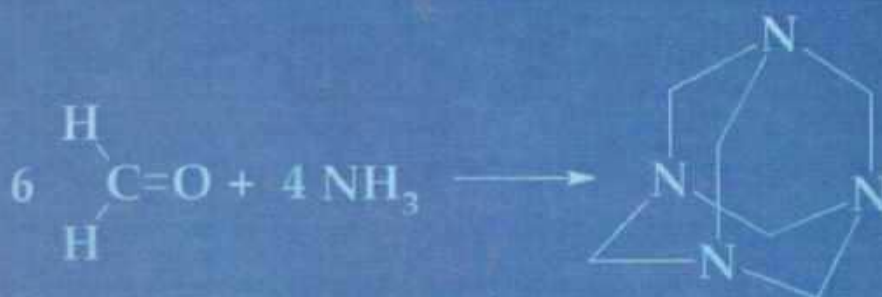


М.Д. Обушак, Є.Є. Біла

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Частина 2



Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

М. Д. Обушак, Є. Є. Біла

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Частина 2

Навчальний посібник

Львів
ЛНУ Івана Франка
2018

УДК 547 (075.8)
О 26

Рецензенти:

д-р хім. наук, проф. *М. В. Вовк*
(Інститут органічної хімії НАН України);

д-р хім. наук, проф. *В. Д. Дяченко*
(Луганський національний університет імені Тараса Шевченка);

д-р хім. наук, проф. *В. І. Лубенець*
(НУ "Львівська політехніка")

*Рекомендовано до друку Вченою Радою
Львівського національного університету імені Івана Франка
Протокол № 49/5 від 30.05.2018*

Обушак М. Д.

О 26 Органічна хімія. Ч. 2 : навч. посібн. / М. Д. Обушак, Є. Є. Біла. –
Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2018. – 256 с.

ISBN 978-966-613-848-7.

ISBN 978-617-10-0223-4.

У другій частині посібника продовжено стислий виклад курсу органічної хімії. Розглянуто карбонільні сполуки, карбонові кислоти та їхні похідні, аліфатичні нітрогеновмісні сполуки.

Для студентів хімічних факультетів, викладачів; студентів нехімічних спеціальностей.

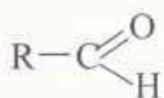
УДК 547 (075.8)

ISBN 978-966-613-848-7
ISBN 978-617-10-0223-4

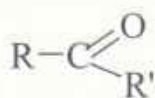
© Обушак М. Д., Біла Є. Є., 2018
© Львівський національний університет
імені Івана Франка, 2018

8. АЛЬДЕГІДИ І КЕТОНИ

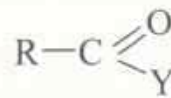
До альдегідів і кетонів зачисляють сполуки, у яких міститься функціональна карбонільна група $>C=O$, зв'язана з атомом гідрогену або карбону.



Альдегіди



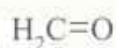
Кетони



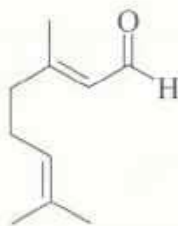
Похідні карбонових кислот

Альдегіди і кетони поширені в природі. Вони беруть участь у численних біологічних процесах, а також є важливою промисловою сировиною у виробництві полімерних та фармацевтичних препаратів.

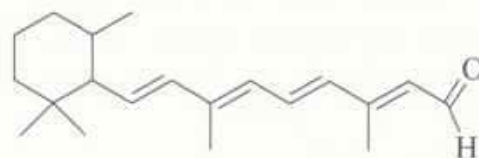
Деякі представники цього класу сполук:



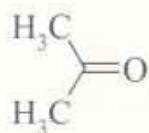
Формальдегід
(використовують у виробництві фенолформальдегідних смол)



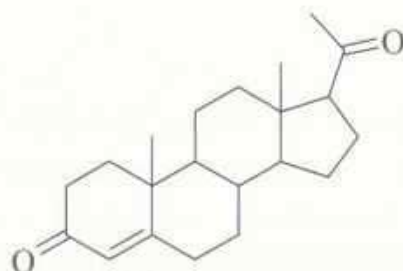
Цитраль
(лимонна олія)



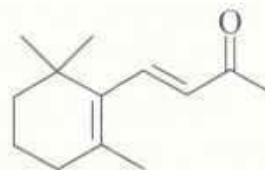
Ретиналь
(вітамін А, відповідає за роботу зорового нерва)



Ацетон
(розчинник)



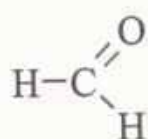
Прогестерон
(стероїдний гормон)



β -Іонон
(спричиняє запах фіалок)

8.1. Номенклатура

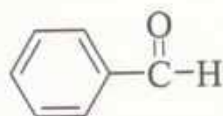
За замісничовою номенклатурою IUPAC у назвах альдегідів використовують суфікси *-аль*, *-карбоксальдегід* та префікс *форміл-*. Префіксом *оксо-* та суфіксом *-аль* позначають зв'язаний подвійним зв'язком атом оксигену (O=), а атом карбону карбонільної групи відносять до родоначальної структури.



