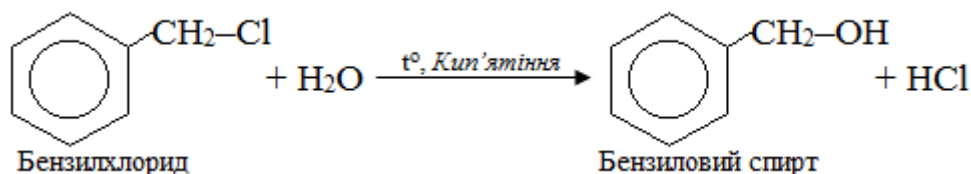
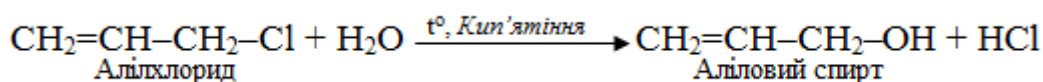
Арилгалогеніди навіть при тривалому кип'ятінні з водним розчином лугу не гідролізуються, однак за жорстких умов (підвищені температура, тиск і обов'язково – каталізатор) дають феноли:



Вінільні галогенопохідні важко піддаються лужному гідролізу, внаслідок якого на початковому етапі утворюються похідні вінілового спирту, які надзвичайно швидко ізомеризуються у відповідні альдегіди:



3. **Алільні галогеноуглеводні** ($\text{R-CH=CH-CH}_2\text{-Hal}$) і **бензильні галогеноуглеводні** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-Hal}$), в яких атом Hal через одну метиленову групу ($-\text{CH}_2-$) сполучений з алільним (R-CH=CH-) чи фенільним (C_6H_5-) радикалом. Ці галогеноуглеводні розглядаються разом завдяки однаковій хімічній поведінці галогену в багатьох хімічних реакціях, незважаючи на відмінності будови вуглеводневих складових. В хімічному відношенні алільні та бензильні галогеноуглеводні надзвичайно легко вступають в реакції заміщення. Так, вони можуть гідролізуватися навіть у відсутності лугу – просто при кип'ятінні з водою, наприклад:



10.3 СПИРТИ І ФЕНОЛИ

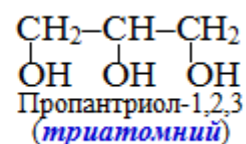
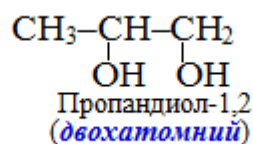
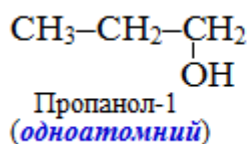
Спирти – це похідні аліфатичних і аліциклічних вуглеводнів, в яких один чи декілька атомів водню заміщені гідроксильними групами.

Особливо важливе значення серед спиртів мають **алканоли** – похідні алканів, аліфатичні насичені одноатомні спирти, що утворюють гомологічний ряд загального складу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

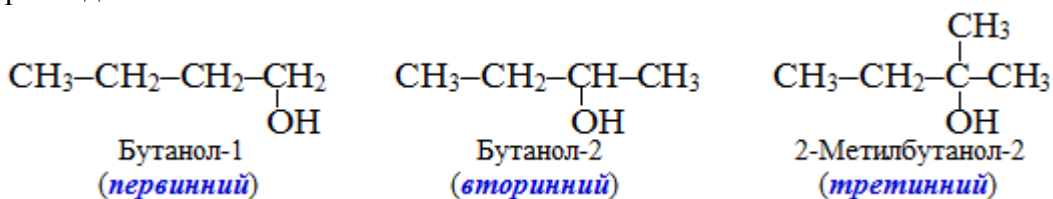
Сполуки, в яких гідроксил безпосередньо сполучений з бензеновим кільцем, належать до класу **фенолів**, а сполуки, в яких гідроксильна група сполучена безпосередньо з sp^2 -гібридизованим атомом карбону при подвійному зв'язку, називаються **еноли**, хоча для них більш поширеною є назва **вінілові спирти**.

Класифікація і номенклатура спиртів. Спирти поділяють на окремі типи залежно від характерних ознак і структурних особливостей.

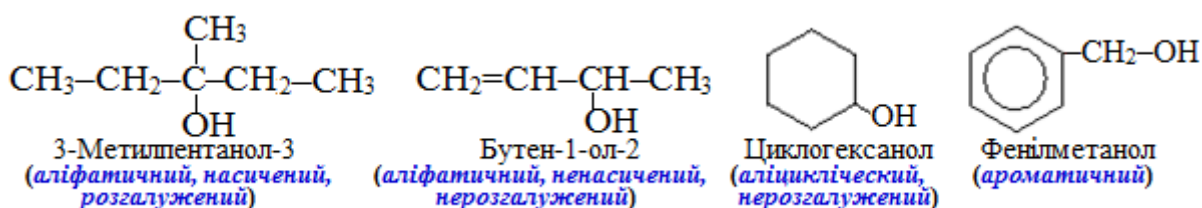
1. За кількістю гідроксильних груп спирти бувають: **одноатомними**, що містять одну гідроксильну групу, і **багатоатомними**, в яких гідроксильних груп може бути дві та більше, наприклад:



2. Залежно від природи атома карбону, з яким сполучена гідроксильна група, розглядають такі спирти: *первинні*, якщо гідроксил зв'язаний з первинним атомом карбону, *вторинні* та *третинні*, в яких група –ОН сполучена відповідно з вторинним і третинним атомом карбону, наприклад:



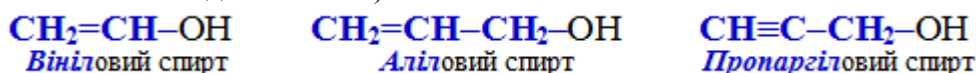
3. За будовою карбонового ланцюгу спирти поділяються на групи: *аліфатичні*, які можуть мати нормальну чи розгалужену будову, бути насиченими чи ненасиченими; *аліциклічні*, в яких гідроксильна група зв'язана безпосередньо з циклом; *ароматичні*, в яких гідроксил відділений від бензенового кільця однією чи двома метиленовими групами (–CH₂–), наприклад:



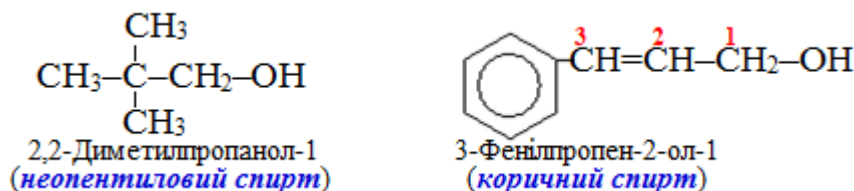
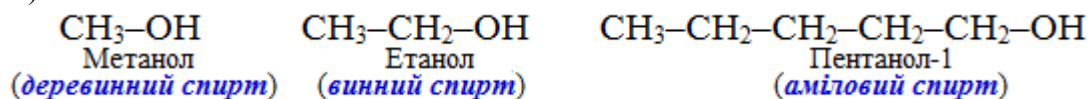
Згідно із *замісничовою номенклатурою IUPAC* назви спиртів складають із назви родопчаткового вуглеводню з додаванням суфікса *-ол*, після якого через дефіс вказується номер атома карбону, зв'язаного з групою –ОН. Нумерацію починають з того краю карбонового ланцюгу, до якого ближче знаходиться гідроксильна група, наприклад:



За *радикально-функціональною номенклатурою IUPAC* назви спиртів утворюють від назви відповідного радикалу, сполученого з гідроксильною групою, з додаванням слова *спирт*, як це показано на прикладі ненасичених спиртів (структура відповідного радикала і його назва виділені синім):

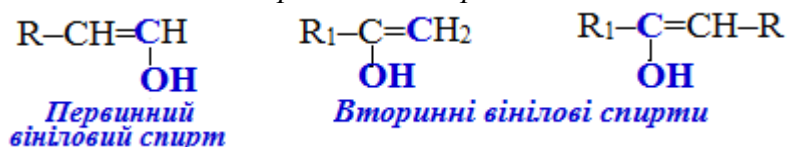


Для деяких спиртів частіше застосовують *тривіальну номенклатуру* (наведена в дужках):

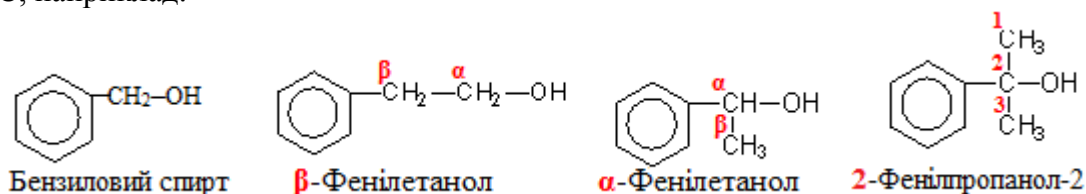


Ненасичені одноатомні спирти містять у ланцюгу одночасно і гідроксильну групу, і кратний зв'язок – один чи декілька. Найважливішими з них є спирти етиленового (C_nH_{2n-1}OH) і ацетиленового рядів (C_nH_{2n-3}OH). Окреме місце займають **еноли**, або **вінілові спирти**, в яких sp²-гібридизований атом С при подвійному зв'язку сполучений із

гідроксильною групою. Родопочатківцем гомологічного ряду енолів є *вініловий спирт* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$. Еноли поділяють на *первинні* та *вторинні*:



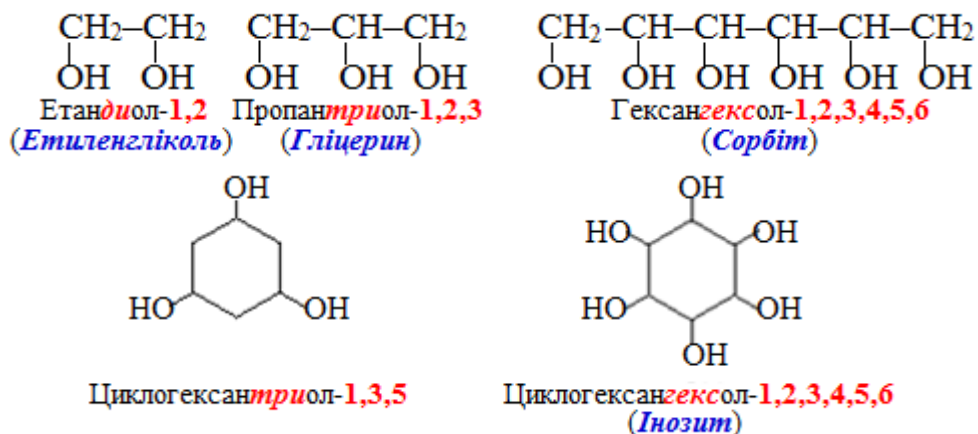
Ароматичні спирти, або **ареноли** – це похідні аліфатичних спиртів, в яких атом гідрогену в α - чи β -положенні заміщений на бензенове кільце. Першим членом гомологічного ряду є бензиловий спирт ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$). Назви ароматичних спиртів утворюються згідно із замісничовою чи радикально-функціональною номенклатурою IUPAC, наприклад:



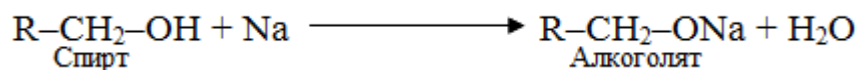
Як впливає із наведених прикладів, ароматичні спирти бувають *первинними* (бензиловий спирт, метилбензиловий і β -фенілетанол), *вторинними* (α -фенілетанол) і *третинними* (2-фенілпропанол-2).

Багатоатомні спирти містять декілька гідроксильних груп. Залежно від кількості гідроксилів багатоатомні спирти бувають ди-, три- і поліатомними, а за будовою карбонового скелету – аліфатичними і карбоциклічними.

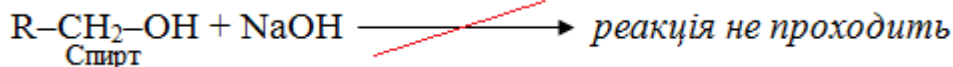
Номенклатура спиртів. Згідно із замісничовою номенклатурою IUPAC назви багатоатомних спиртів утворюються шляхом додавання до назви відповідного вуглеводню закінчення *-ол*, перед яким записують скорочений грецький числівник (*ди-*, *три-*, *тетр-*, *пент-*, *гекс-*), що вказує на кількість гідроксильних груп, а після нього через дефіс – номери атомів карбону, сполучених з групами OH. Більшість багатоатомних спиртів з чотирма і більше гідроксилами мають *тривіальні назви*, які найчастіше є похідними від назв вуглеводів, при відновленні яких вони утворилися, наприклад:



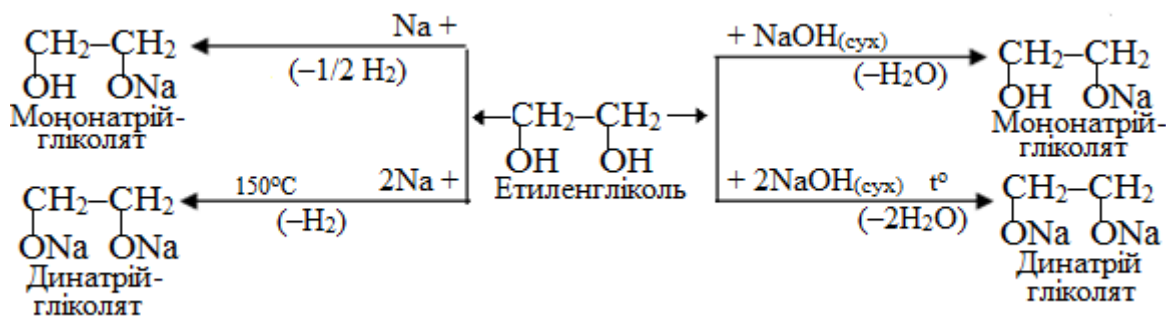
Хімічні властивості спиртів, як і представників будь-якого класу органічних сполук, пов'язані з їх будовою і взаємним впливом вуглеводневої частини і функціональної групи (однієї чи декількох). За рахунок структури карбонового ланцюгу спирти здатні вступати в реакції, характерні для відповідних вуглеводнів, а за рахунок гідроксильної груп групи – в реакції заміщення та відщеплення. Схильність до таких реакцій пояснюється полярністю зв'язків C–O і O–H, яка забезпечує можливість їх розриву. Полярність зв'язку O–H зумовлює дуже слабкі кислотні властивості. Кислотні властивості одноатомних спиртів настільки незначні, що вони здатні реагувати тільки з активними металами (переважно лужними і лужноземельними) з утворенням твердих солеподібних речовин, які належать до класу **алкоголяти** (або **алкоксиди**):



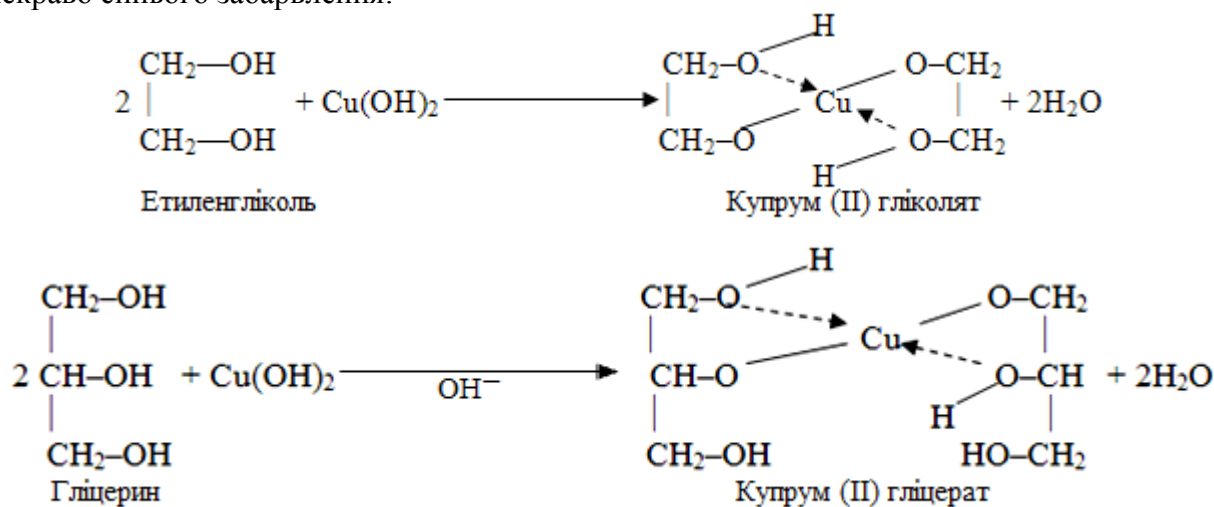
Але при цьому одноатомні спирти не взаємодіють ні з основними оксидами, ні з солями слабких кислот, ні навіть з лугами



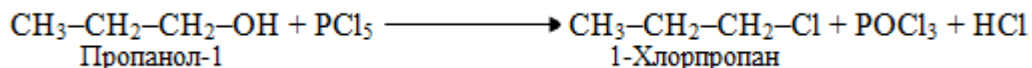
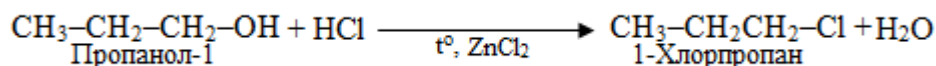
В багатоатомних спиртах на відміну від одноатомних завдяки взаємному впливу гідроксильних груп кислотні властивості виражені сильніше, тому вони можуть взаємодіяти не тільки з активними металами, але і з безводними лугами. При цьому залежно від типу і умов реакції, а також від природи і кількості реагенту взаємодія може протікати за участю однієї чи всіх гідроксогруп:



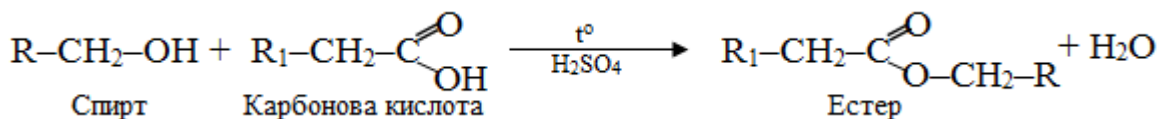
На кислотних властивостях базується **якісна реакція багатоатомних спиртів** з купрум (II) гідроксидом, внаслідок якої утворюється внутрішньокмплексні (хелатні) солі яскраво синього забарвлення:



