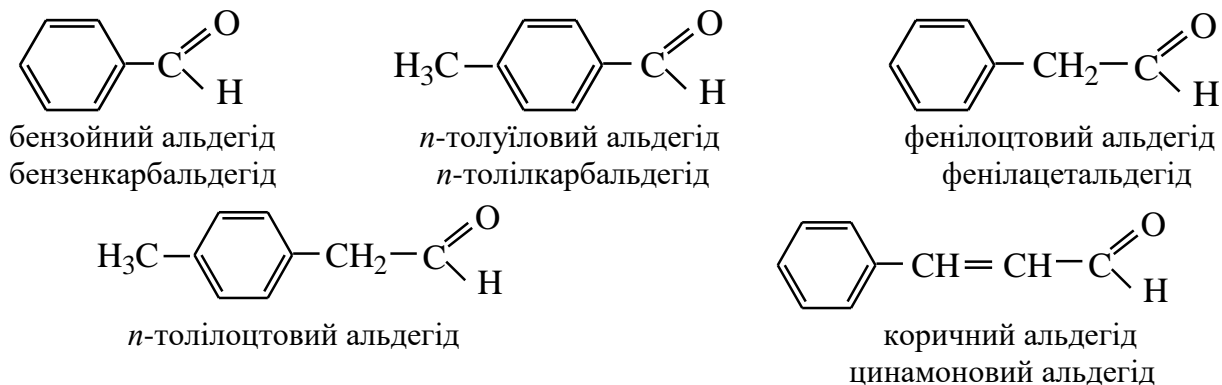


РОЗДІЛ 27. АРОМАТИЧНІ АЛЬДЕГІДИ Й КЕТОНИ. ХІНОНИ

27.1 Ароматичні альдегіди та кетони

За номенклатурою IUPAC назви арилальдегідів утворюють із назви арилу (Ar) і суфіксів *-карбальдегід*, *-дикарбальдегід* і т. д. Наприклад:



Збереглися також тривіальні назви:

бензальдегід

анісовий альдегід (показано *n*-ізомер)

C_6H_5CHO ,

n- $CH_3O-C_6H_4-CHO$.

Назви альдегідів, які відповідають тривіальним назвам багатосилових кислот, у яких карбоксильні групи замінені на альдегідні групи, отримують заміною закінчення *-ова кислота* на закінчення *-овий альдегід*, наприклад:

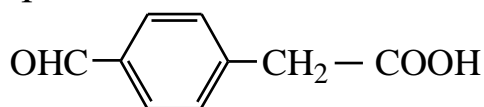
фталевий альдегід

ізофталевий альдегід

o- $C_6H_4(CHO)_2$,

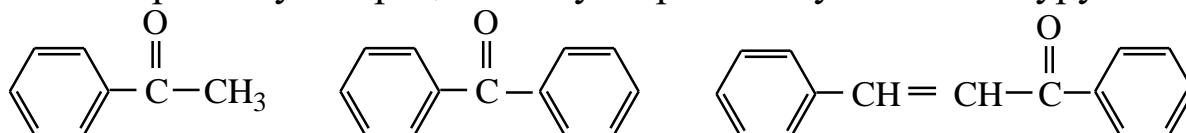
m- $C_6H_4(CHO)_2$.

Альдегідну групу позначають префіксом *форміл-*, якщо присутня старша група. Наприклад:



n-формілфенілоцтова кислота

Для кетонів за номенклатурою IUPAC, у яких до ланцюга, що містить одну або кілька карбонільних груп, приєднано один чи більше ароматичних замісників, утворюють із назви ациклічного вуглеводню, до якої додають радикальну назву ароматичного замісника, а кетогрупу визначають суфіксом *-он*. Але застосовують її рідко. Частіше використовують раціональну й тривіальну номенклатуру:

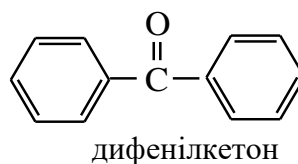


фенілетанон
Виняток: ацетофенон

дифенілметанон
бензофенон

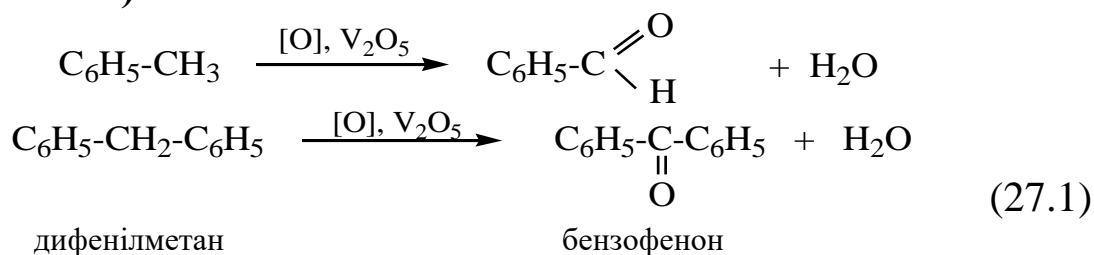
1,3-дифенілпропенон
халкон

За радикально-функціональною номенклатурою назву кетонів R^1-CO-R^2 утворюють переліченням за алфавітом назв радикалів і суфікса *-кетон*:

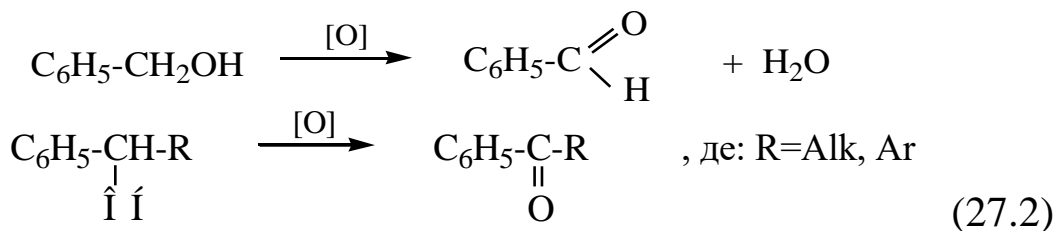


Методи одержання

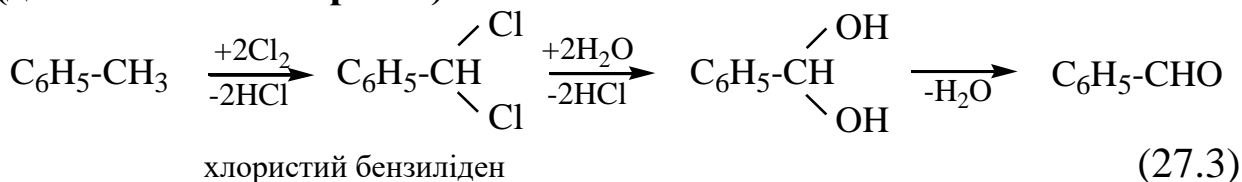
1. Окиснення ароматичних вуглеводнів (алкіларенів або діарилметанів):



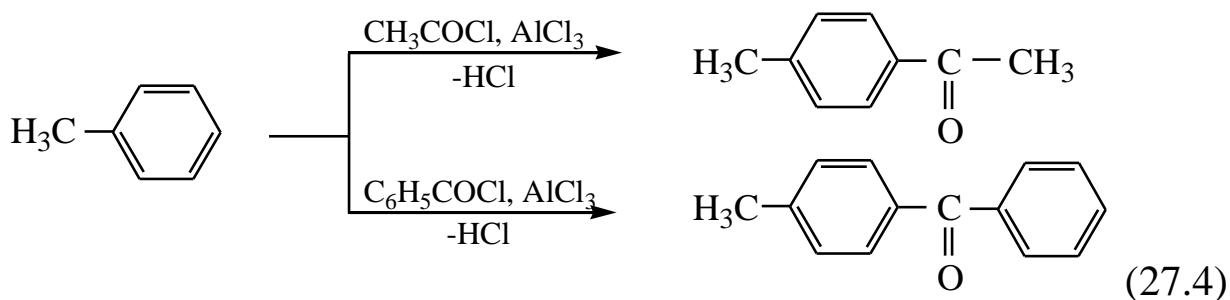
2. Окиснення ароматичних спиртів (арил- і діарилалкоголів):



