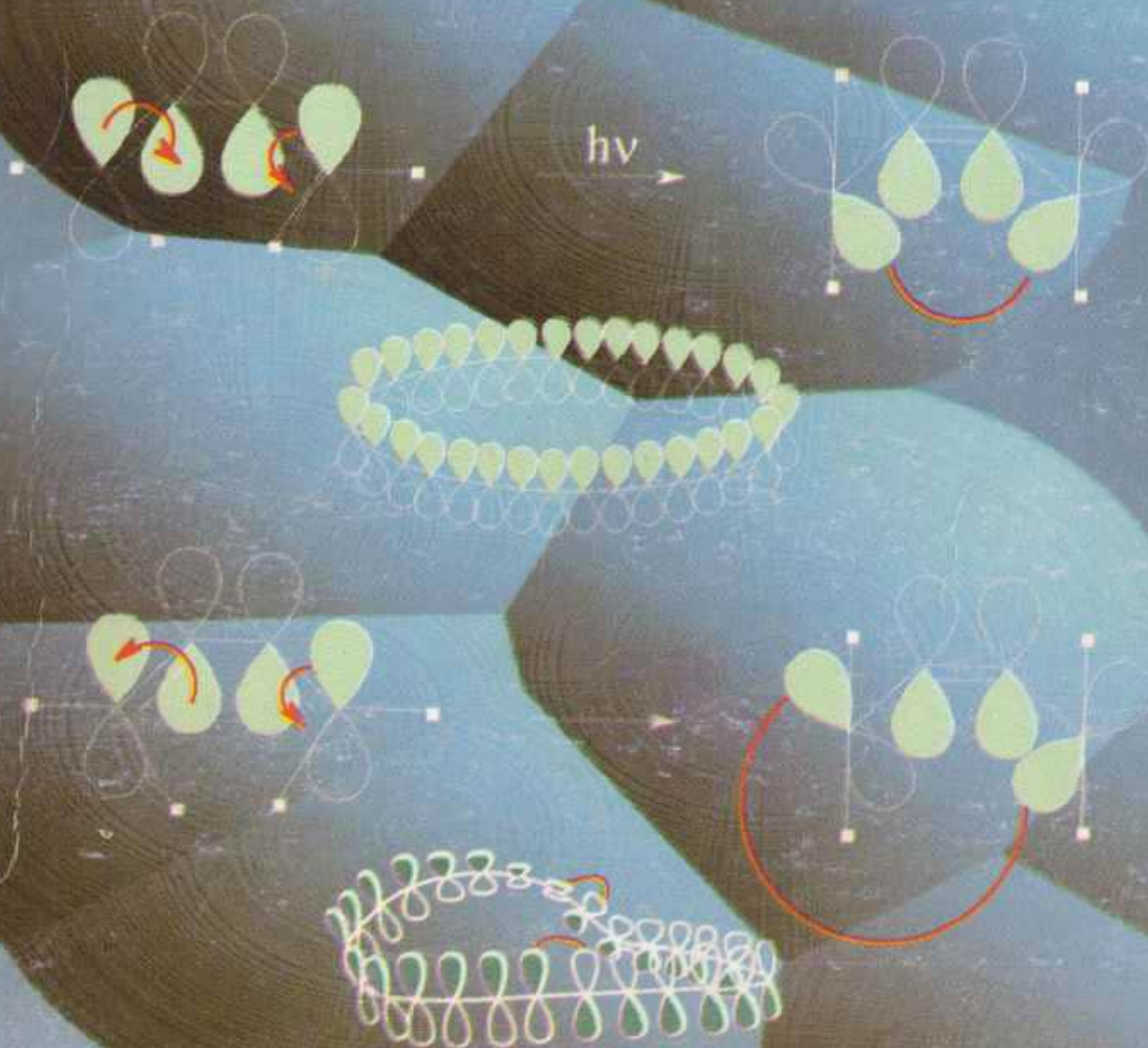


М.Д. Обушак, Є.Є. Біла

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ



Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

М.Д. Обушак, Є.Є. Біла

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Частина 1

Львів
Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка
2004

ББК Г 2 я 73

О 26

УДК 547 (075.8)

Рецензенти: *В.П. Новіков*, д-р хім. наук, проф. (НУ "Львівська політехніка");
Ю.О. Ластухін, канд. хім. наук, доц. (НУ "Львівська політехніка").