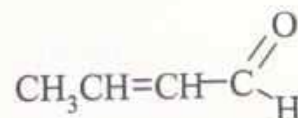
Метаналь



2-Хлоробутаналь

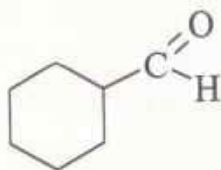


Фенілметаналь

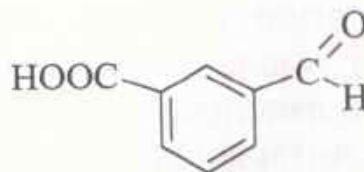


2-Бутеналь

Префікс *форміл-* та суфікс *-карбоксальдегід* стосуються всієї групи $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$, що приєднана до родоначальної структури.



Циклогексанкарбоксальдегід

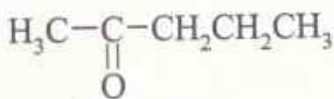


3-Формілбензойна кислота

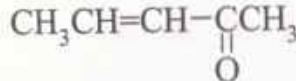
Назви кетонів за цією номенклатурою утворюють, додаючи префікс *оксо-* або суфікс *-он*. Локантом зазначають місцеположення оксогрупи.



Пропанон



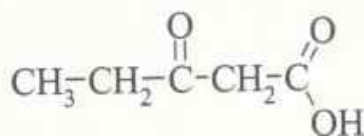
2-Пентанон



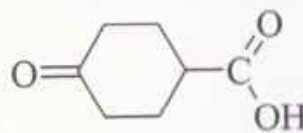
3-Пентен-2-он



1,3-Циклобутандіон



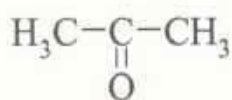
3-Оксопентанова кислота



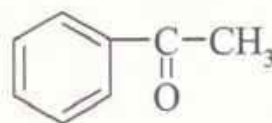
4-Оксоциклогексанкарбонова кислота

За радикально-функціональною номенклатурою назву кетону утворюють, перелічуючи в алфавітному порядку наз-

ви радикалів, зв'язаних з групою $>C=O$, і додаючи закінчення *-кетон*.

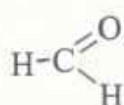


Диметилкетон

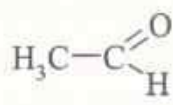


Метилфенілкетон

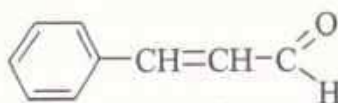
Використовують також тривіальні назви альдегідів та кетонів, які відповідають тривіальним назвам відповідних карбонових кислот.



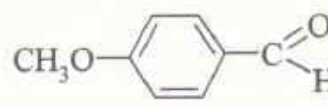
Формальдегід



Оцтовий альдегід

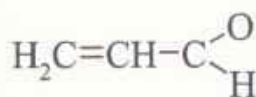


Коричний альдегід

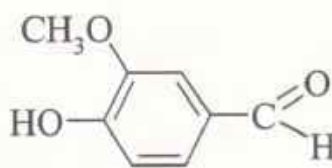


Анісовий альдегід

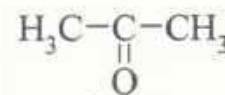
Тривіальні назви деяких альдегідів та кетонів є специфічними, наприклад:



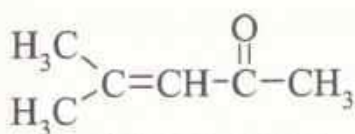
Акролеїн



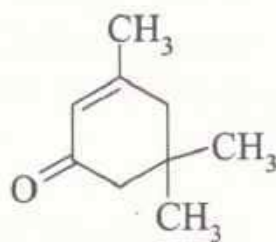
Ванілін



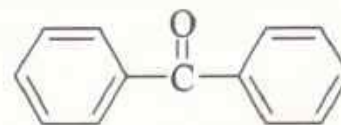
Ацетон



Окс мезитилу



Ізофорон

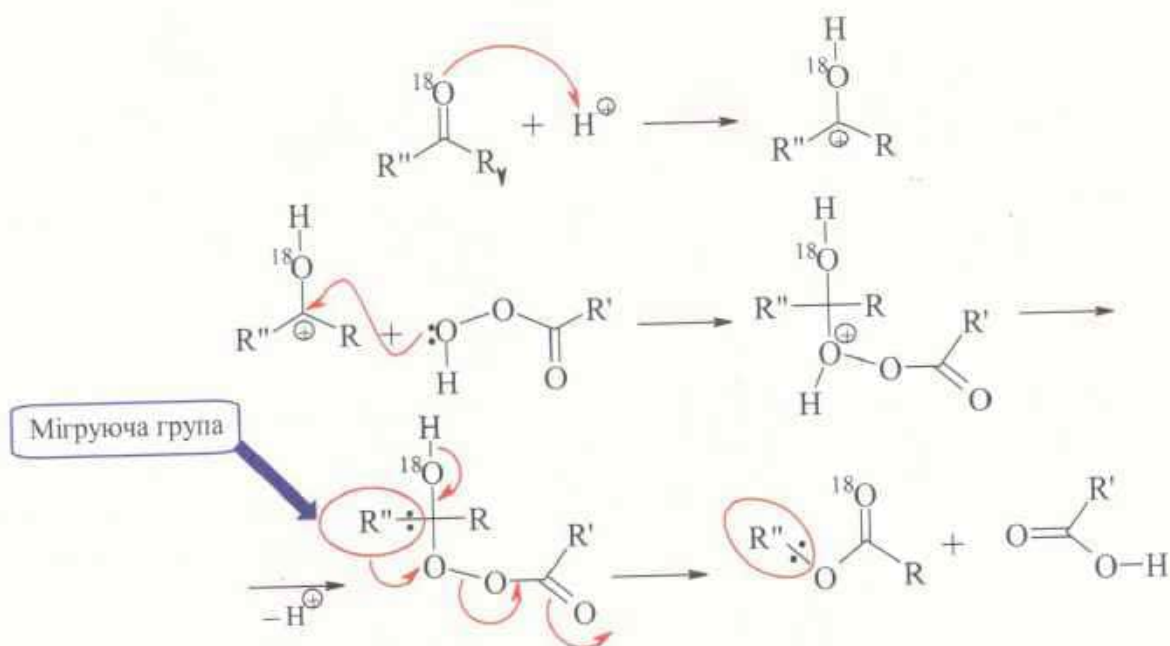


Бензофенон

8.2. Методи одержання альдегідів та кетонів

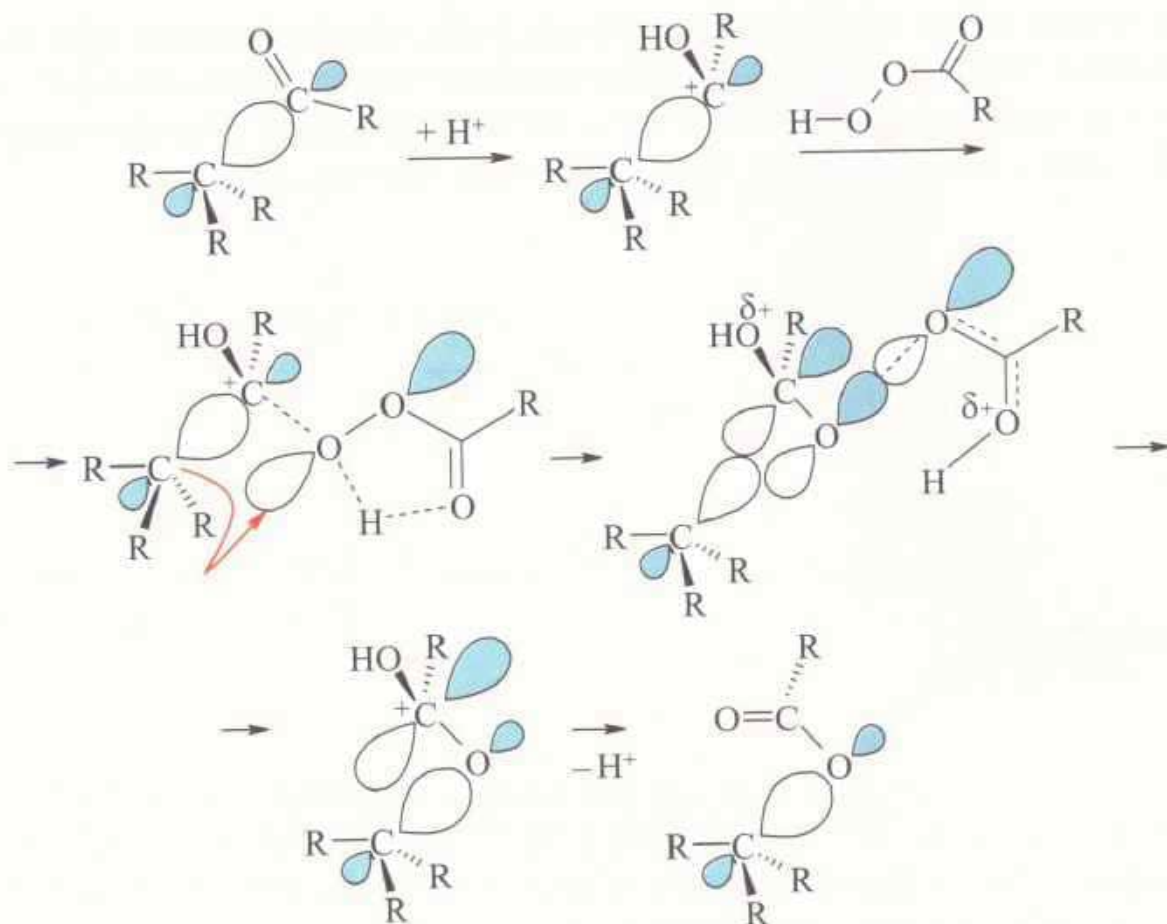
1. Історично першим методом одержання оксосполук, зокрема ацетону, є метод Піріа (1856) – *піроліз кальцієвих солей* карбонових кислот.

Механізм цієї реакції передбачає нуклеофільне приєднання пероксидного аніона до карбонільного атома з подальшою нуклеофільною міграцією радикала, що зв'язаний з карбонільною групою, до пероксидного атома кисню:

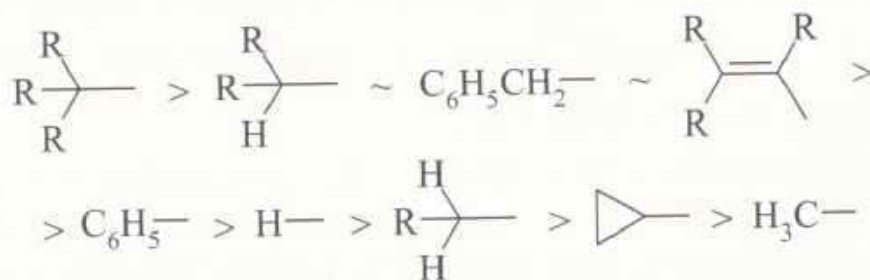


Конфігурація групи, що мігрує, зберігається як і в разі міграції до електронodefіцитного центру. Підтвердженням механізму реакції є той факт, що бензофенон, мічений ^{18}O , утворює естер, у якому мітка повністю знаходиться на карбонільному атомі, а алкоксильний атом кисню зовсім не містить ізоотопу ^{18}O . Дослідження ізоотопних ефектів реакції засвідчує, що міграція групи R'' відбувається одночасно з розривом зв'язку $\text{O}-\text{OC}(\text{O})\text{R}'$.

У перехідному стані обидві відхідні групи – і мігруюча група, і аніон кислоти – є періпланарними одна до одної, так що $\text{C}-\text{C}$ σ -орбіталі є копланарними і паралельними до НВМО пероксидної групи. У результаті група, що мігрує, зберігає свою конфігурацію:



Для несиметричних кетонів здатність до міграції груп є такою:

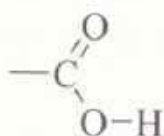


Зменшення здатності до міграції

Селективність процесу міграції залежить і від природи пероксикислоти. Найліпші результати за реакцією Байєра-Віллігера одержують у випадку використання трифлуоропероксиоцтової кислоти:

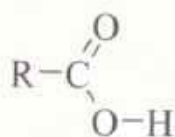
9. КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Карбовими кислотами називають сполуки, у складі яких є одна чи кілька карбоксильних груп:



Карбоксил, або карбоксильна група

Загальна формула кислот:

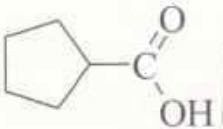


Кислоти з однією карбоксильною групою називають монокарбовими, чи одноосновними (приєднують один еквівалент основи). Кислоти, що мають кілька карбоксильних груп, є багатоосновними.