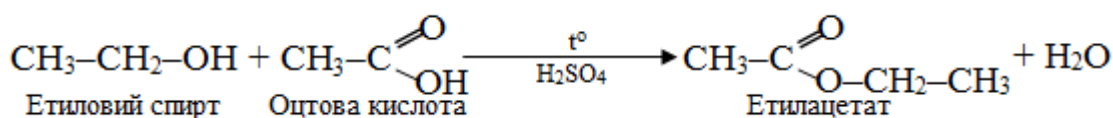
Серед реакцій заміщення слід відмітити перехід від спиртів до галогенопохідних, який інколи здійснюють при взаємодії з гідрогенгалогенідами HAl , але частіше – з іншими реагентами (тіонілгалогенідами SOHal_2 , галогенідами фосфору):



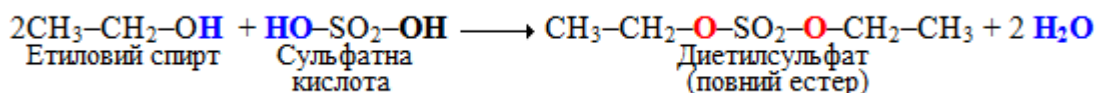
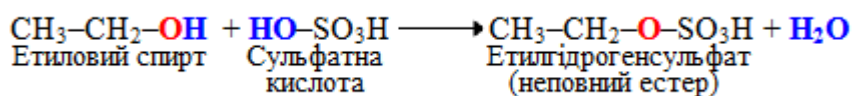
Ще одним важливим процесом заміщення є здатність вступати в **реакцію естерифікації** – так називається взаємодія спиртів з мінеральними чи карбоновими кислотами з утворенням нового класу сполук – **естери**, до складу яких входить вуглеводневий радикал спирту R–OH і кислотний залишок карбонової кислоти R–COOH чи мінеральної кислоти HAn. Залежно від цього склад естеру виражається відповідними загальними формулами R₁–COO–R і R–O–An. З карбоновими кислотами естерифікація проходить в підкислених розчинах, що містять H⁺, тобто при наявності каталітичної кількості сильної мінеральної кислоти (найчастіше сульфатної) згідно зі схемою:



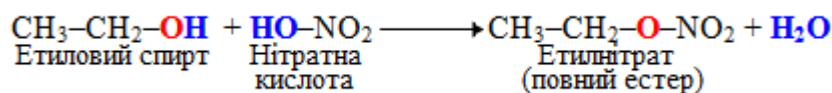
В широкій трактовці **реакція естерифікації** (від грецького *aither* – естер і *facio* – виробляти) – це взаємодія не тільки між кислотою і спиртом, але і між їх похідними (наприклад, алкоголем і ангідридом карбонової кислоти), однак головною ознакою реакції естерифікації є обов'язкове утворення естеру, наприклад:



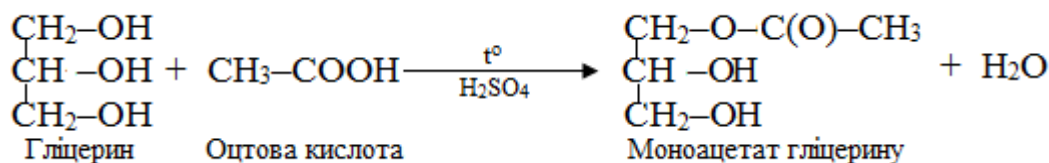
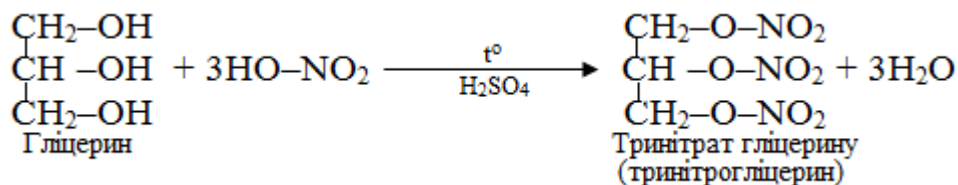
Естерифікація одноатомних спиртів з багатоосновними мінеральними кислотами приводить до утворення *неповних* або *повних естерів*, як показано на прикладі взаємодії етанолу з сульфатною кислотою (формулу H₂SO₄ у рівняннях органічних реакцій найчастіше записують у вигляді HO–SO₃H чи навіть так HO–SO₂–OH):



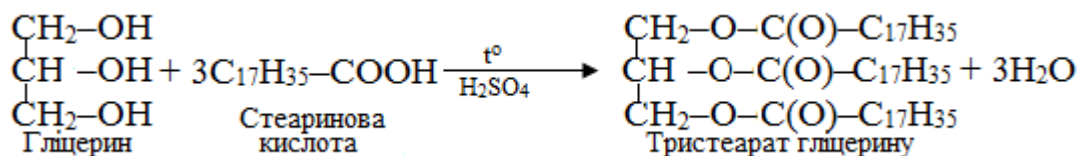
З одноосновними кислотами спирти одразу утворюють повні естери:



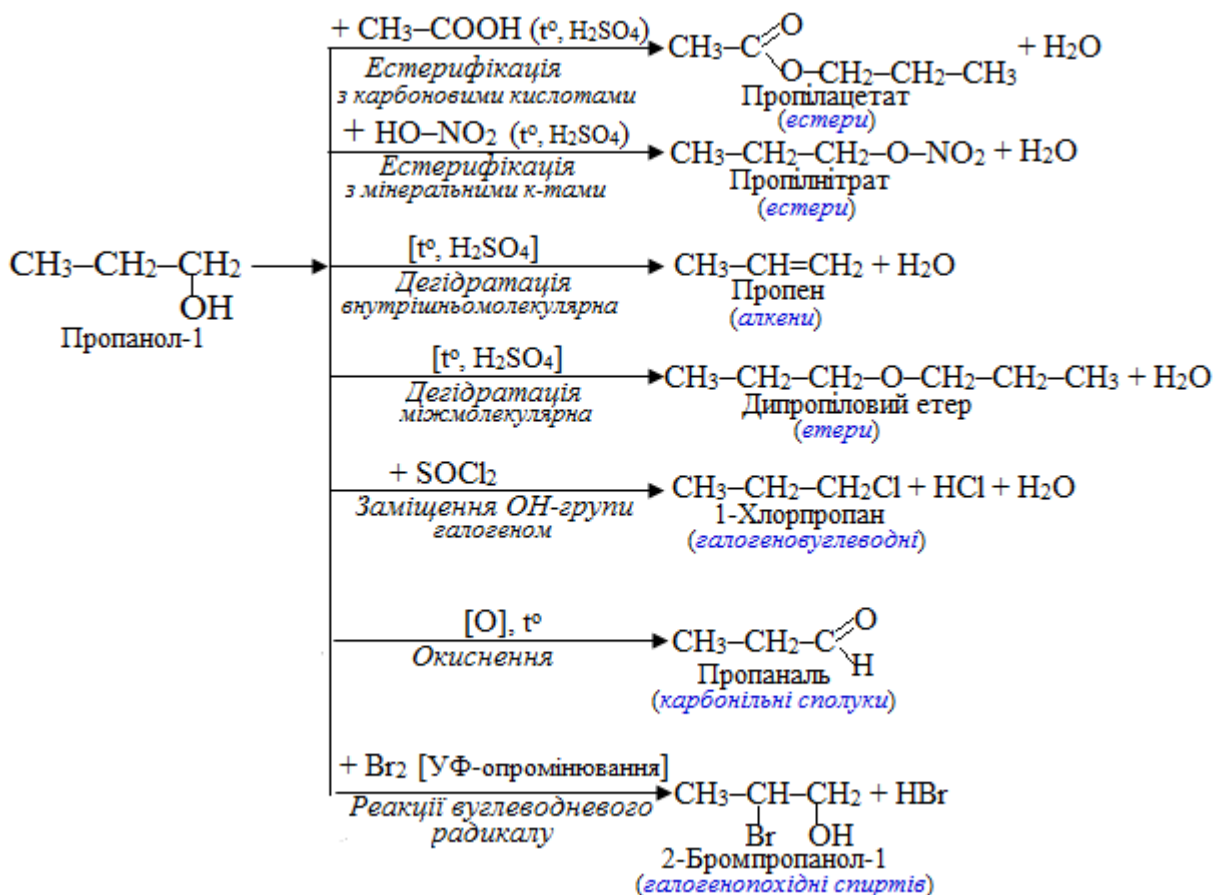
В реакцію естерифікації з мінеральними і карбоновими кислотами вступають і багатоатомні спирти, утворюючи повні та неповні естери, наприклад:



Естери, утворені триатомним спиртом гліцеином і вищими карбоновими кислотами, називаються **жири**, наприклад:



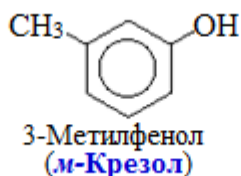
Узагальнюючи розглянуті властивості, можна звести найбільш характерні для спиртів реакції у вигляді схеми, де під структурними формулами продуктів зазначені класи сполук, в які перетворюються насичені одноатомні спирти внаслідок наведених реакцій:



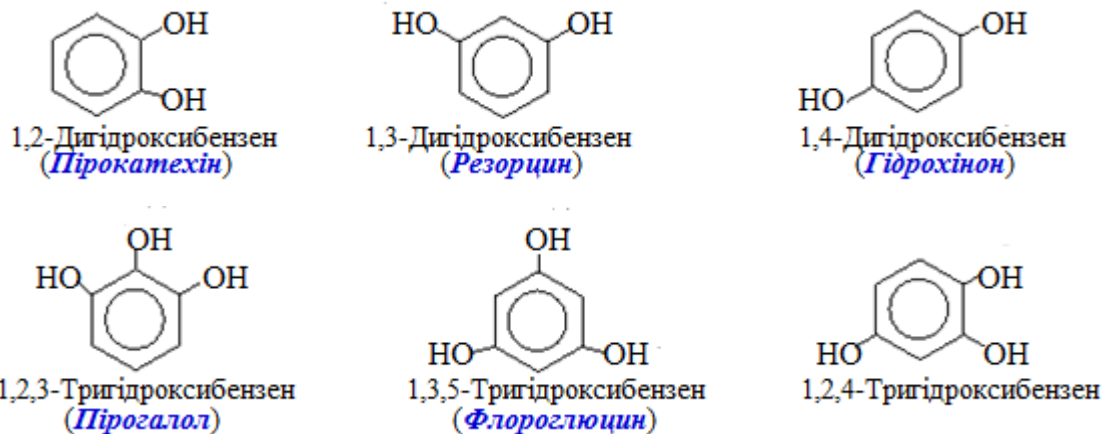
Феноли – це ароматичні кисневмісні сполуки, в яких гідроксильна група безпосередньо сполучена з бензеновим кільцем.

Класифікація і номенклатура фенолів. Залежно від кількості гідроксильних груп феноли поділяються на *одноатомні* та *багатоатомні*, в яких може міститися від двох до шести груп OH, а за кількістю кілець – на *моноядерні*, які мають одне бензенове кільце, і *поліядерні* з декількома кільцями.

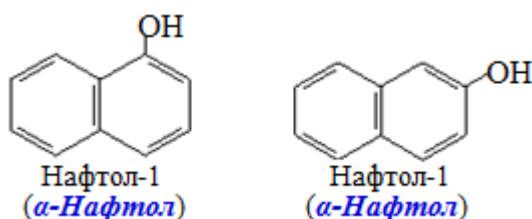
Назви одноатомних фенолів утворюються на основі родопочаткової структури – самого фенолу, однак для більшості з них використовуються тривіальні назви, затверджені правилами IUPAC, наприклад, фенол інакше називають *карболовою кислотою*. Наступний член гомологічного ряду фенолів має назву *крезол* і утворює три ізомери:



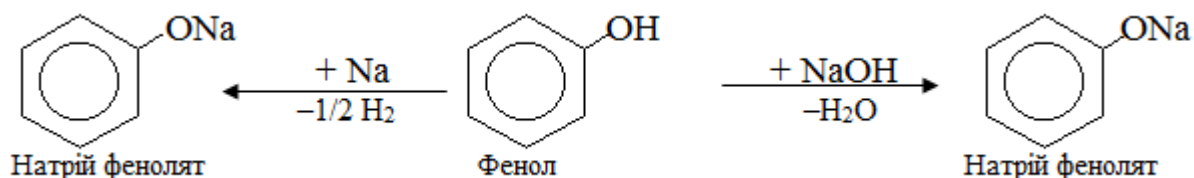
Двохатомні і триатомні феноли теж називають переважно за тривіальною номенклатурою, наприклад:



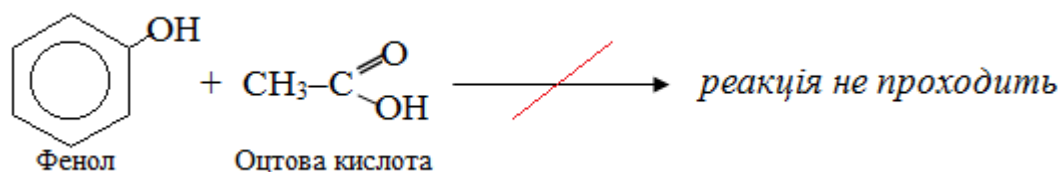
Для поліядерних фенолів використовують загальну назву – *нафтоли*, які утворюють два ізомери:



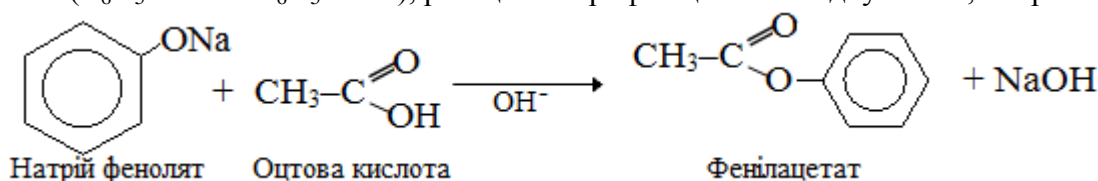
Хімічні властивості фенолів. Як впливає із будови, реакційними центрами у фенолах є гідроксильна група і ароматичне кільце, які виявляють взаємний вплив один на одного. Фенільний радикал ($-C_6H_5$) відтягує на себе електронну густину групи OH, тому зв'язок C–O стає міцнішим і коротшим порівняно з аналогічним зв'язком у спиртах, а зв'язок O–H, навпаки, – помітно поляризується. Внаслідок цього, з одного боку, для фенолів не характерні реакції, що супроводжуються розривом зв'язку C–O, а з іншого, – кислотні властивості виражені сильніше порівняно з спиртами, тому феноли взаємодіють не тільки з активними металами, але і з лугами, утворюючи новий клас сполук – **феноляти** (або **феноксиди**).



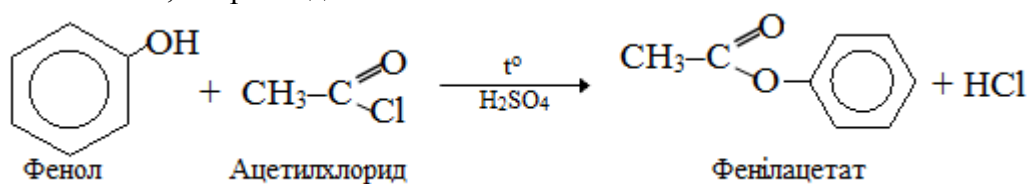
Зміцнення зв'язку O–H перешкоджає взаємодії фенолів безпосередньо з карбоновими кислотами:



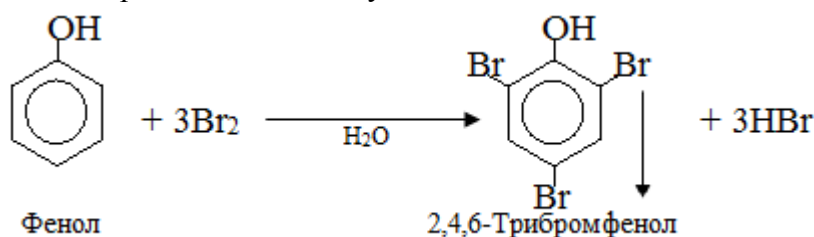
Але в сильно лужному середовищі, в якому феноли швидко перетворюються на феноляти ($C_6H_5-OH \rightarrow C_6H_5-ONa$), реакція естерифікації може відбуватися, наприклад:



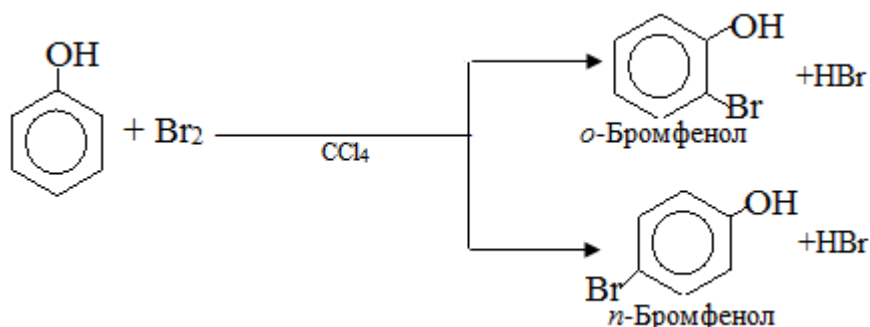
Однак на практиці естерифікацію фенолів проводять тільки з ангідридами чи галогенангідридами кислот в лужному середовищі чи при додаванні невеликої кількості мінеральної кислоти, наприклад:



Оскільки фенольна гідроксильна група є сильним активуючим електронодорним замісником I роду і виявляє позитивний мезомерний ефект $+M$, вона полегшує і прискорює реакції заміщення, які протікають по *орто*- і/чи *пара*-положенням. Так, на відміну від бензену галогенування фенолу відбувається виключно легко вже при кімнатній температурі. Реакція з бромною водою – це **якісна реакція на феноли**, ознакою якої є випадіння білого кристалічного осаду:



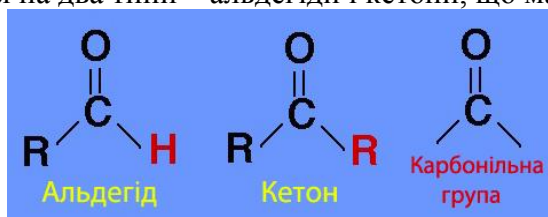
Однак необхідно знати, що в неполярних чи малополярних розчинниках галогенування дає суміш *о*- і *п*-ізомерних продуктів:



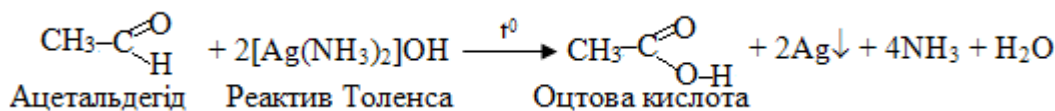
10.4 КАРБОНІЛЬНІ СПОЛУКИ

Карбонільні сполуки, або **оксосполуки** – це органічні речовини, що містять в молекулі характеристичну карбонільну групу (або оксогрупу) $>C=O$.