Обушак М.Д., Біла Є.Є.

Органічна хімія. Частина 1. Навч. посібн. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2004. – 204 с.

У посібнику стисло викладено курс органічної хімії, окреслено тенденції її розвитку. Розглядаються основні класи органічних сполук, їхня будова, властивості, одержання. Значна увага приділена механізмам реакцій. Матеріал підібраний із врахуванням найважливіших досягнень органічної хімії за останні роки.

Для студентів хімічних факультетів, викладачів та вчителів хімії.

*Рекомендовано до друку
Вченою Радою
Львівського національного університету
імені Івана Франка
Протокол № 19/11 від 27.11.2002*

Редактор М.М. Мартиняк

ISBN 966-613-179-X

© М.Д. Обушак, Є.Є. Біла 2004

ВСТУП

Органічна хімія – одна з найважливіших природничих дисциплін, яка постійно і швидко розвивається. Теоретичним фундаментом органічної хімії є чіткі уявлення про електронну будову речовин і принципи, за якими ці речовини взаємодіють між собою.

Засвоєння основ теорії дає змогу звести величезну кількість відомих перетворень органічних сполук до невеликої кількості їхніх типів з однаковими (чи близькими) механізмами. Тому під час вивчення органічної хімії головну увагу треба приділяти виявленню відповідностей між структурою речовини і її реакційною здатністю.

Ще один аспект, на який необхідно звернути увагу, – це тісний контакт людей з органічними речовинами у повсякденному житті. Органічні речовини стійко увійшли в наш побут. Це і різноманітні полімерні матеріали, і лікувальні препарати, і наша їжа, це і предмети гігієни, косметика тощо. Проте маніпулюючи з цими сполуками, що мають різні властивості, ми часто не задумуємося про можливі наслідки наших дій, адже часто навіть у домашніх умовах може відбуватися взаємодія або розпад органічних речовин. Щоб передбачити ці наслідки і більш свідомо користуватись результатами науково-технічного прогресу, потрібно знати основи органічної хімії.

1. БУДОВА ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

1.1. Предмет органічної хімії. Історичний аспект

Органічна хімія – це наука, що вивчає сполуки карбону – вуглеводні та їхні похідні, у складі яких можуть бути чи не всі елементи періодичної системи. Однак правильніше сказати, що предметом органічної хімії є, перш за все, принципи і закони, які визначають будову органічних сполук, їх синтез та перетворення. Принципово те, що органічна хімія постійно розвиває свій предмет, оскільки хіміки-органіки синтезують щораз більше нових речовин, які часто виявляють оригінальні властивості. Вивчення цих властивостей зумовлює нові синтези, в чому й полягає особлива діалектика цієї науки. Спектр об'єктів дослідження в органічній хімії постійно розширюється, на сьогодні відомо понад 10 мільйонів органічних речовин, і ця кількість збільшується дуже швидко, тоді як неорганічних речовин описано в десятки разів менше. Особливе місце органічної хімії у системі хімічних наук зумовлене тим, що вона вивчає більш високоорганізовану матерію, ніж неорганічна хімія, і тісно пов'язана з біологією, оскільки органічні речовини є продуктами життєдіяльності тварин і рослин.

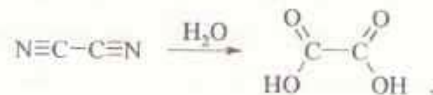
Уважається, що наука досягає зрілості тоді, коли їй вдається виразити головні результати своїх досліджень у формулюваннях фундаментальних законів. Органічна хімія є відносно молодою наукою, яка розвивається. Однак, з іншого боку, ця наука суттєво заглибилась у пізнання матеріального світу, в тому числі у природу живого. Її досягнення значною мірою визначають світогляд людей і рівень сучасної цивілізації.