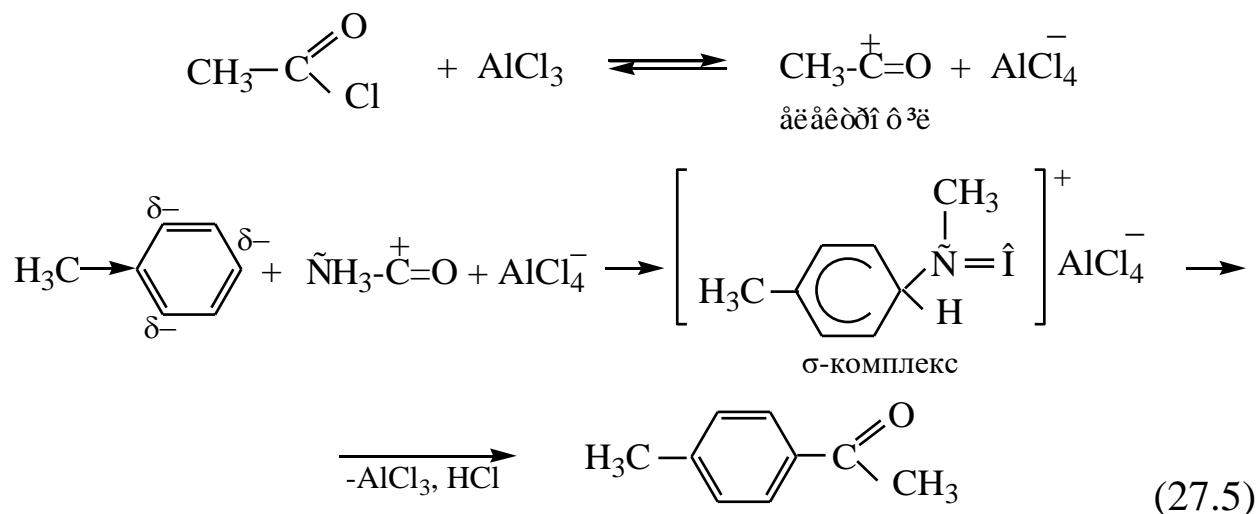
3. Гідроліз ароматичних гемінальних галогенпохідних (дигалогеналкіларенів):



4. Пряме введення карбонільної групи $>C=O$. У присутності кислот Льюїса арили реагують з ацилгалогенідами з утворенням кетонів (ацилювання за Фріделем–Крафтсом):

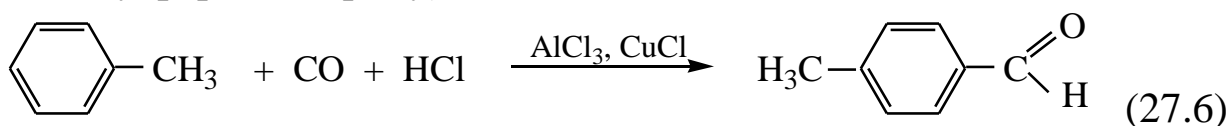


Замість ацилгалогенідів використовують також кислоти або їх ангідриди (**реакція Хеворта**). Для проведення реакції ацилювання кількість каталізатора перевищує стехіометричне співвідношення. Механізм:



Спорідненими ацилюванню за Фріделем–Крафтсом є реакції, у яких гідроген заміщується на альдегідну групу (*формілювання*).

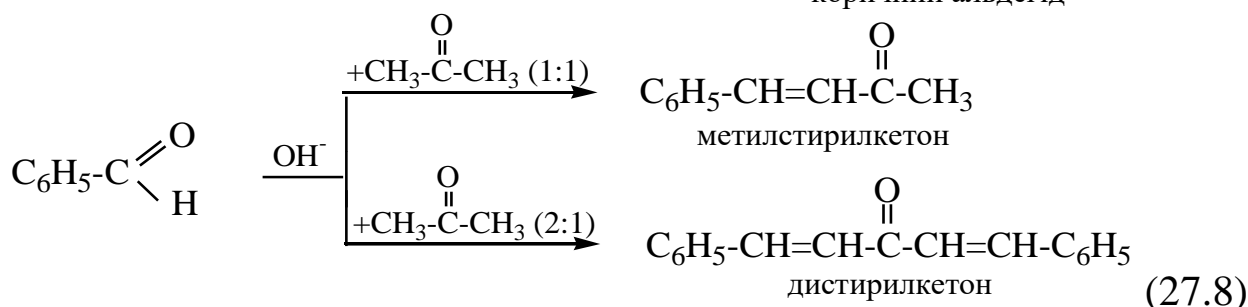
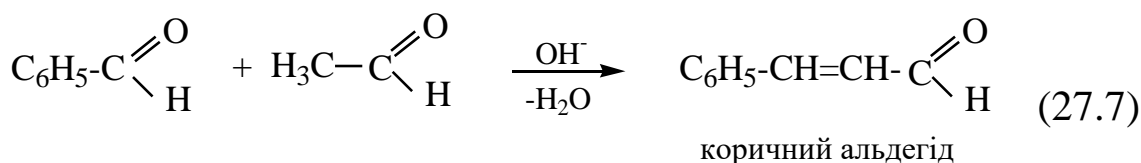
Арени також формілюють сумішшю карбон (II) оксиду й гідроген хлориду в присутності хлоридів алюмінію і купрум (I) (**реакція Гаттермана-Коха**). Реакція протікає за участю ацилієвого комплексу, а роль купрум (I) хлориду полягає в початковому утворенні комплексу із CO. Таким чином, отримуються альдегіди (у випадку формілхлориду) і кетони:



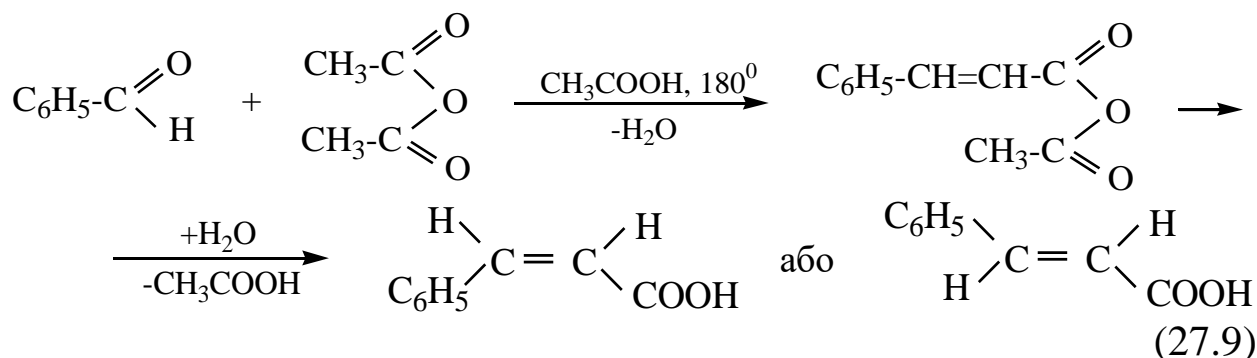
Фізичні й хімічні властивості

Карбонільні сполуки аренів – безбарвні рідини або кристалічні речовини. За хімічними властивостями схожі до насичених альдегідів і кетонів аліфатичного ряду. Вони легко вступають у реакції приєднання і заміщення (взаємодія з HCN, NaHSO₃, NH₂-NH₂, NH₃, NH₂OH, NH₂-NH-C₆H₅, реактивами Гриньяра, відновлення). Проте мають і специфічні особливості.

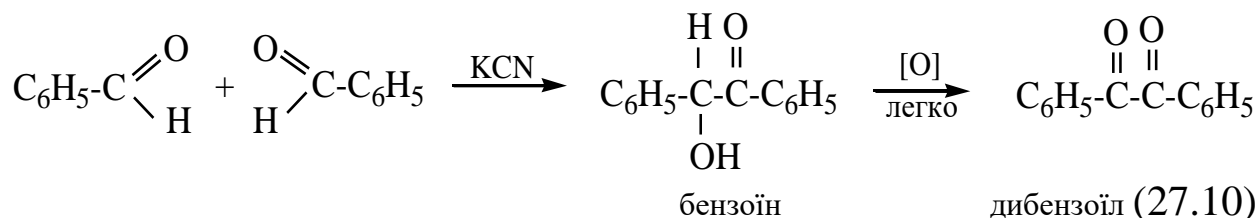
1. Аренкарбальдегіди й діарилкетони не вступають в альдольну конденсацію, тому що в α-положенні відносно карбонільної групи відсутні атоми гідрогену. Проте з карбонільними аліфатичними сполуками реагують (**конденсація Кляйзена**):



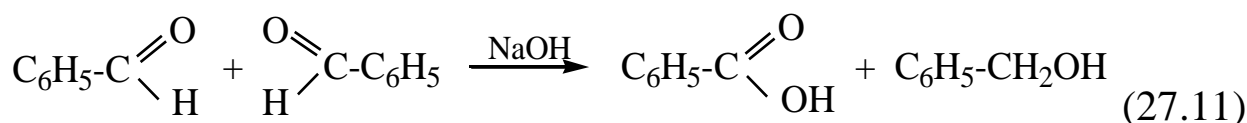
2. Реакція У. Пекіна (1869 р.):