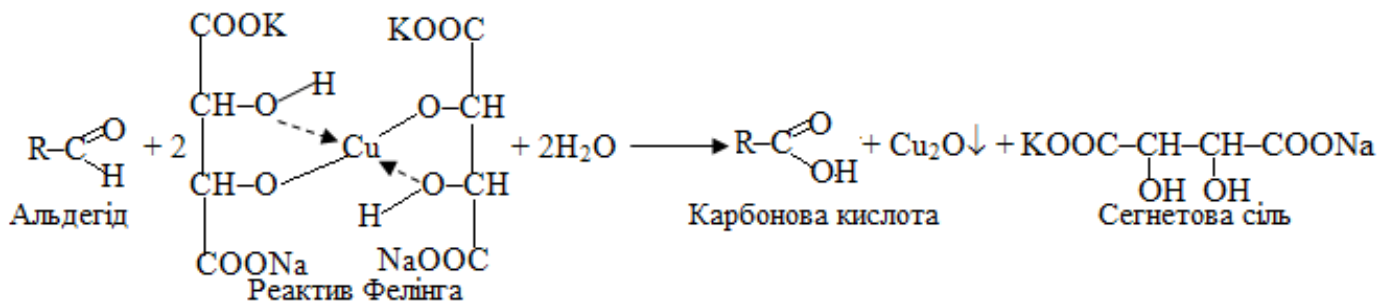
Залежно від розташування карбонільної групи $>C=O$ у карбонівому ланцюгу оксосполуки поділяються на два типи – альдегіди і кетони, що мають таку структуру:



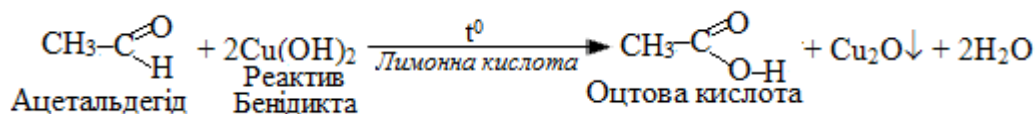
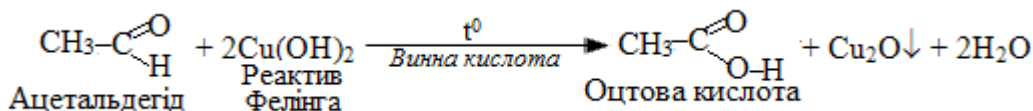
Класифікація і номенклатура оксосполук. Залежно від будови вуглеводневого радикалу карбонільні сполуки поділяються на гомологічні ряди: *аліфатичні*, які мають незамкнутий карбонівий ланцюг і бувають насиченими і ненасиченими, лінійними чи розгалуженими; *аліциклічні* – оксосполуки з замкнутим карбонівим ланцюгом;



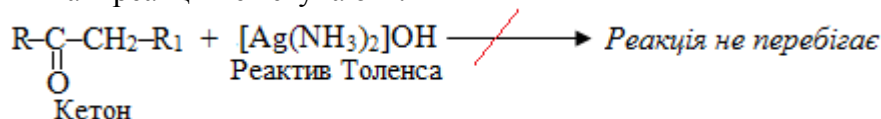
Відомими також є якісні реакції на альдегідну оксогрупу з *реактивом Фелінга* (комплекс $\text{Cu}(\text{OH})_2$ із сегнетовою сіллю – змішаною калієво-натрієвою сіллю винної кислоти) і *реактивом Бенедикта* (цитратний комплекс $\text{Cu}(\text{OH})_2$ з лимонною кислотою). Внаслідок обох реакцій утворюється червоний осад Cu_2O , тому їх називають **реакції мідного дзеркала**. Наприклад, загальна схема реакції Фелінга:



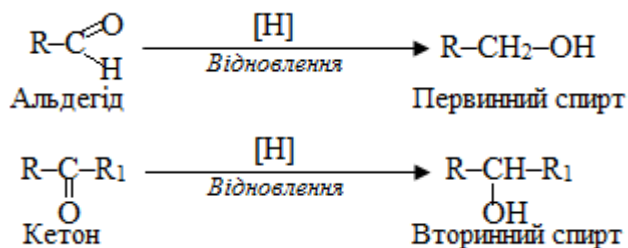
Для спрощення запису схеми реакції мідного дзеркала при взаємодії альдегідів з реактивом Фелінга і реактивом Бенедикта записують так:



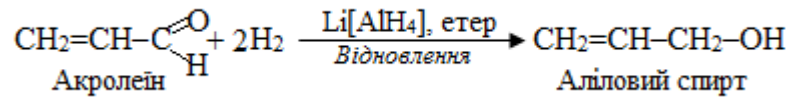
Кетони в такі реакції не вступають:



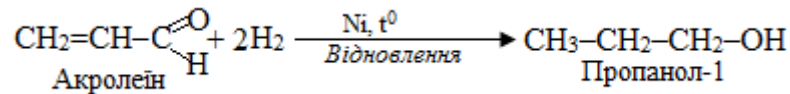
2. *Реакції приєднання*, серед яких типовими реакціями є відновлення воднем (каталітичне *гідрування*) чи іншими відновниками, в результаті яких альдегіди перетворюються в первинні спирти, а кетони – у вторинні:



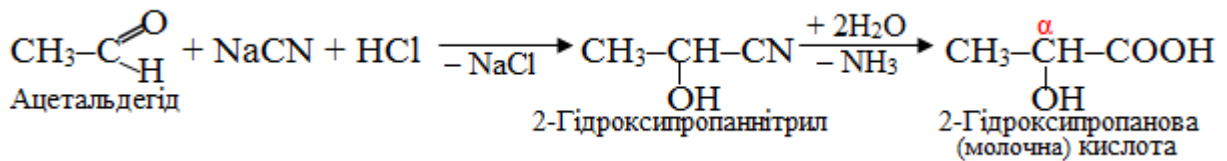
Каталітичне *гідрування* проводиться за жорстких умов (t^0 , P, kat), тому у випадку ненасичених оксосполук відновлюється не тільки карбонільна група $>\text{C}=\text{O}$, але і кратні зв'язки ($>\text{C}=\text{C}<$ і $-\text{C}\equiv\text{C}-$), а у випадку гетерофункціональних сполук – деякі функціональні групи (наприклад, ціаногрупа $-\text{CN}$, нітрогрупа $-\text{NO}_2$, карбоксильна групу $-\text{COOR}$). При необхідності селективного відновлення виключно карбонільної групи як відновник використовують алюмогідрид літію $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ чи борогідрид натрію $\text{Na}[\text{BH}_4]$ в неполярних розчинниках. Для спрощення в рівнянні реакції реагентом записують H_2 замість формули відновника $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, наприклад:



Для порівняння наведемо реакцію каталітичного гідрування воднем цієї ж вихідної сполуки:

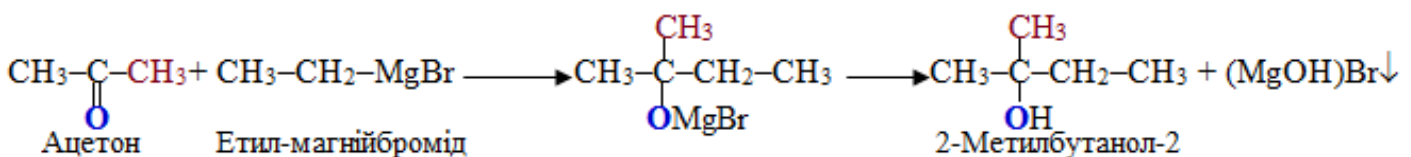
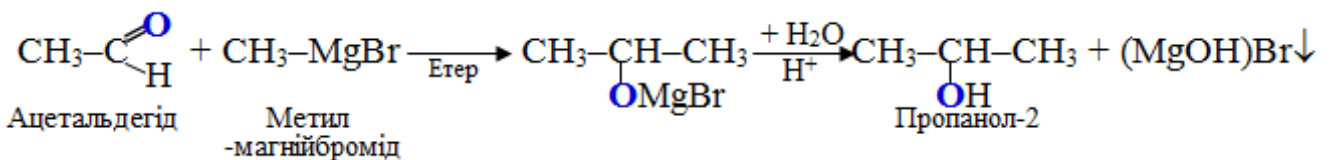
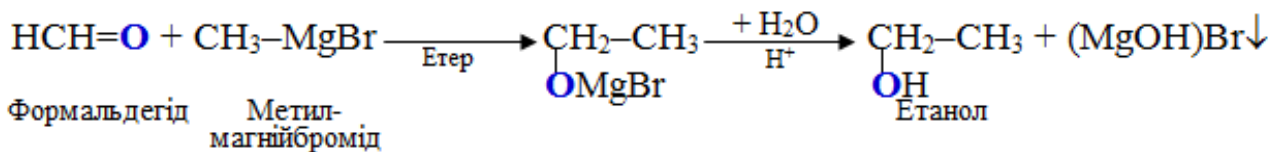


Приєднання *ціаногрупи* –CN при взаємодії з ціанідами (солями синільної кислоти HCN) закінчується утворенням гідроксинітрилів і дозволяє збільшити довжину карбонового ланцюгу на один додатковий атом С; при цьому одержані гідроксинітрили, здатні гідролізуватися в кислому середовищі до α-гідроксикарбонових кислот:

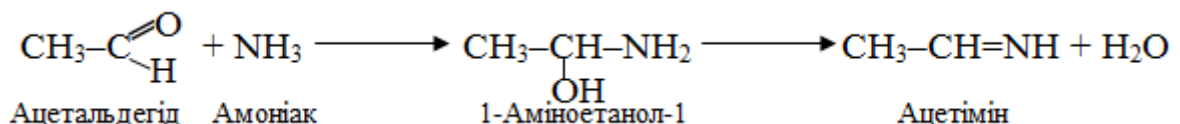


Особливого значення має взаємодія оксосполук з магнійорганічними сполуками (так звані *реактиви Гриньяра*). Такі реакції є універсальним способом синтезу спиртів. При цьому із формальдегіду одержують первинні спирти, з дінших альдегідів – вторинні, а з кетонів - третинні:

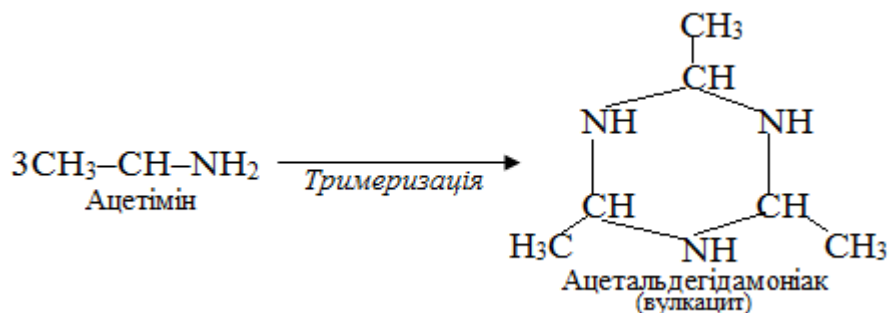
наприклад:



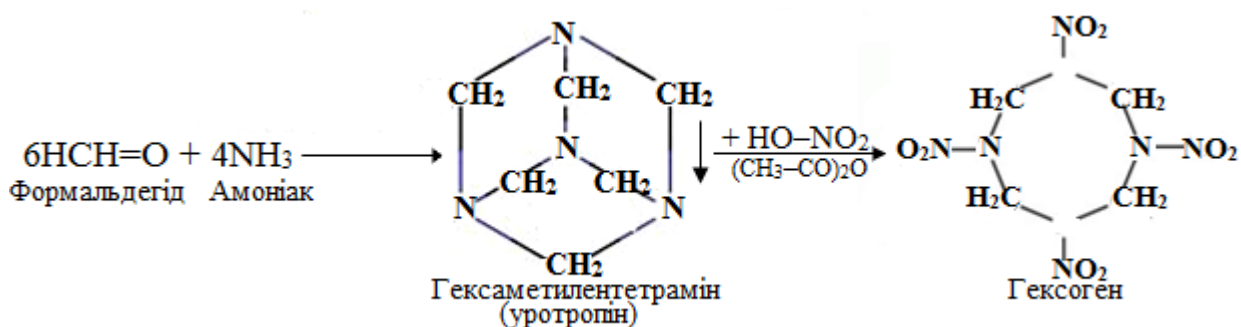
3. *Реакції приєднання-відщеплення*. Як приклад розглянемо взаємодію з амоніаком, при якій першій стадії відбувається приєднання NH₃ і утворення гемінального аміноспирту, а на другій – відщеплення води і утворення сполуки класу *імін*, або *основа Шиффа*, що містить в головному ланцюгу іміногрупу >C=NH, наприклад:



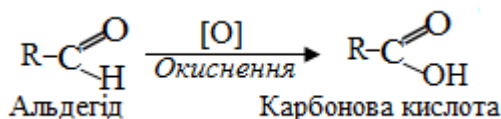
Доречі, ця група реакцій має велике практичне значення завдяки схильності утворених амінів до надзвичайно легкої *тримеризації* – сполучення трьох молекул в один шестичленний цикл. Так, внаслідок тримеризації ацетіміну одержують вулканіт, який широко застосовується при вулканізації каучуків у гумовій промисловості:



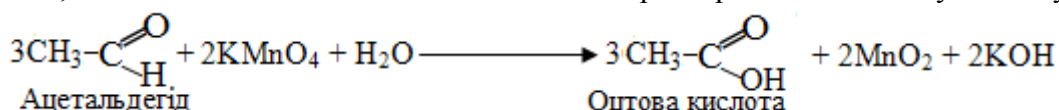
А кінцевий продукт взаємодії формальдегіду з NH_3 дає уротропін – кристалічну сполуку, що за своєю будовою нагадує структуру алмазу. Уротропін використовують як антисептичний засіб, а також як основу для одержання сильної вибухівки – гексогену. Сумарно процес зображують схемою:



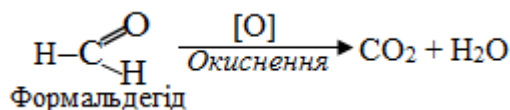
4. Реакції окиснення частково вже згадувалися при розгляді якісних реакцій альдегідів. При окисненні альдегідів утворюються карбонові кислоти з тією ж кількістю атомів С в ланцюгу,



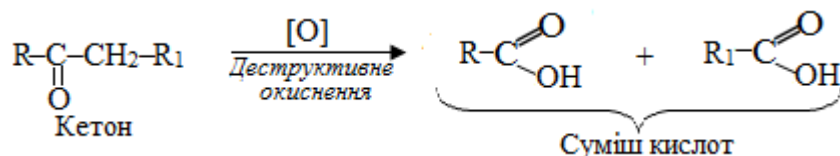
Наприклад, оцтовий альдегід внаслідок окислення перетворюється в оцтову кислоту:



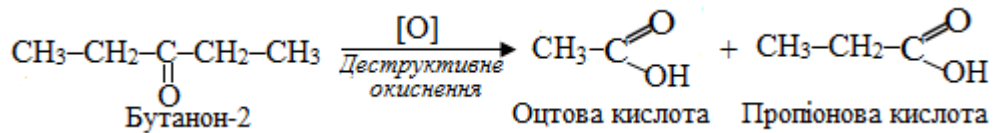
Із загальної закономірності вибивається мурашиний альдегід, який при окисненні як правило перетворюється не у карбонову кислоту, а в карбон (IV) оксид.



Кетони на відміну від альдегідів важко піддаються окисненню, для якого необхідно створювати досить жорсткі умови. Причому окиснення кетонів проходить деструктивно, супроводжується розривом зв'язків у карбоновому ланцюгу і дає суміш продуктів, які належать до різних класів:

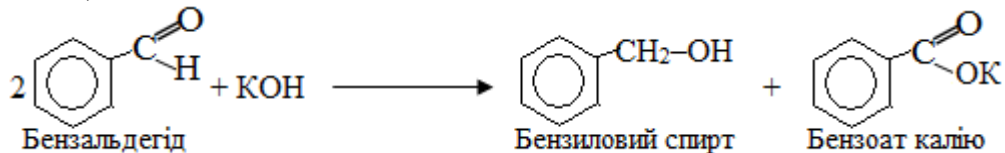


Наприклад:

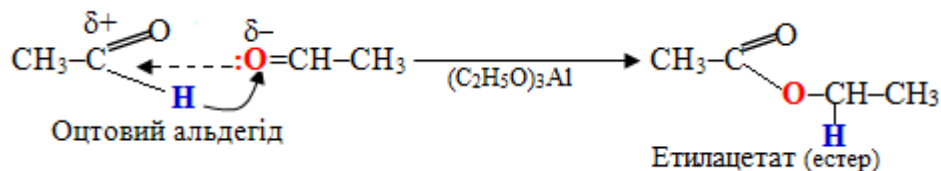


5. *Диспропорціонування альдегідів.* За певних умов окремі альдегіди здатні диспропорціонувати, внаслідок чого частина молекул окислюється, а інша – відновлюється.