Шлях до пізнання природи органічних сполук був складним. Деякі органічні сполуки в більш чи менш чистому вигляді відомі здавна: оцет,

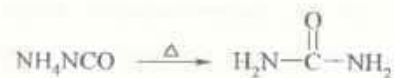
барвники (індиго, пурпур, алізарин), ефірні олії, цукор, вино, пиво, скипидар, крохмаль, жири тощо. Пізніше люди навчились змінювати деякі речовини та відтворювати природні процеси в широких масштабах і в змінених (штучних) умовах. Зазначимо, що деякі органічні сполуки були одержані ще алхіміками (наприклад, карбамід, діетиловий етер). Мабуть, найпершим методом переробки природної сировини була перегонка. Так виділили оцтову кислоту, етиловий спирт, бурштинову та бензойну кислоти (із природних смол). У другій половині XVIII ст. – на початку XIX ст. з рослин та об'єктів тваринного походження вже було виділено багато сполук. Це, передусім, органічні кислоти (щавлева, лимонна, молочна, винна, яблучна та інші) й природні органічні основи – алкалоїди.

Саме тоді й зародилась наука органічна хімія (наука, що вивчає сполуки, виділені з організмів (Берцеліус, 1807)). На той час домінувала думка про те, що хімія живої природи принципово відмінна від хімії мертвої природи (мінеральної хімії), тому що хімічні перетворення в організмах відбуваються за участю особливої «життєвої сили». Таку теорію пізніше назвали *віталізмом* (від лат. *vita* – життя).

Однак невдовзі (1824) Фрідріх Велер (учень Берцеліуса) отримав відому вже органічну речовину – щавлеву (оксалатну) кислоту – гідролізом диціану, який уважали неорганічним продуктом:



а в 1828 р. перетворив ізоціанат амонію (неорганічну речовину) в сечовину (карбамід).



В ході подальшого викладу матеріалу корисно буде пам'ятати три важливі положення, які допоможуть його систематизувати:

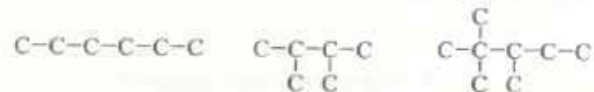
- існує *три основні типи реакцій* – заміщення, приєднання, елімінування;
- в цих реакціях беруть участь *три типи реагентів* – нуклеофіли, електрофіли і радикали;
- є *лише два види факторів* – електронні та стеричні, через які атоми або групи атомів впливають на реакційну здатність активних центрів, що беруть участь у реакції.

2. АЛКАНИ

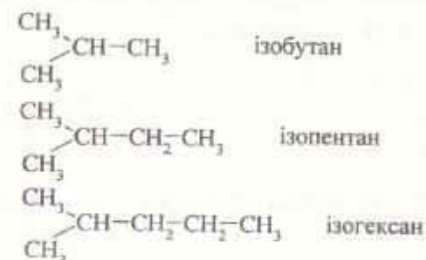
Інші назви цього класу сполук – *насичені вуглеводні, парафіни* (лат. *parum* – мало, *affinis* – має спорідненість). Стара назва – *жирні* або *аліфатичні вуглеводні* (лат. *alifatic* – жирний), оскільки перші вивчені сполуки відносили до жирів.

Алкани утворюють гомологічний ряд із загальною формулою C_nH_{2n+2} . Сусідні члени ряду (гомологи) відрізняються на групу CH_2 , яку називають гомологічною різницею.