9.1. Одноосновні карбові кислоти

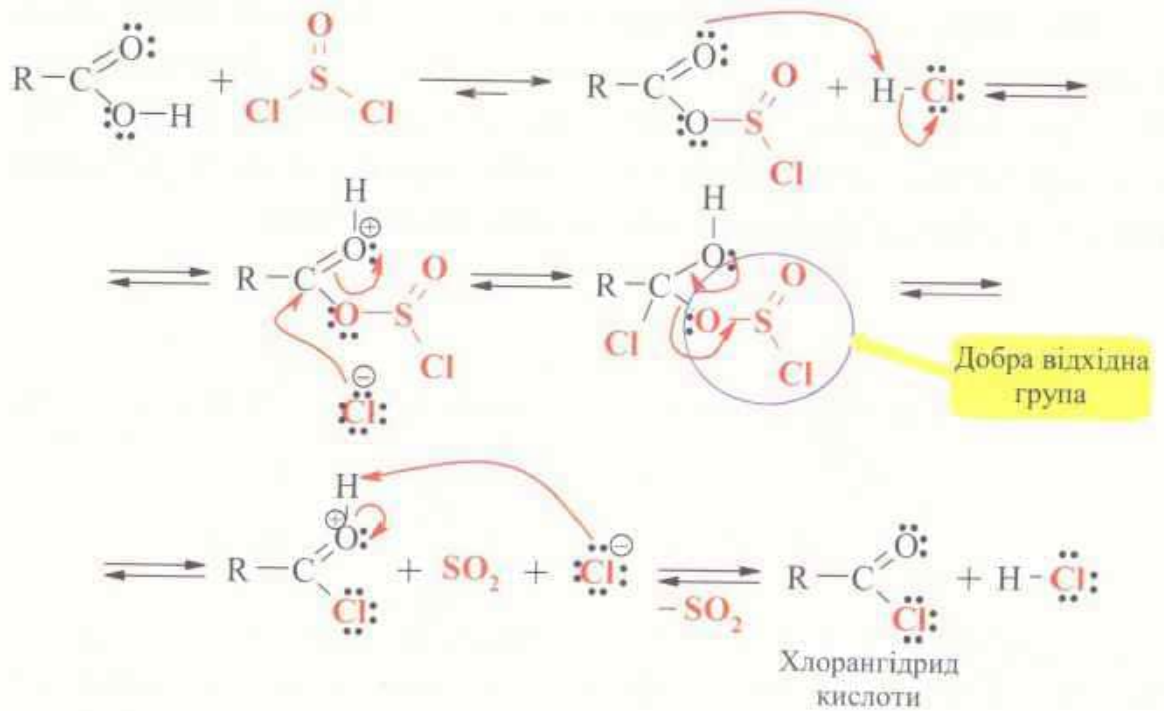
9.1.1. Номенклатура

Назви карбових кислот досить різноманітні. Уживаними є назви і за замісничовою, і за радикально-функціональною, і за тривіальною номенклатурами:

$\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$	– Метанова кислота мурашина кислота (карбонова кислота)
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$	– Етанова кислота оцтова кислота
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$	– Пропанова кислота метилоцтова кислота пропіонова кислота
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$	– Бутанова кислота етилоцтова кислота масляна кислота
$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix}$	– 2-Метилпропанова кислота диметилоцтова кислота ізомаляна кислота
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$	– Пентанова кислота пропілоцтова кислота валеріанова кислота
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	– 4,4-Диметилпентанова кислота неопентилоцтова кислота
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	– 2-Фенілпропанова кислота метилфенілоцтова кислота гідратропова кислота
	– Циклопентанкарбонова кислота

За замісничовою номенклатурою назву кислоти будують, додаючи до родоначальної структури закінчення *-ова кислота* або *карбонова кислота*. За першим підходом атом карбону карбоксильної групи входить до складу карбонового скелета родоначальної структури, за другим – його додають до карбонового скелета родоначальної структури.