- **Реакція Канніццаро** проходить у сильно лужному середовищі з альдегідами, які в α -положенні не мають рухливого атома гідрогену ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=O}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C=O}$, HCN=O):

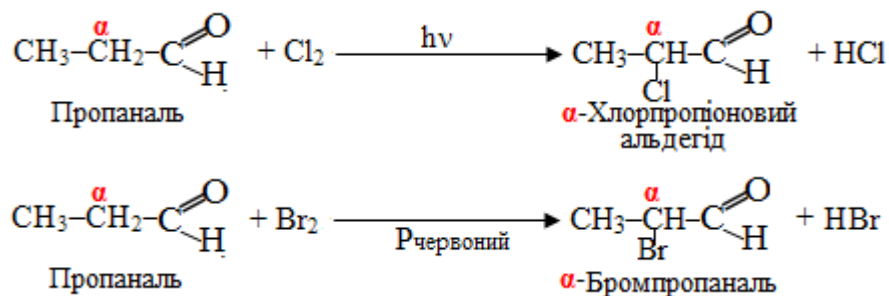


- **Реакція Тіщенко** (або *естерна конденсація альдегідів*) каталізується алкоголями алюмінію (наприклад, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Al}$) в неводному середовищі:

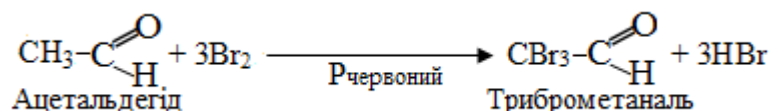


6. *Реакція вуглеводневого радикалу.* Характер реакцій, що проходять в радикалі, залежить від природи хімічних зв'язків між атомами С і будови карбонового скелету.

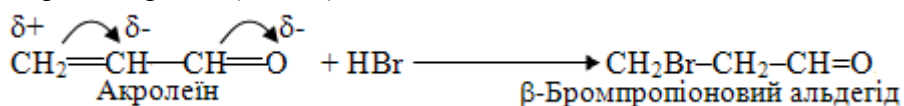
Насичені карбонільні сполуки вступають в реакції радикального заміщення атомів Н при sp^3 -гібризованому карбоні, причому ці реакції найчастіше відбуваються в α -положенні відносно карбонільної групи. Наприклад, при галогенування, що відбувається за різних умов, утворюються α -галогенопохідні оксисполук:

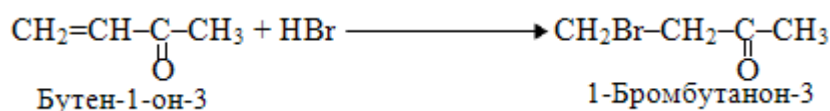


При надлишку галогену можуть заміщуватися усі атоми Н в α -положенні:

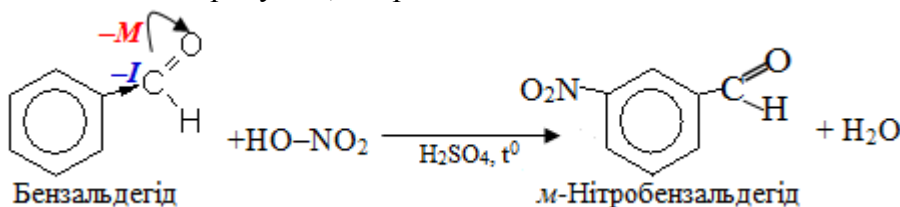


Ненасичені карбонільні сполуки виявляють здатність до реакцій приєднання по місту кратного зв'язку в карбоновому ланцюгу. Слід пам'ятати, що приєднання несиметричних полярних молекул типа Н-Х до α,β -подвійного зв'язку ненасичених оксисполук проходить *проти правила Марковникова*, оскільки карбонільна група виявляє негативні електронні ефекти ($-I$, $-M$):





Ароматичні карбонільні сполуки, в яких оксогрупа виявляє негативний мезомерний і негативний індуктивний ефекти ($-I$, $-M$) і знижує електронну густину на бензеновому кільці, важко вступають в реакції заміщення, яке проходить тільки в жорстких умовах з невеликим виходом *мета*-продуктів, наприклад:

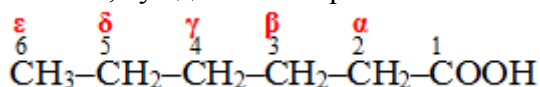


10.5 КАРБОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ

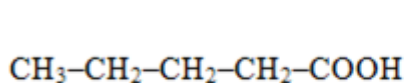
Карбонові кислоти – це органічні сполуки, що містять у молекулі одну чи декілька функціональних карбоксильних груп $-\text{COOH}$.

Класифікація і номенклатура карбонових кислот. За кількістю карбоксильних груп карбонові кислоти поділяються на *моно-*, *ди-*, *три-* і *полікарбонові*, а залежно від будови вуглеводневого радикалу – на *аліфатичні* (так звані **жирні кислоти**), які можуть бути насиченими чи ненасиченими; *аліциклічні*, *ароматичні* та *гетероциклічні* (табл. 10.3).

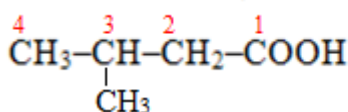
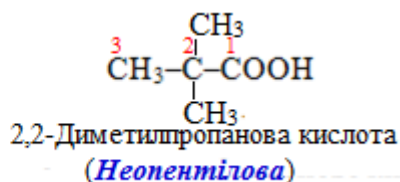
Згідно із *замісниковим способом номенклатури* IUPAC нумерацію карбонового ланцюгу починають від атома С карбоксильної групи. Поряд з цим часто звертаються до позначення атомів карбону буквами грецького алфавіту α , β , γ та ін. В цьому випадку нумерація починається від атома α -С, сусіднього з карбоксильним:



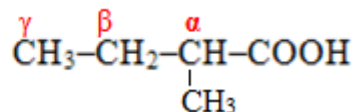
Відповідно до *замісnikової номенклатури* за основу назви монокарбонної кислоти беруть назву родопочаткового вуглеводню, до якої додають закінчення *-ова кислота*, а у випадку дикарбонових кислот – закінчення *-диова кислота*. Проте для багатьох представників насичених моно- і дикарбонових кислот правилами IUPAC рекомендується використання тривіальних назв (табл. 10.3). Для прикладу розглянемо варіанти назв ізомерів пентанової кислоти складу $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ згідно з *замісnikовою* і тривіальною номенклатурами:



Пентанова кислота
(*Валеріанова*)



3-Метилбутанова кислота
(*Ізовалеріанова*)



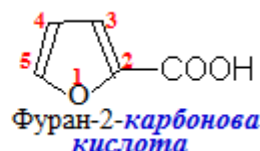
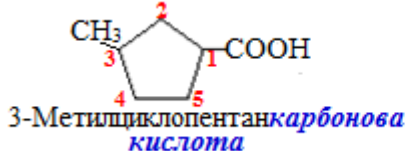
2-Метилбутанова кислота
(*α -Метилбутанова*)

Ненасичені аліфатичні кислоти називають відповідно до прийнятого загального алгоритму *замісnikової номенклатури* IUPAC. Крім того, для кислот з подвійними

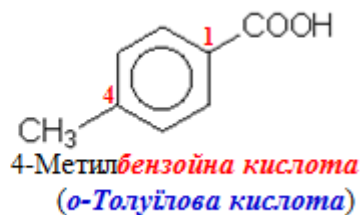
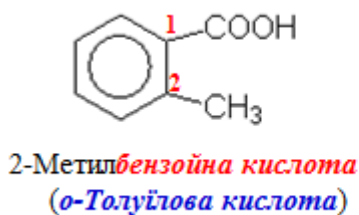
зв'язками у головному ланцюгу, здатних утворювати геометричні ізомери, додають у разі необхідності префікси *цис-* і *транс-* (табл. 10.3). Наприклад, кислота складу C_3H_5COOH може перебувати у вигляді двох геометричних ізомерів, будову яких відображають такі структури:



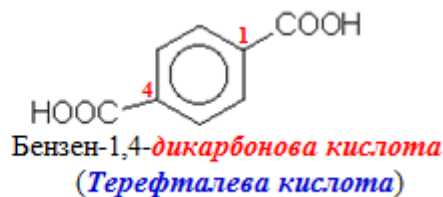
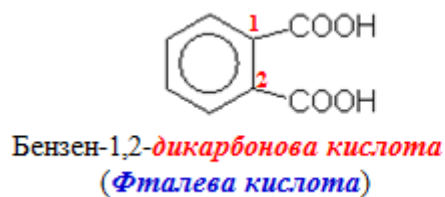
Аліциклічні кислоти, гетероциклічні кислоти. Для утворення назв цієї групи кислот користуються переважно *радикально-функціональним* способом номенклатури ІУРАС, тобто карбонову кислоту розглядають як продукт заміщення карбоксильною групою атому Н у відповідному вуглеводні. При цьому атом карбону в складі карбоксильної групи $-COOH$ не входить до нумерації ланцюгу, а назва кислоти складається із назв заміщеного вуглеводню з додаванням словосполучення *-карбонова кислота* (табл. 10.3), наприклад:



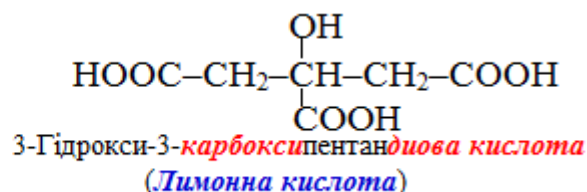
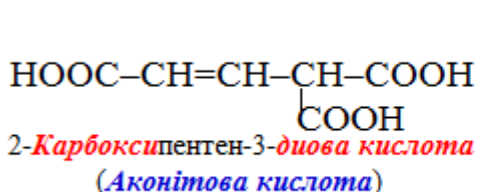
Ароматичні кислоти. Для монокарбонових кислот, що містять бензенове кільце, родопочатковою структурою вважається бензойна кислота C_6H_5-COOH , тому заміщені ароматичні кислоти називають, виходячи з її назви (табл. 10.3):



Дикарбонові кислоти. В назвах дикарбонових кислот застосовують закінчення з множувальною часткою: *-диова кислота*, або *-дикарбонова кислота*, яка вказує на наявність двох карбоксильних груп $-COOH$, наприклад:



Полікарбонові кислоти, до складу яких входить три чи більше карбоксильних груп, містять в своїх назвах додатковий префікс *карбокси-*, після якого наводять назву вуглеводної родопочаткової структури, а перед закінченням – множувальну частку *ди-* (тобто *карбокси-...-диова кислота*), наприклад:

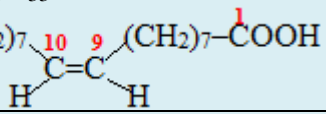
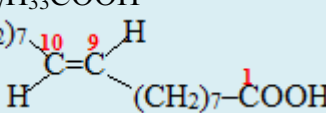
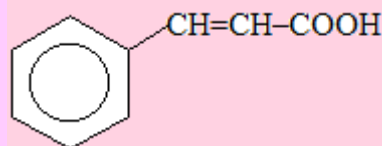
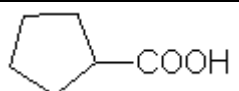
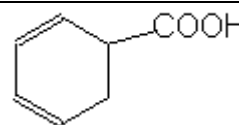
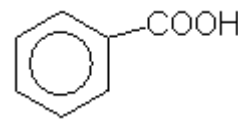


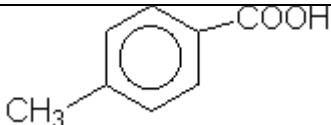
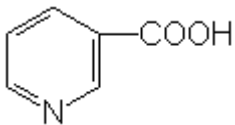
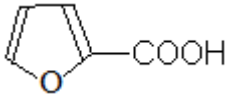
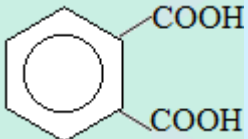
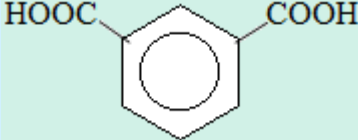
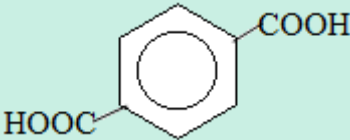
Поряд із розглянутим способом утворення назв полікарбонних кислот в рамках методів IUPAC користуються й іншим підходом. Із цих позицій атоми С всіх трьох карбоксильних груп до нумерації родопочаткової структури не включаються, а вважаються замісниками атомів Н у відповідному вуглеводні – у випадку лимонної кислоти таким вуглеводнем є пропан. Для кращого розуміння структурну формулу лимонної кислоти зручніше зобразити іншим чином. Тоді з урахуванням замісників повна назва лимонної кислоти буде такою:



Таблиця 10.3 – Номенклатура карбонних кислот

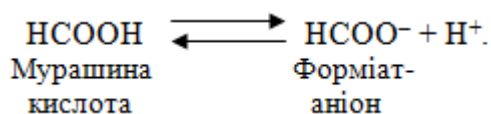
Структура	Назва	
	Згідно з IUPAC	Тривіальна
МОНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ		
<i>Насичені аліфатичні кислоти</i>		
HCOOH	Метанова	Мурашина
CH ₃ -COOH	Етанова	Оцтова
CH ₃ -CH ₂ -COOH	Пропанова	Пропіонова
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	Бутанова	Масляна
CH ₃ -CH(CH ₃)-COOH	2-Метилпропанова	Ізомасляна
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH	Пентанова	Валеріанова
CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -COOH	3-Метилбутанова	Ізовалеріанова
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	Гексанова	Капронова
CH ₃ -(CH ₂) ₅ -COOH	Гептанова	Енантова
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	Октанова	Каприлова
CH ₃ -(CH ₂) ₇ -COOH	Нонанова	Пеларгонова
CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	Деканова	Капринова
CH ₃ -(CH ₂) ₉ -COOH	Ундеканова	Ундецилова
C ₁₁ H ₂₃ COOH	Додеканова	Лауринова
C ₁₂ H ₂₅ COOH	Тридеканова	Тридеканова
C ₁₃ H ₂₇ COOH	Тетрадеканова	Міристинова
C ₁₄ H ₂₉ COOH	Пентадеканова	Пентадеканова

$C_{15}H_{31}COOH$	Гексадеканова	Пальмітинова
$C_{16}H_{33}COOH$	Гептадеканова	Маргарінова
$C_{17}H_{35}COOH$	Октадеканова	Стеарінова
$C_{19}H_{39}COOH$	Ейкозанова	Арахінова
$C_{25}H_{51}COOH$	Гексакозанова	Церотінова
<i>Ненасичені аліфатичні кислоти</i>		
$CH_2=CH-COOH$	Пропенова	Акрилова
$CH_3-CH=CH-COOH$	Транс-бутен-2-ова	Кротонова
$CH_3-(CH=CH)_2-COOH$	Гексадієн-2,4-ова	Сорбінова
Склад: $C_{17}H_{33}COOH$ $CH_3-(CH_2)_7 \overset{10}{C}=\overset{9}{C}-(CH_2)_7 \overset{1}{COOH}$ 	Цис-9-октадецена	Олеїнова
Склад: $C_{17}H_{33}COOH$ $CH_3-(CH_2)_7 \overset{10}{C}=\overset{9}{C}H$ 	Транс-9-октадецена	Елаїдинова
$CH_3(CH_2)_3-(CH_2-CH=CH)_2-(CH_2)_7-COOH$ ($C_{17}H_{31}COOH$)	Цис-9-цис-12-октадекадієнова	Лінолева
$C_2H_5-(CH=CH-CH_2)_3-(CH_2)_6-COOH$ ($C_{17}H_{29}COOH$)	Цис-9-цис-12-цис-15-октадекатрієнова	Ліноленова
<i>Змішані аліфатично-ароматичні кислоти</i>		
	3-Фенілпропенова	Корична
<i>Аліциклічні кислоти</i>		
Структура	Назва згідно з радикально-функціональним методом IUPAC	
	Циклопентанкарбонова	
	Циклогексадієн-2,4-карбонова	
<i>Ароматичні кислоти</i>		
Структура	Назва	
	<i>згідно з IUPAC</i>	<i>тривіальна</i>
	Бензойна	Бензойна

	4-Метилбензойна	<i>n</i> -Толуїлова
<i>Гетероциклічні кислоти</i>		
<i>Структура</i>	<i>Назва</i>	
	<i>за функціональним методом IUPAC</i>	<i>тривіальна</i>
	3-Піридинкарбонова	Нікотинова
	2-Фуранкарбонова	Фурфурилова
ДИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ		
<i>Аліфатичні насичені та ненасичені дикарбонові кислоти</i>		
<i>Структура</i>	<i>Назва</i>	
	<i>згідно з IUPAC</i>	<i>тривіальна</i>
HOOC–COOH HOOC–CH ₂ –COOH HOOC–(CH ₂) ₂ –COOH HOOC–(CH ₂) ₃ –COOH HOOC–(CH ₂) ₄ –COOH HOOC–CH=CH–COOH HOOC–CH=CH–COOH	Етандиова Пропандиова Бутандиова Пентандиова Гександиова Транс-бутендиова Цис-бутендиова	Щавлева Молонова Янтарна Глутарова Адипінова Фумарова Малєїнова
<i>Ароматичні дикарбонові кислоти</i>		
	Бензен-1,2-дикарбонова	Фталєва
	Бензен-1,3-дикарбонова	Ізофталева
	Бензен-1,4-дикарбонова	Терефталева

Хімічні властивості карбонових кислот зумовлюються властивістю карбоксильної групи і будовою вуглеводневого радикалу.

1. *Кислотні властивості.* Карбонові кислоти загалом слабкіші, ніж мінеральні кислоти, однак їх кислотні властивості виявляються яскравіше, ніж у спиртів чи фенолів. У водних розчинах розчинні карбонові кислоти піддаються частковій оборотній дисоціації, наприклад:



Сила карбонових кислот зумовлюється багатьма чинниками. Для прикладу порівняємо силу різних кислот залежно від будови радикалу, а також від природи і розташування замісника, як показано на схемі (рис. 10.1).