Назви перших чотирьох насичених вуглеводнів (метан, етан, пропан, бутан) сформувалися історично. З п'ятого члена гомологічного ряду назви відповідають грецьким чи латинським числівникам з додаванням суфікса *-ан*. Карбоновий ланцюг може бути нормальним (*n*-алкани) і розгалуженим:

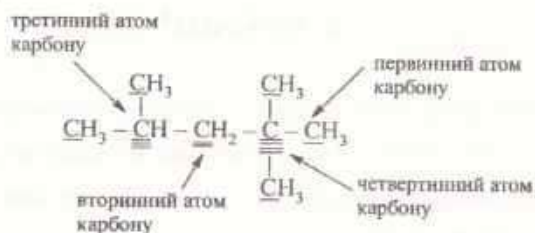


Якщо в кінці ланцюга є група $(CH_3)_2CH-$, то назву вуглеводню утворюють за допомогою префікса *-ізо*, зазначаючи загальну кількість атомів карбону:

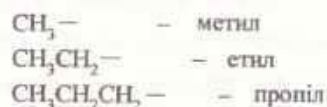


Атоми карбону можуть бути *первинними, вторинними, третинними, четвертинними*. Первинні атоми карбону зв'язані з одним атомом

карбону, вторинні – з двома, третинні і четвертинні, відповідно, – з трьома і чотирма:



Якщо від молекули алкану відірвати атом гідрогену, то утвориться *одновалентний радикал*. Його назву утворюють заміною суфікса *-ан* на *-ил (-il)*, загальна назва радикалів – алкіл.



Двовалентний радикал $-\text{CH}_2-$ називають *метилен*, а тривалентний радикал $\equiv\text{CH}-$ *метин*.

2.1. Номенклатура алканів

Для побудови назв насичених вуглеводнів за номенклатурою IUPAC користуються такими правилами:

1. Вибирають основний ланцюг. Таким ланцюгом є найдовший і з найбільшою кількістю розгалужень:

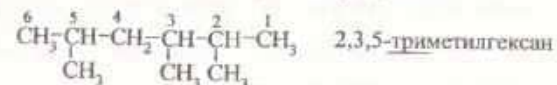


Для структури 2 шестиатомний ланцюг *b* був би менш розгалужений, ніж ланцюг *a*.

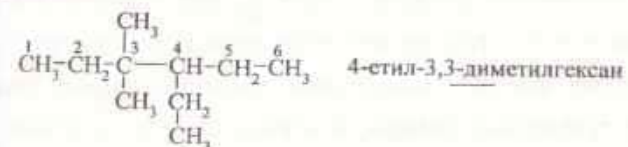
2. Нумерують атоми карбону основного ланцюга так, щоб замісники (радикали) отримали найменші номери. **Замісниками** вважають усі

атоми або групи, що заміщують атоми гідрогену в основному ланцюзі. Якщо на однаковій відстані від кінців ланцюга є різні радикали, то нумерацію визначають алфавітним порядком. Якщо є кілька варіантів нумерації, то нумерують так, щоб сума номерів замісників була найменшою.

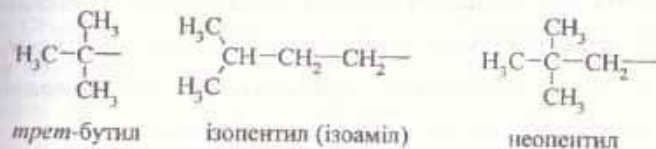
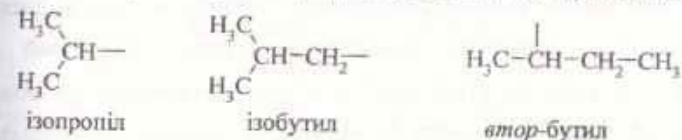
3. Називають основний ланцюг, використовуючи назви відповідних насичених вуглеводнів і додаючи у префіксі назви замісників (радикалів). Безпосередньо перед кожним замісником цифрою (локантом) зазначають місцезонашування замісника. За наявності кількох однакових замісників їх позначають, використовуючи помножувальні префікси: ди-, три-, тетра-, пента:



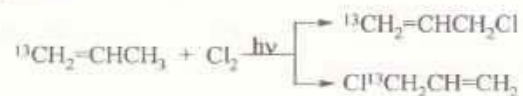
4. Префіксові позначення замісників перелічують у алфавітному порядку. Помножувальні префікси в алфавітному переліку не враховуються:



Для деяких розгалужених радикалів збереглися тривіальні назви.