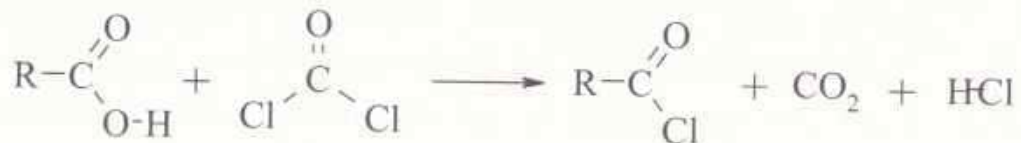
Для утворення назви карбонових кислот **за першим підходом** нумерацію завжди ведуть так, щоб карбоксильна



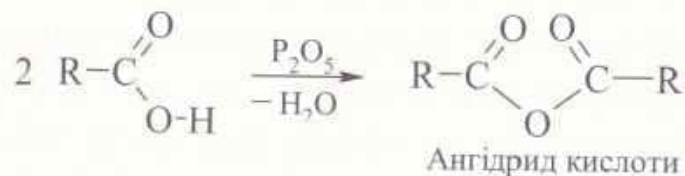
Аналогічно відбувається реакція з п'ятихлористим фосфором:



Дуже ефективним хлоруючим агентом є фосген:



За дії пентаоксиду фосфору карбонові кислоти перетворюються в **ангідриди кислот**:



Очевидно, як і в попередніх реакціях нуклеофільного заміщення гідроксилу карбоксильної групи, каталізатор не лише відіграє роль водовідбирального засобу (утворюючи

Завдання для самостійної роботи

1. Напишіть структурні формули таких кислот: а) α,α -диметилбурштинової; б) β -етилглутарової; в) 2,2-диметилпропандіової; г) 2,4-діетилпентандіової; д) 2-метил-3-етилгександіової.

2. З якого алкєну реакцією оксосинтезу можна добути як єдиний продукт метилетилоцтову кислоту? Як добути амід (через хлорангідрид), а з амиду – нітрил цієї кислоти? У яких умовах можна здійснити декарбоксилування цієї кислоти? Напишіть рівняння зазначених реакцій.

3. З ізобутилену (2-метилпропену) та неорганічних реагентів отримайте 2,2-диметилпропанову кислоту. Назвіть реагенти та умови перебігу реакцій.

4. З бромистого пропілу і неорганічних реагентів отримайте ізопропіловий естер ізомасляної кислоти. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

5. З ізопентилового спирту (через хлорангідрид відповідної кислоти) добуто етиловий естер α -хлорізовалер'янової кислоти. Напишіть рівняння реакцій і назвіть проміжні речовини.

6. З продукту окиснення 3-метилбутаналу аміачним розчином оксиду аргентуму добуто амід і нітрил відповідної кислоти. Що відбуватиметься під час піролізу кальцієвої солі (як її добути?) цієї кислоти? Напишіть рівняння реакцій і назвіть усі утворені речовини.

7. Сполука C_4H_7ClO під час нагрівання з етиламином перетворюється в речовину $C_6H_{13}NO$, яка за відновлення $LiAlH_4$ перетворюється в етил-*n*-бутиламін. Визначте будову початкового і проміжного продуктів. Наведіть схеми відповідних перетворень.

8. Для консервування м'ясних і рибних виробів, сиру, фруктових соків, плодоягідних пюре, овочів застосовують сорбінову кислоту $CH_3(CH=CH)_2COOH$. Запропонуйте два способи добування цієї кислоти, у яких би використовували реакції конденсації оцтового альдегіду.

9. Гліколь у результаті послідовної обробки PBr_3 і KCN перетворено в нітрил. Окисненням нітрилу добуто α -метилглутарову (2-метилпентандіову) кислоту. Який гліколь узятो як вихідну речовину? Напишіть схему синтезу кислоти й назвіть усі речовини за номенклатурою IUPAC.