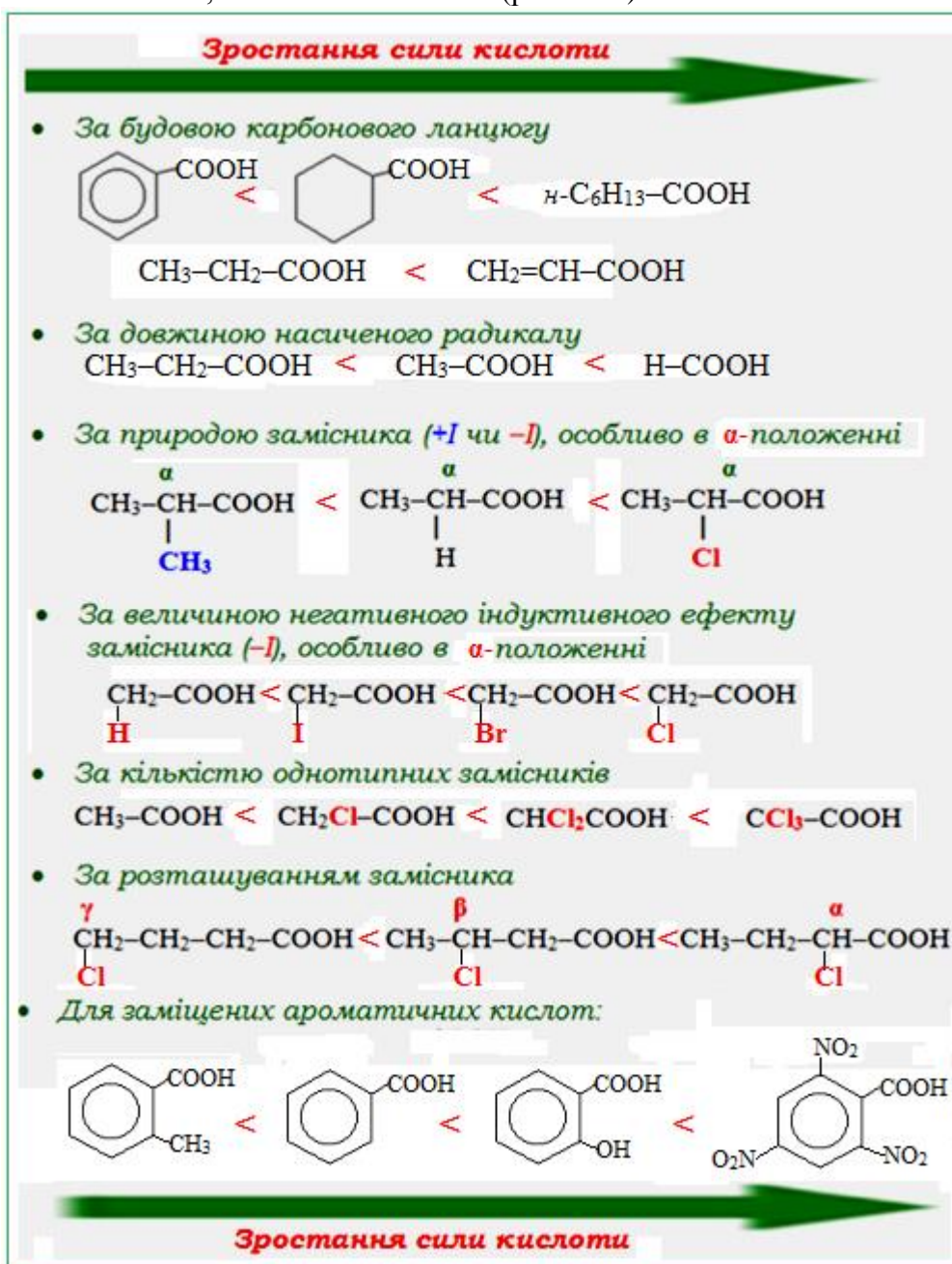
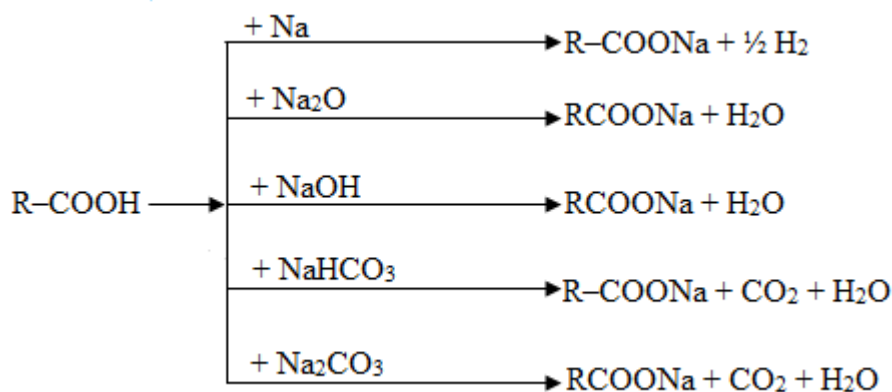
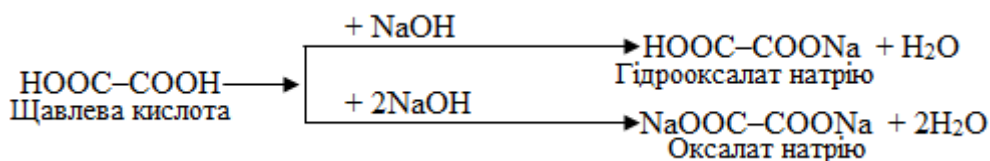


Рисунок 10.1 – Залежність сили кислоти від будови карбонового ланцюгу

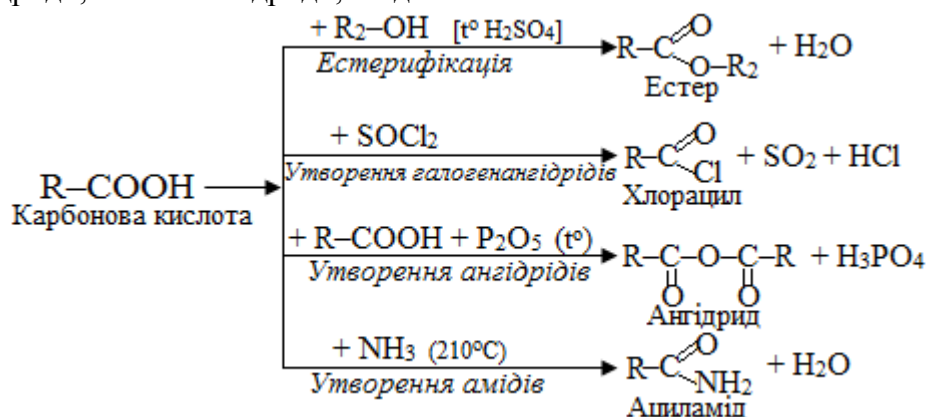
Кислотні властивості карбонових кислот виявляються у взаємодії з активними металами та їх оксидами, з лугами (реакція нейтралізації) та з солями більш слабких кислот, внаслідок чого утворюються солі карбонових кислот – *карбоксилати*:



Дикарбонові кислоти внаслідок взаємодії з лугом однієї чи двох карбоксильних груп здатні утворювати два ряди солей – кислі та середні, наприклад:

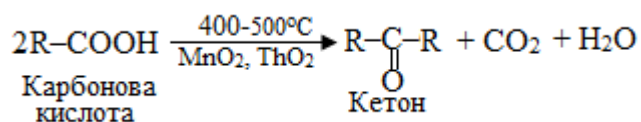


2. Реакції заміщення групи OH, що входить до складу карбоксильної групи COOH. За допомогою реакцій цього типу одержують функціональні похідні карбонових кислот – естери, ангідриди, галогенангідриди, аміди:

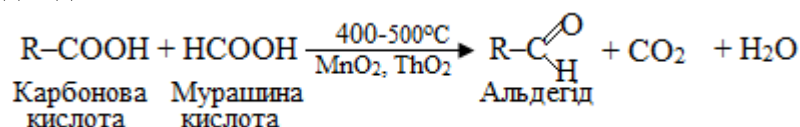


3. Декарбоксілювання – це відщеплення карбон (IV) оксиду від карбонових кислот чи їх похідних, внаслідок чого утворюються сполуки різних класів. Характер продуктів декарбоксілювання залежить від будови вихідної карбонової кислоти і умов проведення реакції.

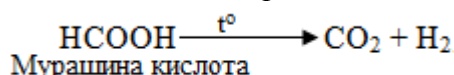
Аліфатичні монокарбонові насичені кислоти внаслідок декарбоксілювання перетворюються на кетони:



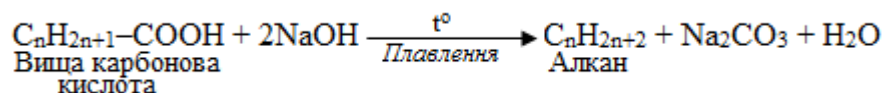
Якщо декарбоксілюванню піддавати карбонову кислоту в суміші з мурашиною, то утворюється альдегід:



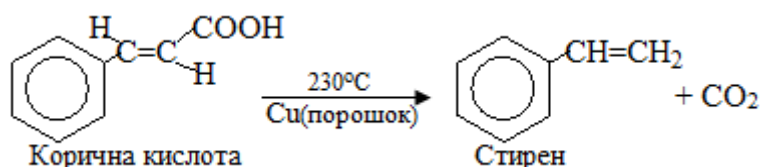
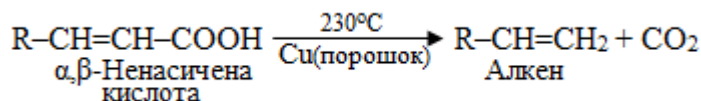
Сама мурашина кислота піддається декарбоксілюванню при нагріванні:



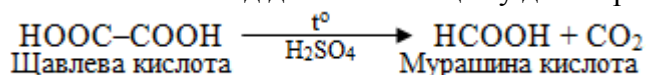
Декарбосилування твердих монокарбонових насичених кислот ($n \geq 10$) можна проводити і за **реакцією Дюма** при їх сплавленні з надлишком лугу:



α, β -Ненасичені кислоти, в яких кратний зв'язок сполучає атоми карбону C_2 і C_3 , при декарбосилуванні дають ненасичені вуглеводні з меншою довжиною ланцюгу:

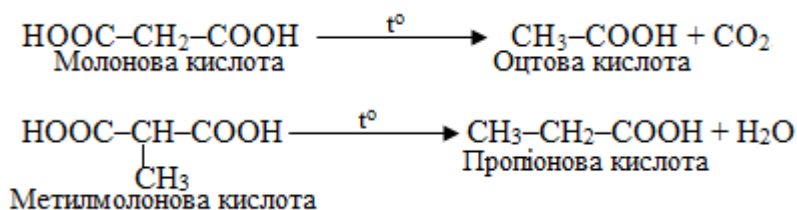


Дикарбонові кислоти залежно від довжини ланцюгу дають різні продукти:

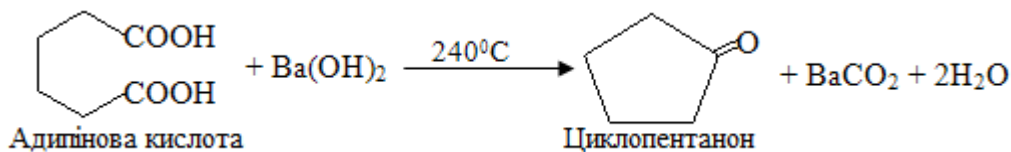


Однак проводити цю реакцію необхідно надзвичайно обережно, оскільки мурашина кислота, що утворюється на першому етапі, сама може піддаватися наступному декарбосилуванню ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) або у присутності H_2SO_4 – навіть дегідратації ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$).

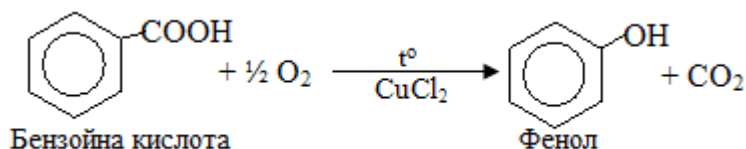
Дикарбонові кислоти, головний ланцюг яких складається з трьох атомів карбону, при декарбосилуванні переходять у насичені монокарбонові кислоти, наприклад:



Дикарбонові кислоти з більшою довжиною ланцюгу при декарбосилуванні дають циклічні кетони. Найкращий вихід мають реакції, внаслідок яких утворюються п'яти- і шестичленні цикли:



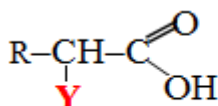
Ароматичні кислоти в присутності каталізатора піддаються окислювальному декарбосилуванню, утворюючи феноли:



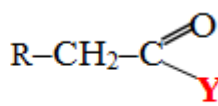
10.5.1 ЗАМІЩЕНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Заміщені карбонові кислоти – це такі кислоти, в молекулах яких атомів гідрогену у вуглеводневому радикалі заміщений функціональною групою.

Недопустимо змішувати поняття «*похідні карбонових кислот*» і «*заміщені карбонові кислоти*», оскільки це стосується різних класів органічних сполук, як це видно з наведених структур, де буквою **Y** позначена функціональна група:



Заміщені карбонові кислоти



Похідні карбонових кислот

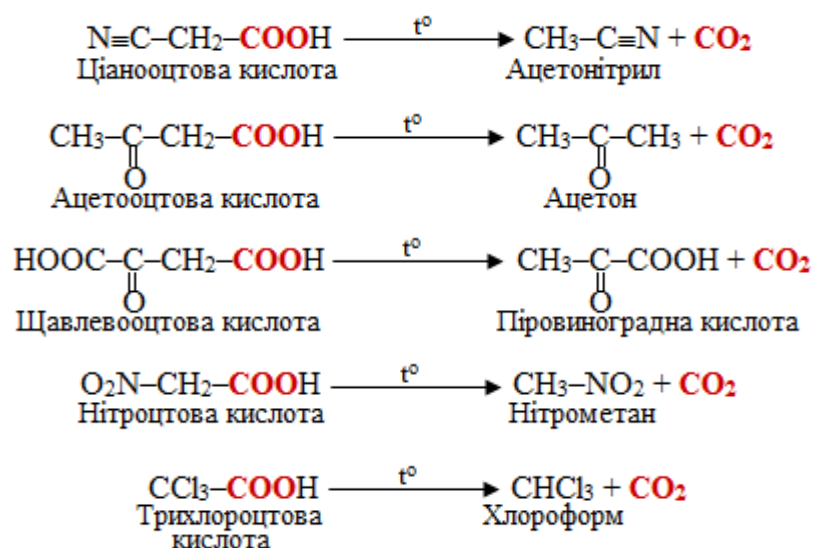
Залежно від природи функціональної групи заміщені кислоти поділяють на амінокислоти (**I**), гідроксикислоти (**II**), оксокислоти (**III**), меркаптокислоти (**IV**) нітрокислоти (**V**), галогенозаміщені кислоти (**VI** і **VII**) тощо, а за кількістю функціональних груп – на *монозаміщені* (**VI**) – (**V**) і *полізаміщені* (**VI**) – (**VIII**) карбонові кислоти, які можуть містити однакові (**VI**) чи різні (**VII** і **VIII**) функціональні групи. В назвах заміщених карбонових кислот прийнято віддавати перевагу тривіальній номенклатурі (табл. 10.4), вказуючи номер атома С, сполученого з замісником грецькою буквою (α , β , γ та ін.).

Таблиця 10.4 – Приклади утворення назв заміщених карбонових кислот (в дужках подані назви відповідно до замісничової номенклатури IUPAC)

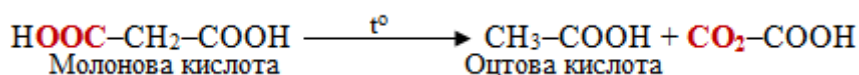
$\begin{array}{c} \epsilon \quad \delta \quad \gamma \quad \beta \quad \alpha \quad 1 \\ 6 \quad 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \\ \text{(I)} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \\ \alpha\text{-Амінокапронова кислота} \\ \text{(6-Аміногексанова кислота)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \epsilon \quad \delta \quad \gamma \quad \beta \quad \alpha \quad 1 \\ 6 \quad 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \\ \text{(II)} \quad \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \\ \alpha\text{-Гідроксикапронова кислота} \\ \text{(2-Гідроксигексанова кислота)} \end{array}$
$\begin{array}{c} \epsilon \quad \delta \quad \gamma \quad \beta \quad \alpha \quad 1 \\ 6 \quad 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \\ \text{(III)} \quad \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \beta\text{-Оксокапронова кислота} \\ \text{(3-Оксогексанова кислота)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \epsilon \quad \delta \quad \gamma \quad \beta \quad \alpha \quad 1 \\ 6 \quad 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \\ \text{(IV)} \quad \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{SH} \\ \beta\text{-Меркаптокапронова кислота} \\ \text{(3-Меркаптогексанова кислота)} \end{array}$
$\begin{array}{c} \epsilon \quad \delta \quad \gamma \quad \beta \quad \alpha \quad 1 \\ 6 \quad 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \\ \text{(V)} \quad \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NO}_2 \\ \delta\text{-Нітрокапронова кислота} \\ \text{(5-Нітрогексанова кислота)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \epsilon \quad \delta \quad \gamma \quad \beta \quad \alpha \quad 1 \\ 6 \quad 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \\ \text{(VI)} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{Br} \quad \quad \text{Br} \\ \gamma,\epsilon\text{-Дибромкапронова кислота} \\ \text{(4,6-Дибромгексанова кислота)} \end{array}$
$\begin{array}{c} \epsilon \quad \delta \quad \gamma \quad \beta \quad \alpha \quad 1 \\ 6 \quad 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \\ \text{(VII)} \quad \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Br} \\ \alpha\text{-Бром-}\beta\text{-хлоркапронова кислота} \\ \text{(2-Бром-3-хлоргексанова кислота)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \epsilon \quad \delta \quad \gamma \quad \beta \quad \alpha \quad 1 \\ 6 \quad 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \\ \text{(VIII)} \quad \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \\ \alpha\text{-Аміно-}\beta\text{-гідроксикапронова кислота} \\ \text{(2-Аміно-3-гідроксигексанова кислота)} \end{array}$

Властивості заміщених кислот, в яких функціональна група достатньо віддалена від характеристичної (тобто карбоксильної COOH), зумовлюються, як правило, природою кожної групи. Однак α -заміщені кислоти, в α -положенні яких міститься певний замісник, виявляють специфічні особливості завдяки близькому розташуванню різних груп та їх взаємному впливу. Найяскравіше такі особливості виявляються при нагріванні α -заміщених карбонових кислот. Якщо кислота в α -положенні містить електроноакцепторну

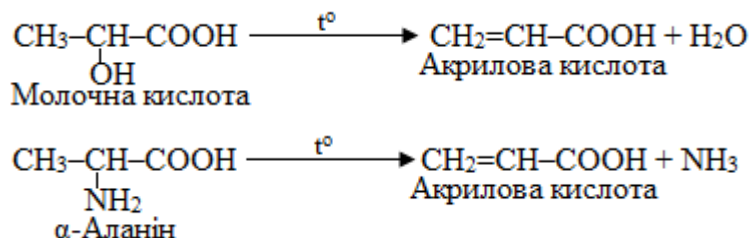
групу з негативним індуктивним ефектом ($-I$), вона дуже легко піддається декарбоксилюванню і втрачає свій карбоксил, наприклад:



До речі, до α -заміщених карбонових кислот можна віднести і молонову кислоту, розглядаючи її як *оцтову* ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$), що містить в α -положенні замісник – карбоксильну групу:



Однак із цієї закономірності вибиваються α -гідрокси- та α -амінокислоти, які при нагріванні піддаються не декарбоксилюванню, а дегідратації та дезамінуванню, тобто відщепленню води і амоніаку відповідно:

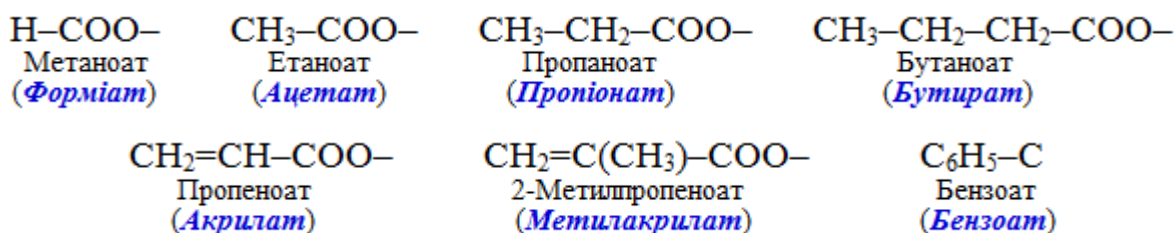


10.5.2 ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Серед органічних сполук дуже часто зустрічаються різноманітні похідні карбонових кислот, тому доцільно розглянути їх більш докладно, однак спочатку необхідно зупинитися на залишках карбонових кислот – карбоксилатів і ацилів.