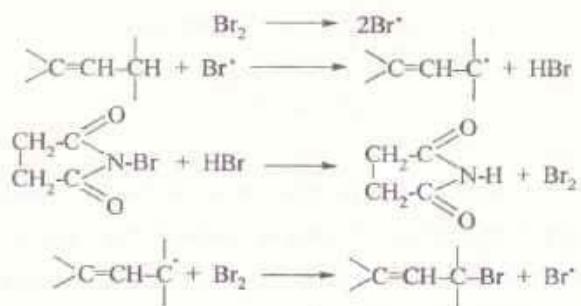
Використання ізотопної мітки веде до утворення двох ізомерних продуктів хлорування:



Це є доказом утворення делокалізованої системи π - p -зв'язків:



Для бромовання в алільне положення використовують *N*-бромсукцинімід (NBS). Реакцію ведуть за умов нагрівання чи опромінення в ультрафіолетовому діапазоні. З'ясовано, що NBS при цьому радикалів не утворює, а є постійним джерелом малої кількості броду (якби броду було багато, то відбувалося б його електрофільне приєднання):



Металокомплексний каталіз

Про застосування комплексів перехідних металів як каталізаторів уже згадано (див. с. 63). Останнім часом цей напрям органічного синтезу стрімко розвивається. Стало можливим проводити ті реакції (навіть у

промислових масштабах), які раніше не мали препаративного застосування. Цю галузь органічного синтезу називають *металокомплексним каталізом*. Розглянемо деякі приклади.

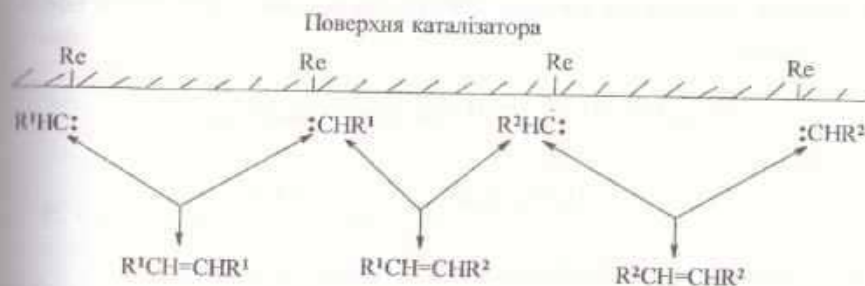
1. Метатезис олефінів. Цікавою є реакція диспропорціонування олефінів (реакція метатезису):



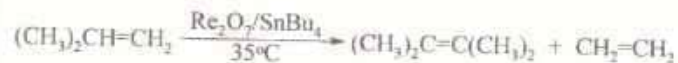
Каталізатори:

- гетерогенні (сполуки перехідних металів, нанесені на інертний носій – $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Re}_2\text{O}_7$);
- гомогенні ($\text{NbCl}_6 - \text{SnBu}_4$, $\text{MoCl}_6 - \text{SnBu}_4$).

Уважають, що відбувається гомоліз обидвох C–C зв'язків вільного фрагмента (π і σ):



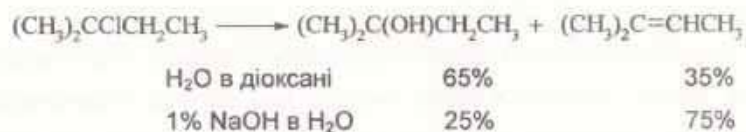
Реакцію добре застосовувати, якщо алкени значно відрізняються за температурами кипіння (легко розділяються). Тому метатезис використовують стосовно термінальних алкенів (алкенів, у яких подвійний зв'язок міститься на кінці ланцюга), оскільки одним з продуктів у цьому разі є етилен, що виділяється у вигляді газу:



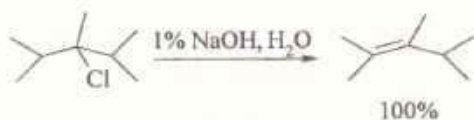
5.2. РЕАКЦІЇ ЕЛІМІНУВАННЯ

5.2.1. Елімінування за E1 механізмом

Як уже зазначено, реакції нуклеофільного заміщення іноді можуть супроводжуватися елімінуванням. Особливо це стосується реакцій біля третинного атома карбону. Наприклад, у разі гідролізу трет-амілхлориду у водному діоксані побічним продуктом є 2-метил-2-бутен. При спробі підсилити нуклеофільність води додаванням невеликої кількості лугу побічний процес стає основним:



Цей результат пояснюють протонною рухливістю атомів гідрогену в β-положенні до карбокатионного центру, який виникає внаслідок дисоціації зв'язку C—Cl в іонізуючому розчиннику. Отже, нуклеофіли, що є в реакційному середовищі (вода, гідроксид-іон), можуть виявляти стосовно карбокатиона не лише нуклеофільні, а й основні властивості, зв'язуючи атоми гідрогену у вигляді протонів. Інтермедіатом у цьому процесі є карбокатион, як і в реакції S_N2. Карбокатион у цьому разі перетворюється в алкен (E1-механізм). Елімінування галогеноводню може відбуватися і за синхронним механізмом E2. Збільшення екранованості реакційного центру веде до того, що утворюється винятково олефін:



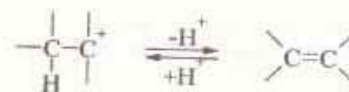
Зазначимо, що елімінування в третинних алкілгалогенідах може відбуватися і тоді, коли роль основи виконує не лише гідроксид-іон, а й інші нуклеофіли (NO₂⁻, CN⁻ тощо).

Протон може бути елімінований з сусідніх до атома галогену положень. При цьому утворювалися б ізомерні олефіни. Однак реакція є селективною і відбувається за правилом Зайцева (див. с.59).

Правило Зайцева – унаслідок дегідрогалогенування алкілгалогенідів утворюються переважно найбільш заміщені алкени.

Це правило виконується незалежно від того, за яким механізмом (E1 чи E2) відбувається реакція.

Реакція елімінування E1 оборотна. Алкен може протонуватися, перетворюючись у карбокатион:

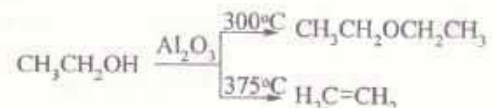


З цієї причини в реакційній суміші накопичується стійкіший, менш здатний до протонування алкен. Таким є алкен з найбільш можливою кількістю замісників при подвійному зв'язку (найбільше розгалужений алкен).

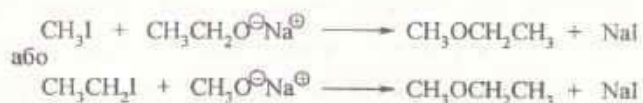
Вторинні алкілгалогеніди займають проміжне положення між первинними і третинними за здатністю вступати в реакції елімінування. Це означає, що за певних умов (протонний розчинник, нуклеофіл, що виявляє основні властивості, субстрат – алкілідрид) відбуватиметься переважно E1-реакція, а не нуклеофільне заміщення.

Тому проведення реакції потребує дотримання відповідних умов з обов'язковим видаленням води для зсуву рівноваги реакції праворуч.