ЗМІСТ

8. АЛЬДЕГІДИ І КЕТОНИ	3
8.1. Номенклатура.....	4
8.2. Методи одержання альдегідів та кетонів.....	5
8.3. Енергетичні характеристики і будова C=O зв'язку.....	15
8.4. Хімічні властивості оксосполук.....	18
8.4.1. Реакції нуклеофільного приєднання.....	19
1. Гідратація.....	20
2. Приєднання спиртів.....	23
3. Утворення тіоацеталів.....	27
4. Приєднання галогеноводнів.....	28
5. Утворення ціаногідринів.....	30
6. Приєднання бісульфіту натрію.....	31
7. Приєднання реактивів Гриньяра.....	32
8. Приєднання ацетиленових вуглеводнів.....	37
9. Полімеризація альдегідів.....	38
10. Реакція Прінса (Prins).....	40
8.4.2. Реакції приєднання–відщеплення.....	41
1. Приєднання N-нуклеофілів.....	41
2. Реакція Віттіґа (Georg Wittig, 1897–1987).....	47
8.4.3. Відновлення оксогрупи.....	49
1. Відновлення гідридами металів.....	49
2. Стереохімія відновлення за допомогою гідридів металів.....	50
3. Відновлення за Меєрвейном–Пондорфом–Верлеєм (Meerwein–Ponndorf–Verley) (1920).....	52
4. Гідрування.....	55
5. Відновлення металами.....	55
6. Відновлення карбонільної групи до метиленової.....	58
8.4.4. Окиснення альдегідів та кетонів.....	62
1. Реакція срібного дзеркала.....	62
2. Окиснення сильними кислотами-окисниками.....	63
3. Окиснення сполуками селену.....	64
4. Реакція Байєра–Вілліґера (Baeyer–Villiger).....	66
5. Окиснення альдегідів і кетонів пероксидами та киснем.....	69

6. Реакція Вільґеродта (Willgerodt).....	71
7. Реакція галоформного розщеплення.....	71
8.4.5. Реакції диспропорціювання.....	72
1. Реакції Канніццаро (Cannizzaro) і Тищенко.....	72
2. Бензилове перегрупування.....	75
8.4.6. Реакції альдегідів і кетонів за участю α -атомів гідрогену.....	76
1. Єнолізація.....	76
2. Фактори, що впливають на єнолізацію.....	79
3. Галогенування.....	83
4. Галоформна реакція.....	87
5. Сульфенілювання та селенілювання.....	88
6. Реакції силілювання.....	89
7. Алкілювання карбонільних сполук.....	90
8. Утворення оксимів (нітразування).....	92
8.4.7. Реакції конденсації.....	93
1. Реакції альдольної конденсації.....	93
2. Перехресна альдольна конденсація.....	98
3. Закономірності реакцій конденсації карбонільних сполук... ..	106
4. Реакція Манніха (Mannich).....	108
5. Конденсація з фенолами.....	110
6. Реакція Кневенагеля (Knoevenagel).....	111
7. Конденсація з вуглеводнями.....	112
8. Реакція Перкіна (Perkin).....	113
9. Конденсація Кляйзена (Claisen).....	113
10. Реакція Дарзана (Darzen).....	114
11. Реакція Анрі.....	114
12. Бензоїнова конденсація.....	114
13. Реакція Міхаеля (Michael).....	116
8.5. α -Галогенозаміщені альдегіди і кетони.....	117
8.5.1. Реакції відновлення.....	117
8.5.2. Дегідрогалогенування.....	118
8.5.3. Нуклеофільне заміщення.....	119
8.6. Гідроксизаміщені альдегіди і кетони.....	119
8.6.1. Методи одержання α -гідроксиоксисполук.....	119
8.6.2. Хімічні властивості.....	120
8.7. Ди- та полікарбонільні сполуки.....	123
8.7.1. 1,2-Дикарбонільні сполуки.....	123
1. Методи одержання.....	123
2. Хімічні властивості.....	124
3. Специфічні властивості α -дикарбонільних сполук.....	124
8.7.2. 1,3-Дикарбонільні сполуки.....	127
8.7.3. 1,4-Дикарбонільні сполуки.....	130
8.8. Ненасичені карбонільні сполуки.....	131
Завдання для самостійної роботи.....	137