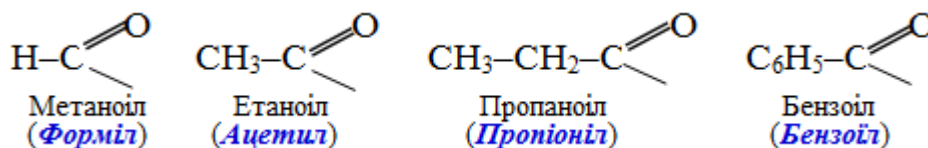
Карбоксилат ($\text{R}-\text{COO}-$) – залишок карбонової кислоти, що утворюється внаслідок відщеплення від карбоксильної групи атому гідрогену.

За номенклатурою IUPAC назви карбоксилатів походять від назв відповідних вуглеводнів, до яких додають закінчення *-oat*. Крім того, широко розповсюджені й *тривіальні назви*, особливо для перших членів гомологічних рядів, наприклад (у дужках наведені тривіальні назви карбоксилатних залишків):



Ацил ($R-C(O)-$) – залишок, що утворюється при відщепленні гідроксиду OH від карбоксильної групи карбонової кислоти.

Назви ацилів походять від назв відповідних вуглеводнів родопочаткової структури з додаванням суфіксу *-oil* (*-oil*), а за тривіальною номенклатурою – від назв карбоксилатів при заміщенні їх суфікса *-at* на *-il*. На практиці, як правило, приходиться зіткнутися лише з декількома ацилами:



Функціональні похідні карбонових кислот – це такі похідні, в яких гідроксил OH , що входить до складу карбоксильної групи $-COOH$, заміщений іншою групою. Залежно від природи і складу іншої групи функціональні похідні поділяються на певні типи (табл. 10.5).

Таблиця 10.5 – Функціональні похідні карбонових кислот

Загальна формула	Клас сполук	Приклади сполук
$R-C(=O)OR_1$	Естери	$CH_3-C(=O)OCH_3$ Метилетаноат (або метилетаноат)
$R-C(=O)O-OH$	Пероксикислоти	$CH_3-C(=O)O-OH$ Етаноїлгідрогенпероксид (або надоцтова кислота)
$R-C(=O)O-C(=O)R$	Ангідриди	$CH_3-C(=O)O-C(=O)CH_3$ Ангідрид етанової кислоти (або оцтовий ангідрид)
$R-C(=O)Hal$	Галогенангідриди	$CH_3-C(=O)Cl$ Етаноїлхлорид (або ацетилхлорид)
$R-C(=O)NH_2$	Аміди	$CH_3-C(=O)NH_2$ Етаноїламід (або ацетиламід)
$R-C\equiv N$	Нітрили	$CH_3-C\equiv N$ Етаннітрил (або ацетонітрил)

Найголовнішою властивістю функціональних похідних карбонових кислот є їх здатність вступати в **реакції ацилування**, при яких відбувається введення ацильного залишку ($R-C(O)-$) в молекулу субстрату – вихідної речовини, яким може бути алкоголь

R-ONa, спирт R-OH, ароматичні сполуки тощо. Найактивнішими в таких реакціях вважаються галогенангідриди і ангідриди карбонових кислот, що зумовлюється дією електронних ефектів (рис. 10.2).

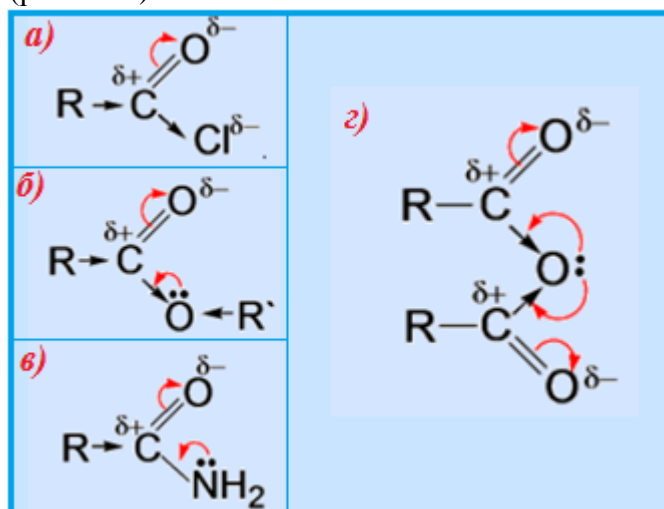
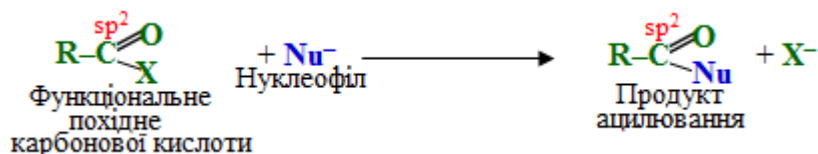


Рисунок 10.3 – Електронні ефекти в функціональних похідних карбонових кислот: а) галоген ангідриди; б) естери; в) амід; г) ангідриди. На схемі чорними стрілками показані напрямки дії індуктивного ефекту (*I*), а червоними – мезомерного (*M*)

Реакції ацилювання, прикладом якою є вже знайома по попередньому матеріалу реакція естерифікації, проходять за механізмом нуклеофільного заміщення S_N по sp^2 -гібридизованому атому карбону згідно з загальною схемою:



За активністю в реакціях ацилювання найважливіші функціональні похідні можна розташувати в певній послідовності (рис. 10.4).

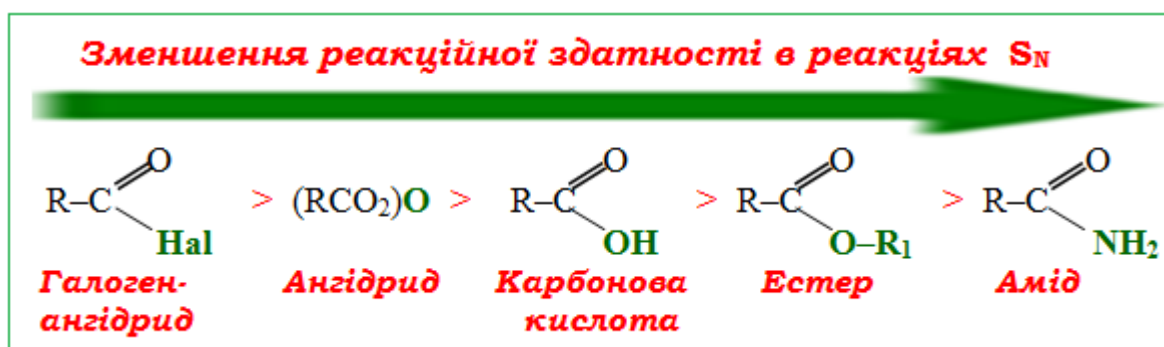
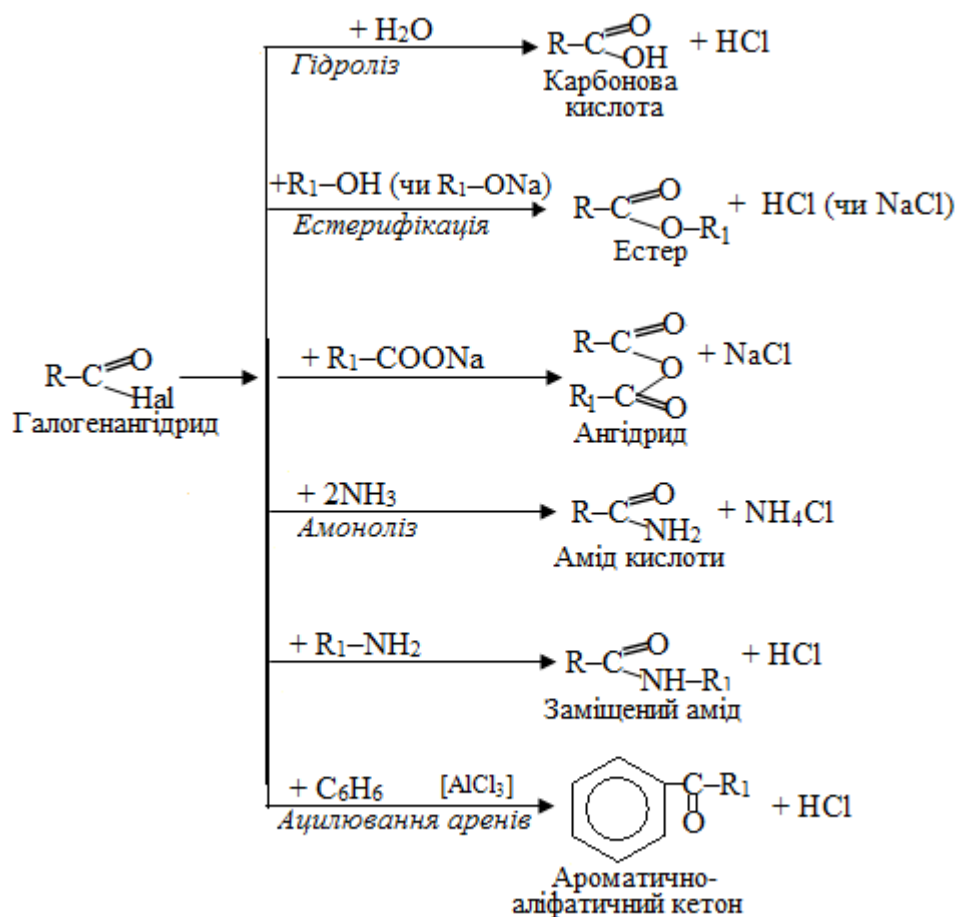


Рисунок 10.4 – Зменшення реакційної здатності функціональних похідних карбонових кислот в реакціях ацилювання

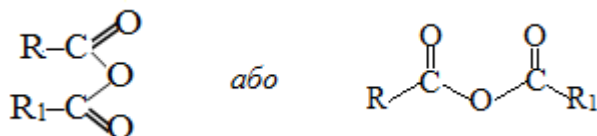
Галогенангідриди, або **ацилгалогеніди** ($\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{Hal}$) – це функціональні похідні карбонових кислот, в яких група OH в карбоксилі замінена галогеном.

Галогенангідриди характеризуються найвищою ацилувальною активністю, тобто здатністю швидко вводити до складу іншої сполуки-субстрату ацильну групу $\text{R}-\text{C}(\text{O})-$. Це пояснюється досить значною величиною часткового позитивного заряду δ^+ на карбонільному атомі C завдяки зміщенню електронної густини від нього до атомів кисню і галогену (рис. 10.3 а).

Найважливіші реакції ацилювання за участю галогенангідридів наведені на схемі:

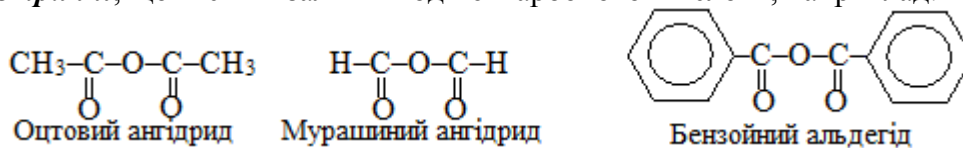


Ангідридами ($\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{R}_1$) називаються функціональні похідні карбонових кислот, загальний склад яких виражають структурою

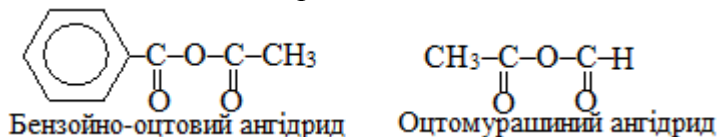


Залежно від будови ангідриди поділяють на типи:

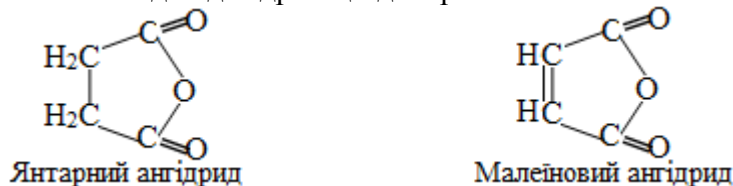
- **симетричні**, що містять залишки однієї карбонової кислоти, наприклад:



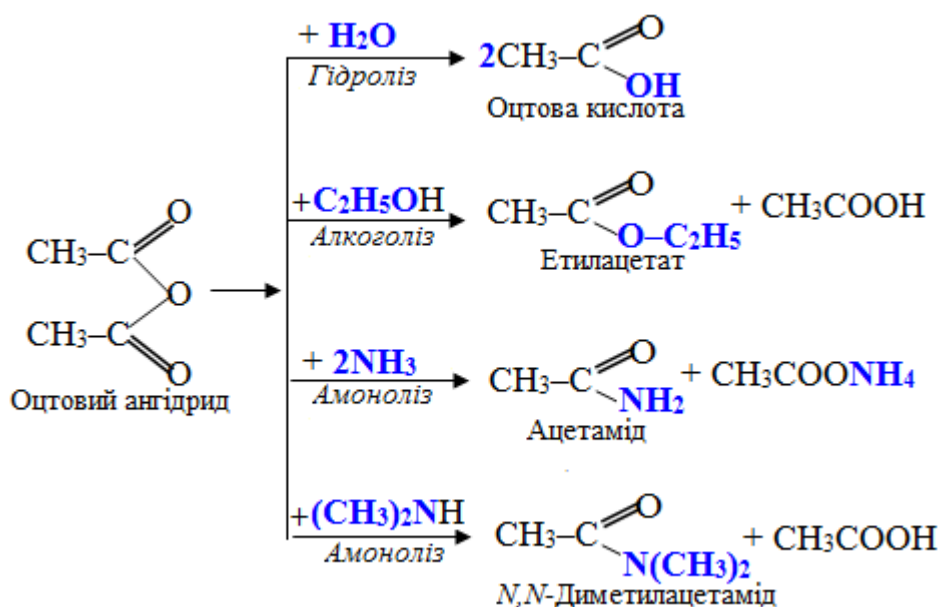
- **змішані**, які складаються із залишків різних кислот:



- **циклічні**, одержані внаслідок дегідратації дикарбонових кислот:

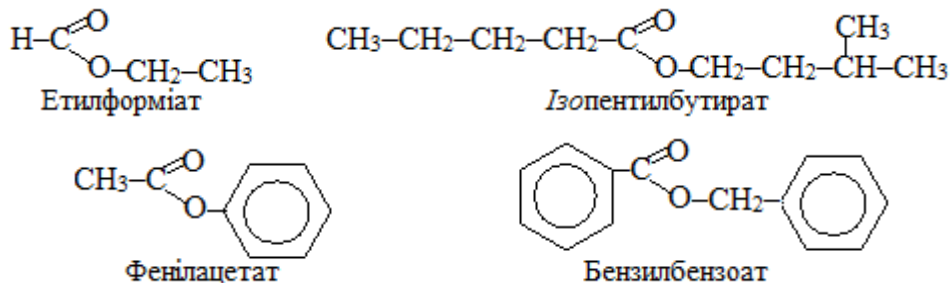


За своєю природою ангідриди нагадують галогенангідриди, але за ацилувальною здатністю поступаються їм, тому реакції проводять в умовах кислотного чи лужного каталіза. Розглянемо властивості ангідридів на прикладі оцтового ангідриду:



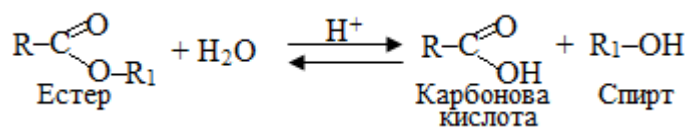
Естерами називаються функціональні похідні карбонових кислот загального складу R-C(O)-OR_1 .

Назви естерів складаються із назви – спиртового вуглеводневого радикалу, до якого додається назва карбоксилат-іону, причому перевагу віддають тривіальній номенклатурі, наприклад:

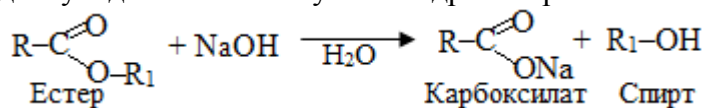


Здатність вступати у реакції нуклеофільного заміщення S_N у естерів виражена не так яскраво, як у ангідридів і галогенангідридів, однак вони можуть бути ацилувальними реагентами завдяки особливостям своєї будови (рис. 10.3 б).