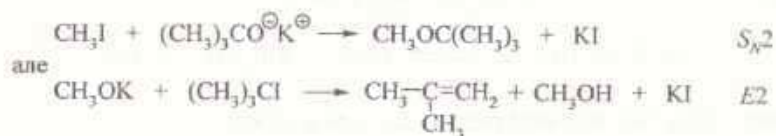
Іноді міжмолекулярну дегідратацію проводять при високих температурах над Al_2O_3 :



2. Синтез Вільямсона:



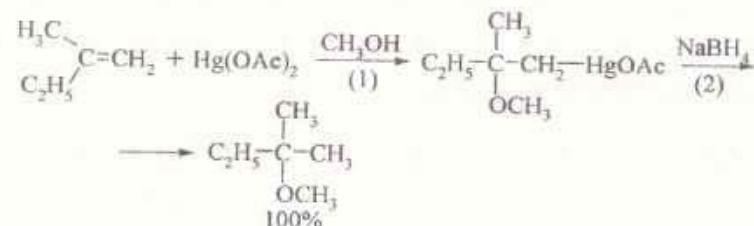
Цим методом можна синтезувати несиметричні етери. Реакція відбувається за механізмом нуклеофільного заміщення. Оскільки нуклеофіл – алкогольат – є сильною основою, то можлива конкурентна реакція елімінування. Тому синтез етерів за методом Вільямсона найліпше проводити з первинними, і найгірше – із третинними галогенідами:



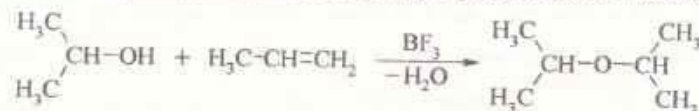
Найкращим метилюючим агентом для одержання метилалкілових (метиларілових) етерів є диметилсульфат (чому?):



3. Алкоксимеркування-демеркування. Алкоксимеркування на першій стадії відбувається за правилом Марковникова:

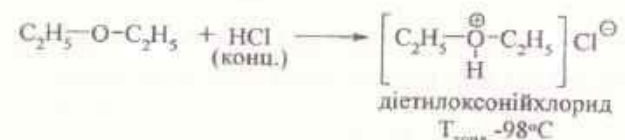


4. Алкоксилування алкенів. Етери можна також одержувати приєднанням спиртів до подвійного зв'язку в умовах кислотного каталізу:



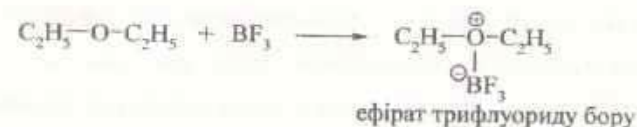
7.1.4. Хімічні властивості етерів

1. Утворення онієвих солей. Атом оксигену в молекулі етеру має дві неподілені пари електронів. Тому етери виявляють основні властивості (основи Льюїса). З водою етери утворюють водневі зв'язки, з чим пов'язана їхня часткова розчинність у воді. Із сильними кислотами етери утворюють онієві солі (солі оксонію):



При розведенні водою солі оксонію гідролізуються.

З кислотами Льюїса етери утворюють солі, які називають **ефіратами**:



ВСТУП	3
1. БУДОВА ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	4
1.1. Предмет органічної хімії. Історичний аспект	4
1.2. Види ізомерії органічних сполук (основні поняття)	11
1.3. Типи хімічних зв'язків в органічних сполуках	13
1.4. Квантово-механічна теорія ковалентного зв'язку	16
1.5. Електронні ефекти	20
1.6. Класифікація органічних реакцій	24
1.7. Класифікація органічних сполук	28
1.8. Природна сировина для органічного синтезу	28
1.9. Аналіз та визначення будови органічних сполук	31
2. АЛКАНИ	33
2.1. Номенклатура алканів	34
2.2. Ізомерія алканів	36
2.3. Методи одержання алканів	39
2.4. Фізичні властивості алканів	42
2.5. Хімічні властивості алканів	42
Реакції заміщення	42
3. НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ	54
3.1. АЛКЕНИ (ОЛЕФІНИ, ЕТИЛЕНОВІ ВУГЛЕВОДНІ)	54
3.1.1. Номенклатура алкенів	54
3.1.2. Будова подвійного зв'язку	55
3.1.3. Методи одержання алкенів	58
3.1.4. Фізичні властивості	62
3.1.5. Хімічні властивості	62
Електрофільне приєднання до кратних зв'язків	64
Окиснення алкенів	71
Реакції в алільне положення	74
Металокомплексний каталіз	76
Радикальне приєднання до алкенів	79
Промислове застосування алкенів (крім уже описаних реакцій)	82
3.2. АЛКАДІЕНИ	85
3.2.1. Аленів	86
Одержання кумульованих дієнів	86
Хімічні властивості аленів	87
3.2.2. Спряжені дієни	88
Особливості будови спряжених дієнів	88
Одержання 1,3-дієнів	90
Хімічні властивості спряжених дієнів	92
3.3. АЛКІНИ (АЦЕТИЛЕНОВІ ВУГЛЕВОДНІ)	103
3.3.1. Номенклатура	104
3.3.2. Методи одержання	105
3.3.3. Хімічні властивості	106
Кислотні властивості алкінів	106
Алкілювання	108
Алкінольні синтези	109
Гідрування	109
Реакції електрофільного приєднання	110
Реакції нуклеофільного приєднання	114
Реакції олігомеризації та полімеризації	114