9. КАРБОНОВІ КИСЛОТИ	142
9.1. Одноосновні карбонові кислоти.....	142
9.1.1. Номенклатура.....	142
9.1.2. Методи одержання.....	147
9.1.3. Фізичні властивості карбонових кислот. Будова карбонільної групи. Кислотність.....	151
9.1.4. Хімічні властивості карбонових кислот.....	156
1. Реакції з розривом O–H зв'язку.....	157
2. Реакції декарбоксілювання.....	158
3. Відновлення карбоксильної групи.....	159
4. Реакції по α -карбонівому атомі.....	159
5. Реакції за атомом карбону карбоксильної групи.....	161
9.2. Функціональні похідні карбонових кислот.....	170
9.2.1. Солі карбонових кислот.....	175
9.2.2. Галогенангідриди та ангідриди карбонових кислот.....	178
9.2.3. Кетени.....	182
9.2.4. Аміді і нітрили карбонових кислот.....	185
9.2.5. Естери.....	190
1. Реакції нуклеофільного заміщення алкоксильної групи в естерах.....	191
2. Окисно-відновні реакції естерів.....	195
3. Естери в реакціях конденсації.....	196
9.3. Ненасичені карбонові кислоти.....	201
9.4. Дикарбонові кислоти.....	203
9.4.1. Насичені дикарбонові кислоти.....	204
9.4.2. Ненасичені дикарбонові кислоти.....	213
Завдання для самостійної роботи.....	216
10. АЛІФАТИЧНІ НІТРОГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ	220
10.1. Аліфатичні нітросполуки.....	220
10.1.1. Методи одержання.....	221
10.1.2. Хімічні властивості нітросполук.....	221
1. Відновлення нітрогрупи.....	221
2. SN-Кислотність нітросполук.....	222
3. Реакція з нітритною кислотою.....	224
4. Гідроліз нітрогрупи.....	225
5. Реакція Анрі.....	225
6. Реакція Манніха.....	227
10.2. Аліфатичні аміни.....	227
10.2.1. Нуклеофільність і основність.....	228
10.2.2. Утворення ізонітрилів.....	232
10.2.3. Реакції з нітритною кислотою.....	232
10.2.4. Ацилювання.....	233
10.2.5. Тозилювання.....	234
10.2.6. Утворення N-оксидів амінів.....	235

10.2.7. Діаміни.....	236
10.3. Аліфатичні діазосполуки.....	236
10.3.1. Одержання.....	237
10.3.2. Діазоалкани як алкілюючі реагенти.....	238
10.3.3. Нуклеофільне заміщення діазогрупи.....	240
10.3.4. Реакції циклопропанування.....	241
Предметний покажчик.....	243
Список літератури.....	250

Навчальне видання

**ОБУШАК Микола Дмитрович
БІЛА Євгенія Євгенівна**

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Частина 2

Навчальний посібник

Редактор *М. Мартиняк*
Технічний редактор *С. Сенік*
Комп'ютерне верстання *Н. Якимів, Н. Лобач*
Коректор *Х. Макович*

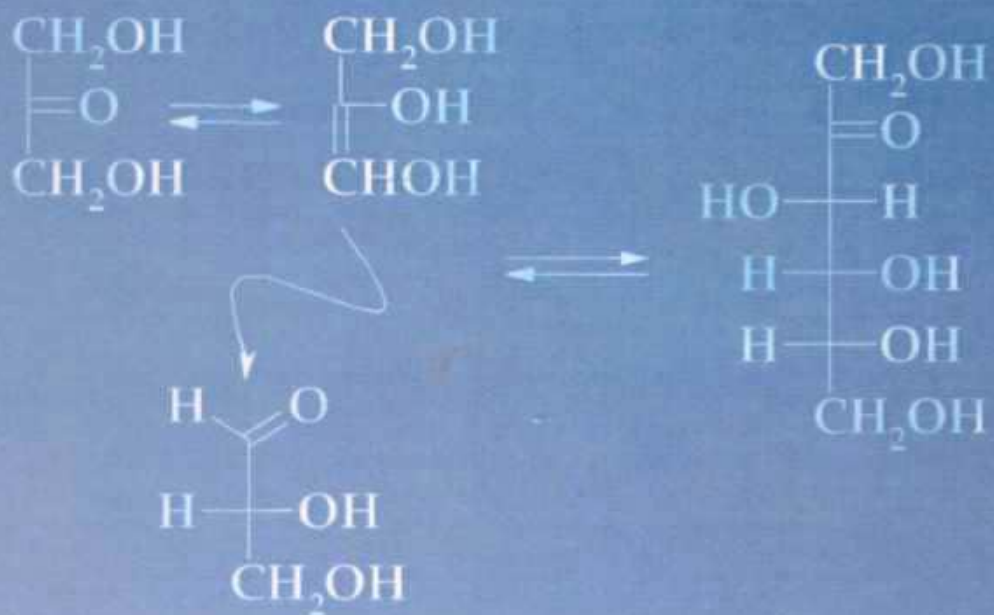
Формат 60×90/16. Умовн. друк. арк. 16.
Тираж 150 прим. Зам.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції.
Серія ДК № 3059 від 13.12.2007 р.

Видруковано у книжковій друкарні "Коло",
вул. Бориславська, 8, м. Дрогобич, Львівська обл., 82100

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції.
Серія ДК № 498 від 20.06.2001 р.



ISBN 978-617-10-0223-4



9 786171 002234