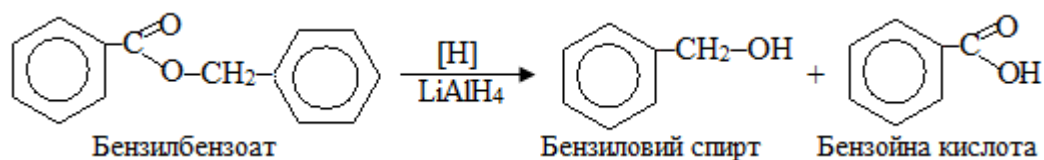
Гідроліз естерів може відбуватися як у кислому, так і в лужному середовищі. У першому випадку реакція є зворотною відносно реакції естерифікації. Зміщення рівноваги забезпечується великим надлишком нуклеофільного реагенту – води. У загальному випадку реакція має такий вигляд:



На відміну від кислотного лужний гідроліз протікає необоротно:

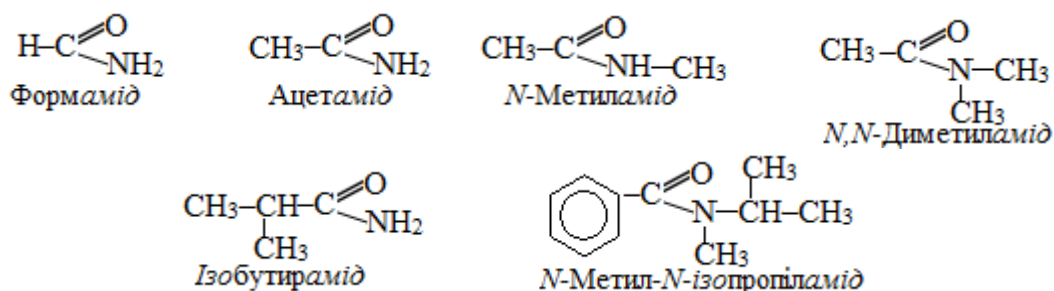


Відновлення естерів найчастіше приводить до спиртів, рідше – до альдегідів і етерів. Як відновники використовуються LiAlH_4 , HI , Na в ізопропіловому спирті:

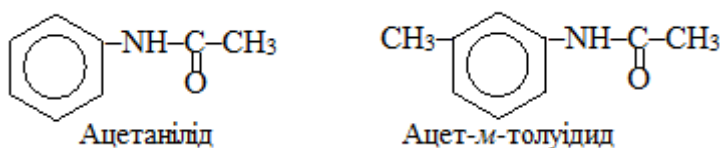


Амідами називаються функціональні похідні карбонових кислот загального складу $R-C(O)-NH_2-nR'_m$, де $n = 0, 1, 2$. Якщо $n \neq 0$, то такі аміди називаються ***N*-заміщеними**: $R-C(O)-NHR'$, $R-C(O)-NR'R''$.

Назви амідів утворюються шляхом додавання суфіксу *-амід* до назви кореня відповідного ацильного залишку. Для *N*-заміщених і *N,N*-заміщених амідів (тобто таких, в яких один чи обидва атоми Н аміногрупи заміщені на вуглеводневий радикал) передбачається введення курсивних літер *N* і *N,N* відповідно перед назвою радикалу-замісника, як це показано у наведених прикладах:

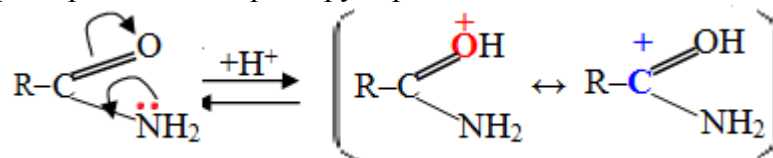


Для деяких амідів більш частіше використовують тривіальні назви, такі як *аніліди* (ацильовані похідні аніліну $C_6H_5-NH_2$) чи *толуїди* (ацильовані похідні толуїдинів $CH_3-C_6H_4-NH_2$), наприклад:

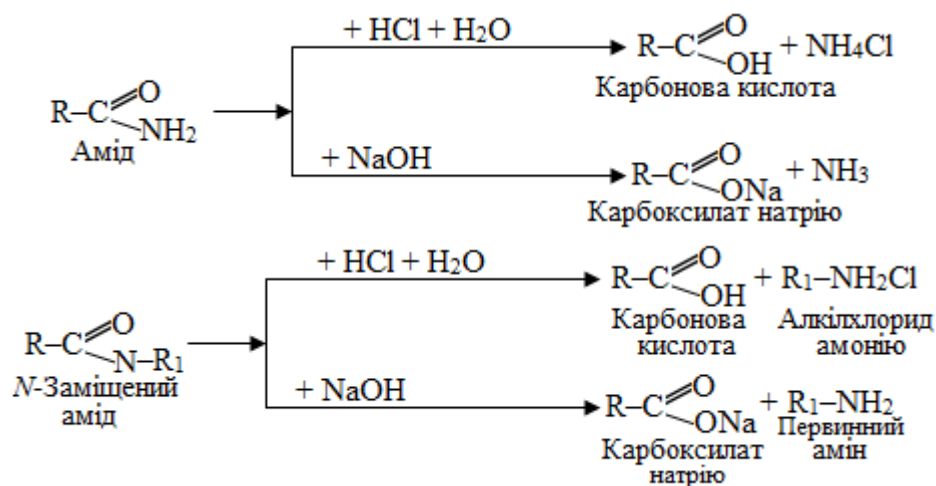


Реакційна здатність амідів зумовлюється їх електронною будовою, яка значною мірою нагадує будову карбоксильної групи у кислотах. Амідна група уявляє собою p, π -спряжену систему за рахунок неподіленої пари p -електронів атома нітрогену і π -електронів подвійного зв'язку $C=O$ (рис. 10.3 в).

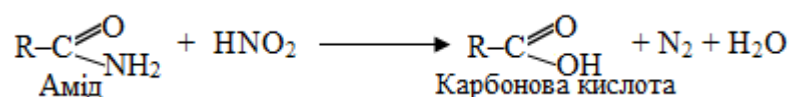
1. **Кислотно-основні властивості** зумовлюються, по-перше, здатністю атома О приєднувати протон ($+H^+$) при взаємодії з сильними мінеральними кислотами і, по-друге, незаміщеної аміногрупи відщеплювати протон ($-H^+$) під впливом сильної основи. Однак, і кислотні ($-H^+$), і основні ($+H^+$) властивості амідів надзвичайно слабкі, тому вони не мають самостійного значення, але сприяють пріоритетному напрямку тих чи інших реакцій залежно від природи реагентів і характеру середовища.



2. **Гідроліз амідів** проходить у кислому чи лужному середовищі при значно жорсткіших умовах, ніж гідроліз естерів. При цьому як кислотний, так і лужний гідроліз належать до необоротних процесів. Продуктом кислотного гідролізу є відповідна карбонова кислота, а продуктом лужного гідролізу – карбоксилат:

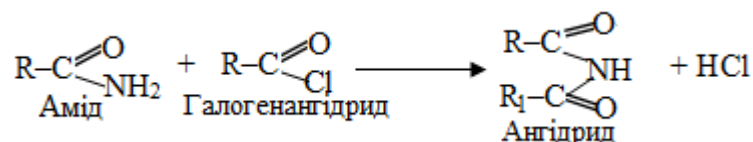


3. *Взаємодія з азотистою кислотою* приводить до утворення карбонової кислоти через проміжну нітрозосполуку (тобто сполуку, що містить нітрозогрупу –NO). Внаслідок реакції утворюється карбонова кислота і виділяється вільний азот – ця реакція є характерною для первинної аміногрупи:

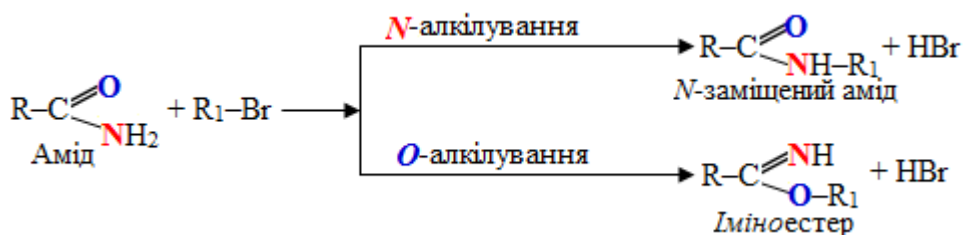


4. *Ацилювання амідів* ангідридами чи галогенангідридами при нагріванні незаміщених чи N-монозаміщених амідів з ангідридами і галогенангідридами. Ця реакція лежить в основі найголовнішого способу одержання імідів – діацильних похідних амоніаку, тобто таких сполук, які можна розглядати як продукт заміщення двох атомів Гідрогену в амоніаку NH₃ ацильними радикалами R–C(O)O–. Загальний склад імідів відповідає формулі R–C(O)–NH–C(O)–R₁.

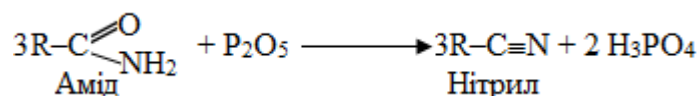
Ацилювання проходить за схемою:



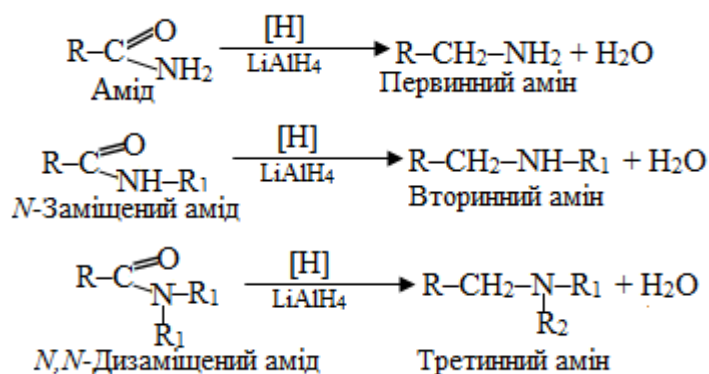
5. *Алкілювання амідів* галогеналканами проходить по-різному. Алкільний радикал може приєднуватися до атому Оксигену, внаслідок чого утворюються іміноестери – це так зване *O-алкілювання*. Однак рівною мірою може відбуватися заміщення атому Гідрогену в аміногрупі з утворенням N-заміщених амідів – *N-алкілювання*:



6. *Дегідратація*, внаслідок якої амідиди під дією водовідщеплювальних реагентів перетворюються в нітрили:



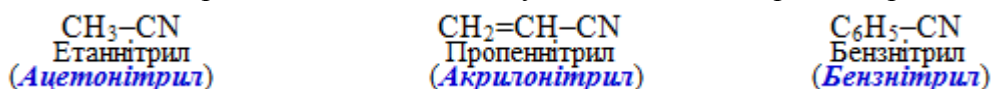
7. *Відновлення амідів* проходить складніше, ніж відновлення карбонільних сполук і естерів. Залежно від відновника амідиди можуть відновлюватися до амінів (під дією LiAlH₄) чи до альдегідів (натрієм у рідкому амоніаку):



Нітрилами (або **ціанідами**) називаються сполуки загального складу $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$, їх можна умовно вважати похідними карбонових кислот, в якому атом кисню і гідроксил карбоксильної групи заміщені атомом нітрогену.

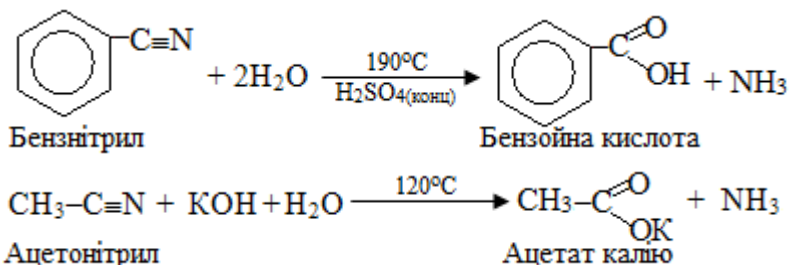
Нітрили розглядають разом з іншими похідними карбонових кислот лише формально, оскільки при їх гідролізі утворюють саме кислоти чи аміди кислот. Але насправді нітрили є самостійним класом органічних сполук і не належать до похідних карбонових кислот.

Назви нітрilів складаються двома способами. Згідно із першим, до назви відповідного вуглеводню додають закінчення *-нітрил*, а згідно з іншим – назва утворюється із назви кореня ацильного залишку і закінчення *-нітрил*, наприклад:

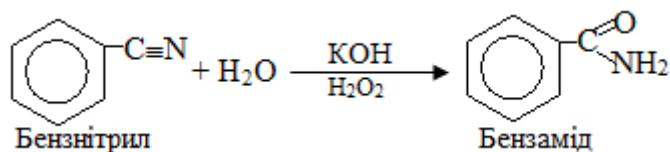


Розглянемо найважливіші хімічні властивості нітрilів.

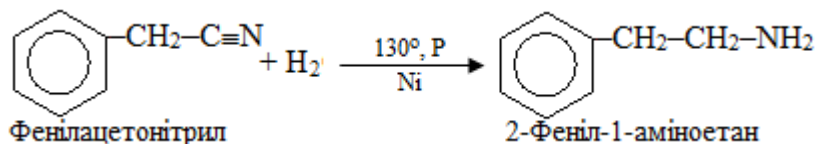
1. Гідроліз нітрilів проходить в кислому чи лужному середовищі при нагріванні з утворенням карбонових кислот чи їх солей:



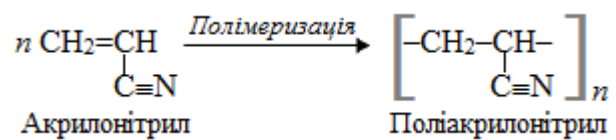
У присутності пероксидів внаслідок лужного гідролізу утворюються аміди:



2. Відновлення нітрilів відбувається різними методами: каталітичним гідруванням, дією алюмогідридом літію або натрієм в етанолі. Продуктами відновлення є первинні аміни:



3. Полімеризація. Насправді полімеризації піддають нітрили, що містять кратні зв'язки в карбоновому ланцюгу. Особливо важливою є полімеризація акрилонітрилу, продукти якої використовуються для виробництва дивінілнітрильного каучука і акрилонітрилу (з нього виготовляють синтетичні волокна нітрон (акрилан)):



5.3 ГЕНЕТИЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК МІЖ КАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ ТА ЇХ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ПОХІДНИМИ

Між окремими типами функціональних похідних карбонових кислот існує генетичний зв'язок, за певних умов вони здатні перетворюватися одне в одного (рис. 10.5).

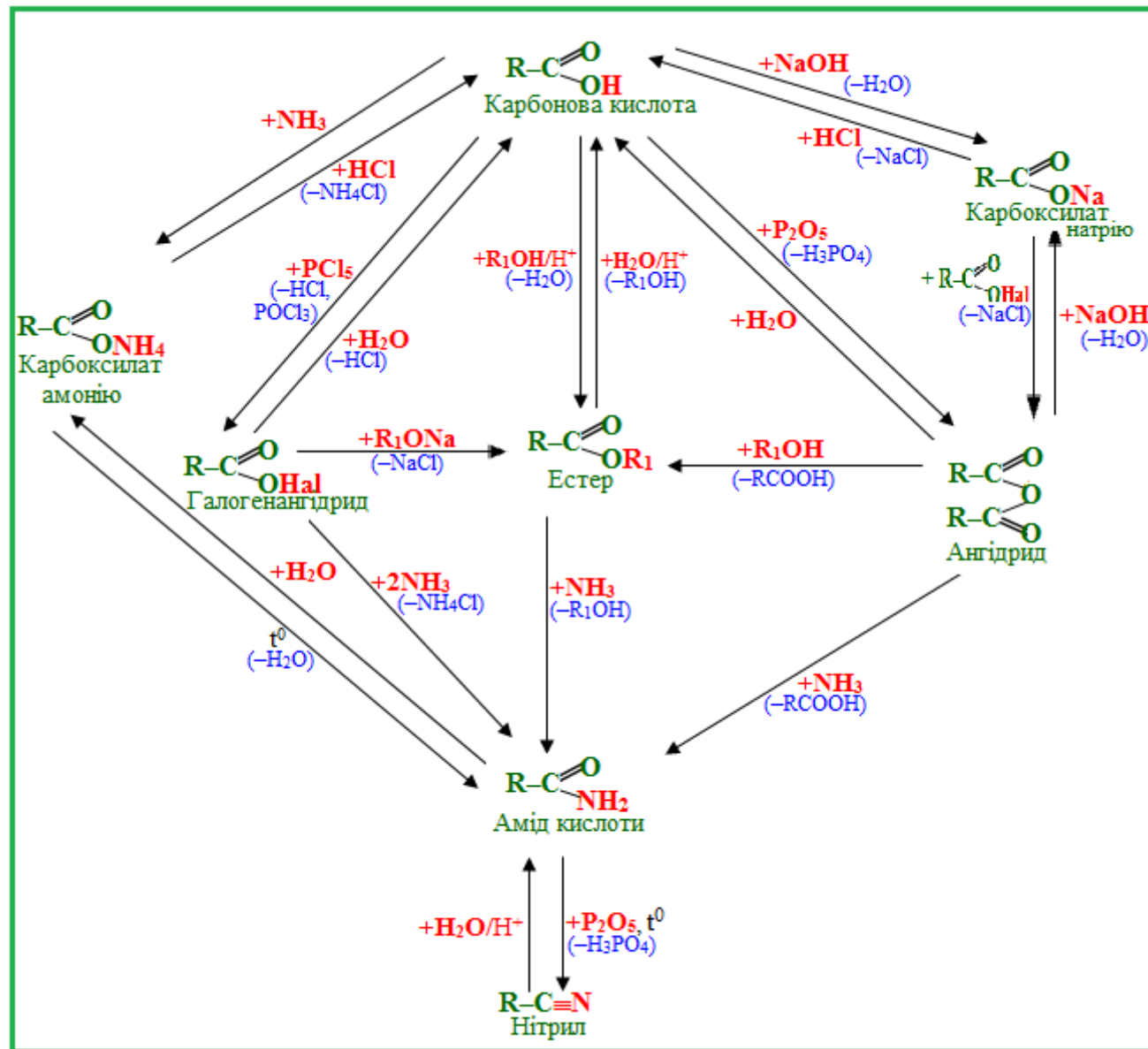
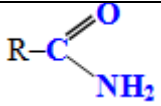
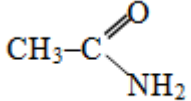
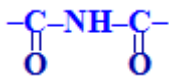
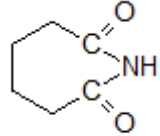
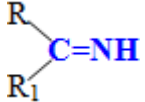
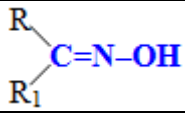
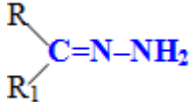


Рисунок 10.5 – Схема взаємних перетворень функціональних похідних карбонових кислот

10.6 НІТРОГЕНВМІСНІ СПОЛУКИ

Сучасна органічна хімія має справу з досить великою кількістю нітрогенвмісних функціональних груп, яким відповідають окремі класи сполук (табл. 10.6).