Окиснення	115
Ізомеризація	116
Застосування ацетилену	116
4. ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ	117
4.1. Номенклатура	117
4.2. Методи одержання	118
4.3. Хімічні властивості	119
4.3.1. Приклади реакцій нуклеофільного заміщення	123
4.3.2. Реакції відщеплення (елімінування) галогеноводнів	124
4.3.3. Взаємодія алкілгалогенідів з металами	125
4.3.4. Відновлення галогенопохідних	128
4.4. Полігалогенопохідні	128
4.4.1. Методи одержання	128
4.4.2. Властивості полігалогенопохідних	130
4.5. Галогенопохідні ненасичених вуглеводнів	132
5. РЕАКЦІЇ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ ТА ЕЛІМІНУВАННЯ	134
5.1. НУКЛЕОФІЛЬНЕ ЗАМІЩЕННЯ БІЛЯ sp^3 -ГІБРИДИЗОВАНОГО АТОМА КАРБОНУ	134
5.1.1. Бімолекулярне нуклеофільне заміщення	139
5.1.2. Мономолекулярний механізм нуклеофільного заміщення S_N1	146
5.1.3. Критерії для розпізнавання реакцій S_N1	148
5.1.4. Вплив розчинника на реакції нуклеофільного заміщення	148
5.1.5. Амбидентні нуклеофіли	153
5.2. РЕАКЦІЇ ЕЛІМІНУВАННЯ	156
5.2.1. Елімінування за E1 механізмом	156
5.2.2. Елімінування за E2 механізмом	158
5.2.3. Стереохімія реакцій елімінування	159
6. СПИРТИ	161
6.1. Номенклатура	161
6.2. Методи одержання	162
6.3. Кислотно-основні властивості органічних сполук	164
6.4. Кислотно-основні властивості спиртів	166
6.5. Нуклеофільне заміщення гідроксильної групи	168
6.6. Окиснення	174
6.7. Дегідратація	177
6.8. Багатоатомні спирти	179
Одержання гліколів	180
Властивості гліколів	180
7. ЕТЕРИ, ОКСИРАНИ	184
7.1. ЕТЕРИ	184
7.1.1. Номенклатура	184
7.1.2. Фізичні властивості	185
7.1.3. Синтез етерів	185
7.1.4. Хімічні властивості етерів	187
7.2. ОКСИРАНИ (ЕПОКСИДИ)	192
7.2.1. Синтез епоксидів	192
7.2.2. Хімічні властивості епоксидів	194
7.3. КРАУН-ЕТЕРИ	198
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	201

Навчальне видання

Обушак Микола Дмитрович

Біла Євгенія Євгенівна

Органічна хімія
Частина 1

Навчальний посібник

Підп. до друку 17.07.03р. Формат 60x84/16. Папір друк.
Друк на різogr. Умовн. друк. арк. . Обл.-вид. арк.
Тираж 500 прим. Зам. 133.

Видавничий центр Львівського національного університету
імені Івана Франка
79000. Львів, вул. Дорошенка, 41