Таблиця 10.6 – Нітрогенвмісні сполуки

Функціональна група	Клас органічних сполук		
	Загальна формула	Назва	Приклади
Нітрогрупа	$R-NO_2$	Нітросполуки	$C_6H_5-NO_2$ Нітробензен
Нітратна	$R-O-NO_2$	Нітратні естери	CH_3-O-NO_2 Метилнітрат
Нітрозогрупа	$R-N=O$	Нітросо-сполуки	$C_6H_5-N=O$ Нітрособензен
Нітритна	$R-O-NO$	Нітритні естери	CH_3-ONO Метилнітрит
Аміногрупа	$R-NH_2$	Аміни	CH_3-NH_2 Амінометан
Амідна		Аміди карбонових кислот	 Етанамід (ацетамід)
Імідна		Іміди двохосновних кислот	 Імід адипінової кислоти
Імінна		Іміни оксосполук (основи Шиффа)	$CH_3-CH=NH$ Ацетальдімін
Сульфон-амідна	$R-SO_2-NH_2$	Аміди сульфонових кислот	$CH_3-SO_2-NH_2$ Метансульфонамід
Ціаногрупа	$R-C\equiv N$	Нітрили	$CH_3-C\equiv N$ Ацетонітрил
Карбіламінна	$R-N\equiv C$	Ізонітрили	$CH_3-N\equiv C$ Метилізоціанід
Оксимна		Оксими	$(CH_3)_2C=N-OH$ Оксим ацетону
Азинна	$R-CH=N-N=CH-R_1$	Азини	$CH_3-CH=N-N=CH-CH_3$ Азин ацетальдегіду
Гідразинна		Гідразони	$CH_3-CH=N-NH_2$ Ацетгідразон
Діазогрупа	$\bar{R}-N^+\equiv N$	Діазосполуки	$\bar{C}H_2-N^+\equiv N$ Діазометан
Азогрупа	$R-N=N-R$	Діазени (азосполуки)	$C_6H_5-N=N-C_6H_5$ Азобензен

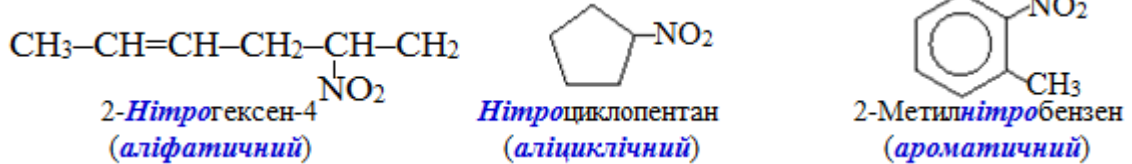
Нітронова		Нітронові кислоти	 Етаннітронова кислота
Семі-карбазидна		Семікарбазони	 Семікарбазон ацетону

Але при вивченні основ органічної хімії звичайно зіткаються з найбільш розповсюдженими класами органічних речовин – нітро- і амінопохідними.

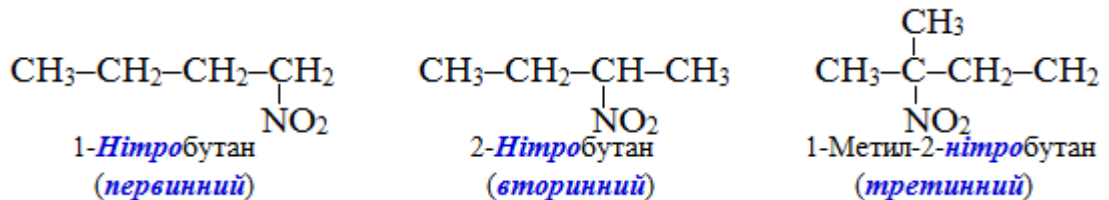
Нітросполуки – це похідні вуглеводнів, до складу яких входять нітрогрупи ($-NO_2$), безпосередньо сполучені з карбоновим ланцюгом.

Назви нітросполук складаються за принципами замісничкової номенклатури IUPAC шляхом додавання до назви родопочаткової структури префіксу *нітро*, перед яким зазначаються локанти нітрогруп і (у разі необхідності) множувальні частки *ди-*, *три-*, *тетра-* та ін.

Залежно від природи ланцюгу нітросполуки поділяють на гомологічні ряди: *аліфатичні*, що мають насичений чи ненасичений ланцюг; *аліциклічні* з замкнутим ланцюгом; *ароматичні*, в основі будови яких лежить бензенове кільце, наприклад:



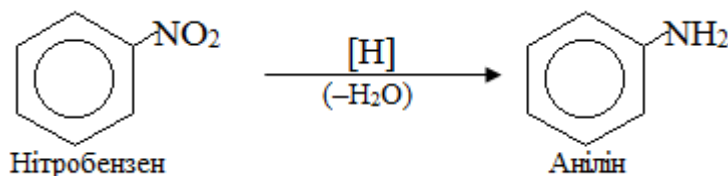
За положенням нітрогрупи нітросполуки можуть бути *первинними*, *вторинними* чи *третинними*, наприклад:



Залежно від кількості нітрогруп розрізняють *моно-*, *ди-* і *полізаміщені нітропохідні*, наприклад:

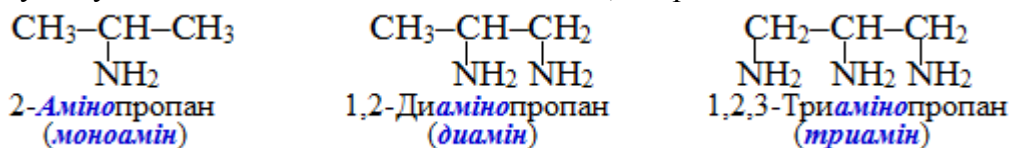


Хімічні властивості нітросполук виражаються достатньо специфічними і складними реакціями, але найчастіше в органічному синтезі звертаються до їх відновлення – **реакція Зініна**, яка проходить через ряд послідовних стадій з утворенням проміжних сполук, але кінцевим продуктом є аміни, наприклад:

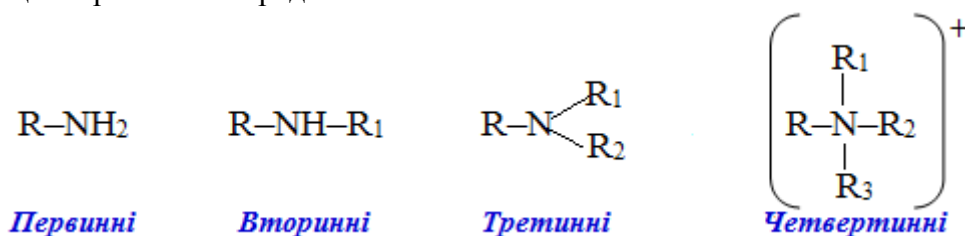


Аміни – це органічні сполуки, які можна розглядати як похідні вуглеводнів, що містять одну чи декілька аміногруп $-NH_2$, або як похідні амоніаку NH_3 , в яких один, два чи три атоми гідрогену заміщені на вуглеводневі радикали.

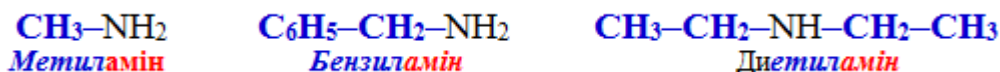
Як і інші класи органічних сполук, аміни класифікують залежно від природи вуглеводневих радикалів на окремі ряди: *аліфатичні*, що мають незамкнутий насичений або ненасичений карбоновий ланцюг нормальної чи розгалуженої будови; *аліциклічні*, в яких аміногрупа сполучена з насиченим чи ненасиченим циклом; *ароматичні*, в яких аміногрупа безпосередньо сполучена з бензеновим кільцем. За кількістю аміногруп аміносполуки бувають такими: *моно-*, *ди-* і *поліаміни*, наприклад:



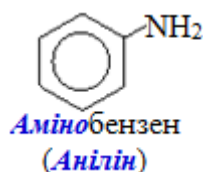
Залежно від кількості вуглеводневих радикалів, сполучених з аміногрупою, аміни поділяються на *первинні*, в яких аміногрупа зв'язана тільки з одним радикалом; *вторинні*, в яких аміногрупа сполучена з двома вуглеводневими радикалами; *третинні*, в яких аміногрупа сполучена з трьома вуглеводневими радикалами; *четвертинні*, що уявляють собою амонійні солі чи основи, які можна розглядати як похідні іону амонію NH_4^+ – у них атоми Н заміщені органічними радикалами:



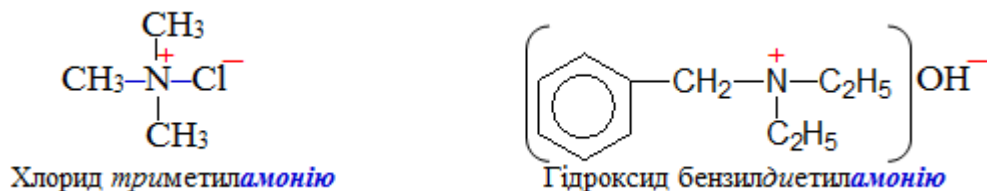
Назви поліамінів складаються згідно із замісниковим методом IUPAC, як це було показано у наведених вище структурах, а назви моноамінів – переважно за радикально-функціональним способом, наприклад:



Для деяких аміносполук частіше застосовують *тривіальні* назви, наприклад, амінобензен більш відомий як *анілін*:

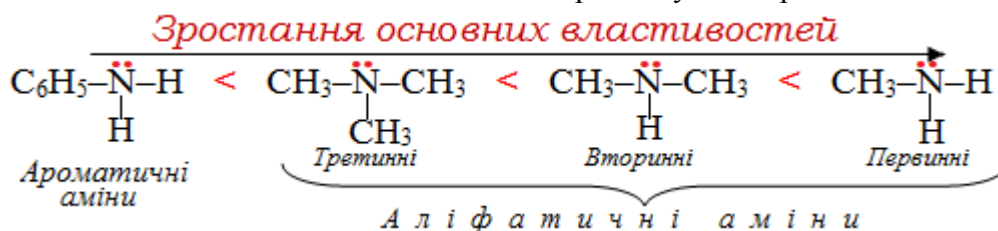


Четвертинні аміни називають, базуючись як на родопочатковій структурі на катіоні амонію (NH_4^+), в якому три атоми гідрогену заміщені вуглеводневими радикалами, а четвертий атом Н – негативно зарядженою частинкою, наприклад:

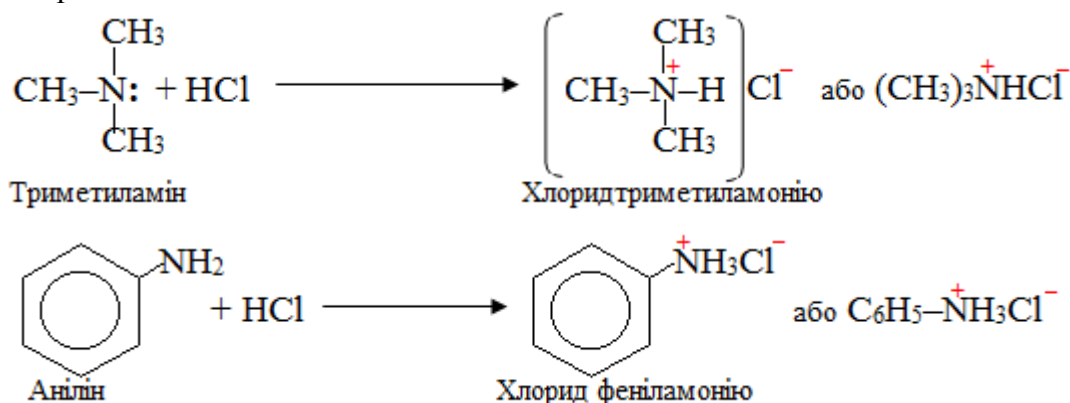


Хімічні властивості аміносполук обумовлюються як будовою вуглеводневого радикалу, так і характеру аміногрупи. Завдяки наявності неподіленої електронної пари на атомі :N аліфатичні аміни мають основні властивості. Виключенням є четвертинні аміни, в яких електронна пара атому :N утворює зв'язок з аніоном, тому, як наслідок, основні властивості для них не притаманні. А в молекулах ароматичних амінів неподілена електронна пара нітрогену бере участь в утворенні єдиної спряженої системи з π -

електронами ароматичного кільця, що спричиняє зменшенню основних властивостей. За зменшенням основних властивостей аміни можна розташувати в ряд:



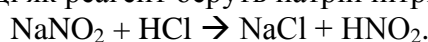
1. Основні властивості аміносполук виявляються у взаємодії з кислотами з утворенням солей, наприклад:



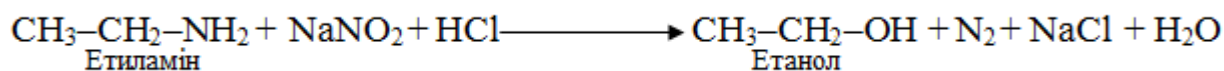
Аліфатичні аміни навіть взаємодіють з водою з утворенням достатньо сильних основ, які дають лужну реакцію на лакмус:



2. Взаємодія з нітритною кислотою, на чому засновуються методи ідентифікації амінів різних типів, які вступають в реакцію з HNO_2 неоднаково. Зважаючи на нестійкість нітритної кислоти, на практиці як реагент беруть натрій нітрит у хлоридному середовищі:



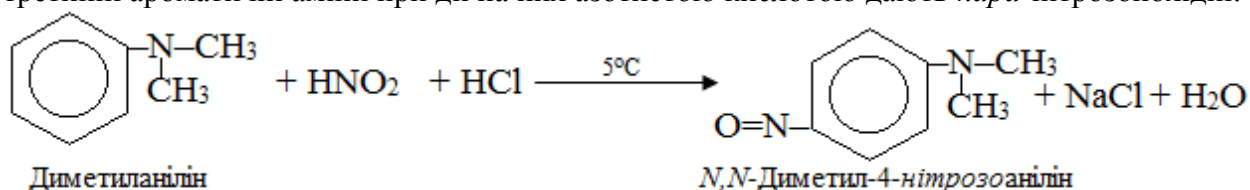
Внаслідок реакції з HNO_2 первинних аліфатичних амінів виділяється азот:



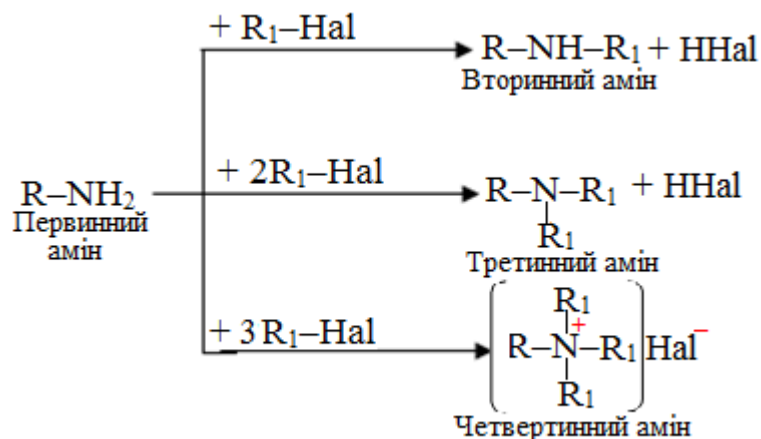
Вторинні аміни (аліфатичні та ароматичні) при взаємодії з нітритною кислотою утворюють *N*-нітросоаміни – нерозчинні у воді олієподібні рідини чи тверді речовини жовтого кольору, наприклад:



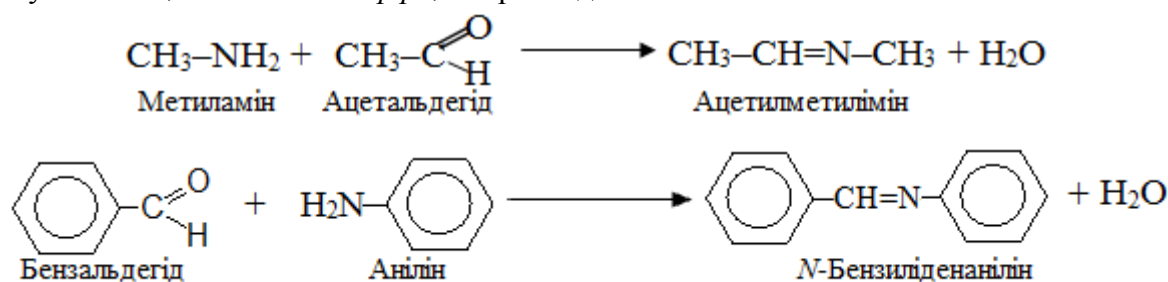
Третинні аліфатичні аміни за низьких температур з HNO_3 не взаємодіють, а третинні ароматичні аміни при дії на них азотистою кислотою дають *para*-нітросопохідні:



3. Алкілювання амінів дає вторинні, третинні і навіть четвертинні амінів за схемою:



4. Взаємодія з карбонільними сполуками, приводить до нового класу нітрогеновмісних сполук – імінів, або основ Шиффа, наприклад:



5. Ацилювання амінів карбоновими кислотами та їх похідними, внаслідок якого первинні та вторинні аміни перетворюються відповідно у моно- і дизамінені амідні кислот, наприклад, ацилювання оцтовою кислотою: Подібним чином проходять реакції ацилювання з галогенангідритами і ангідридами карбонових кислот