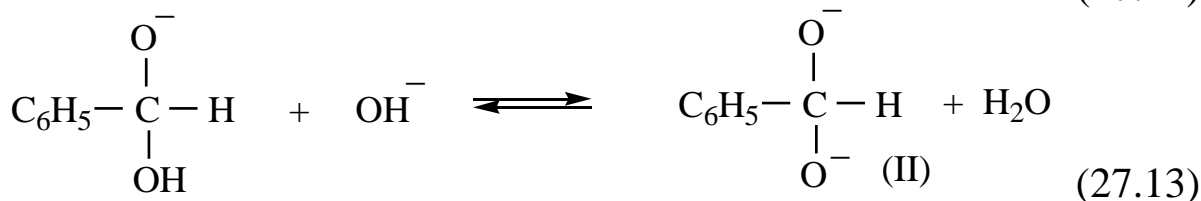
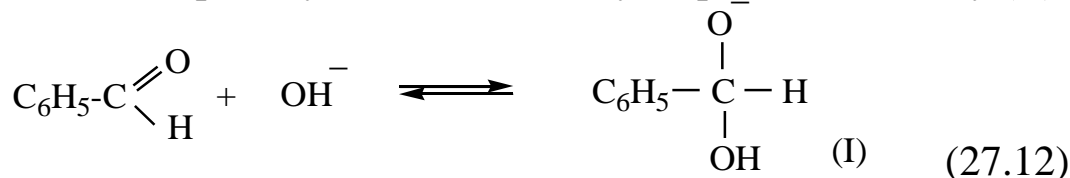
3. Бензоїнова конденсація (Ю. Лібіх, Ф. Велер, 1834 р.):



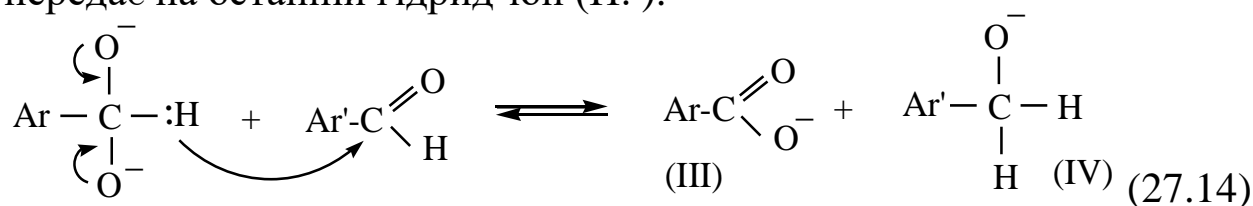
4. Реакція С. Канніццаро (реакція диспропорціонування або реакція гідридного переміщення):



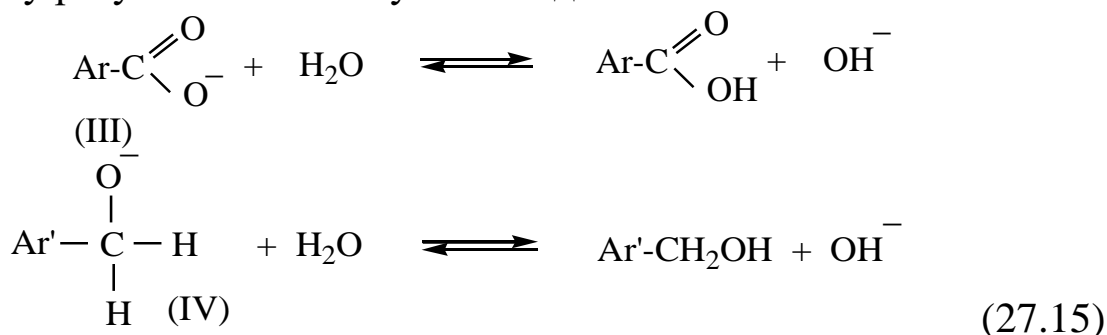
Імовірний механізм цієї реакції полягає в утворенні первинного іона (I), який потім приєднує ще один OH^- з утворенням діаніону (II):



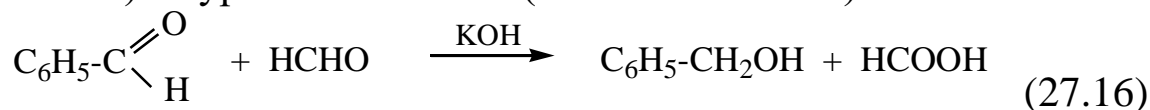
Арилметилдіолят-іон (II) за взаємодії з молекулою альдегіду передає на останній гідрид-іон (H⁻):



Утворені іони кислоти (III) і спирту (IV) взаємодіють у кінцевому результаті з молекулами води:

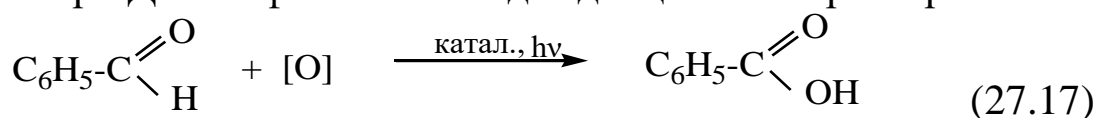


У випадку змішаної реакції Канніццаро (ароматичний альдегід і формальдегід), утворюються відповідно ароматичні спирти (повне відновлення) і мурашина кислота (повне окиснення):

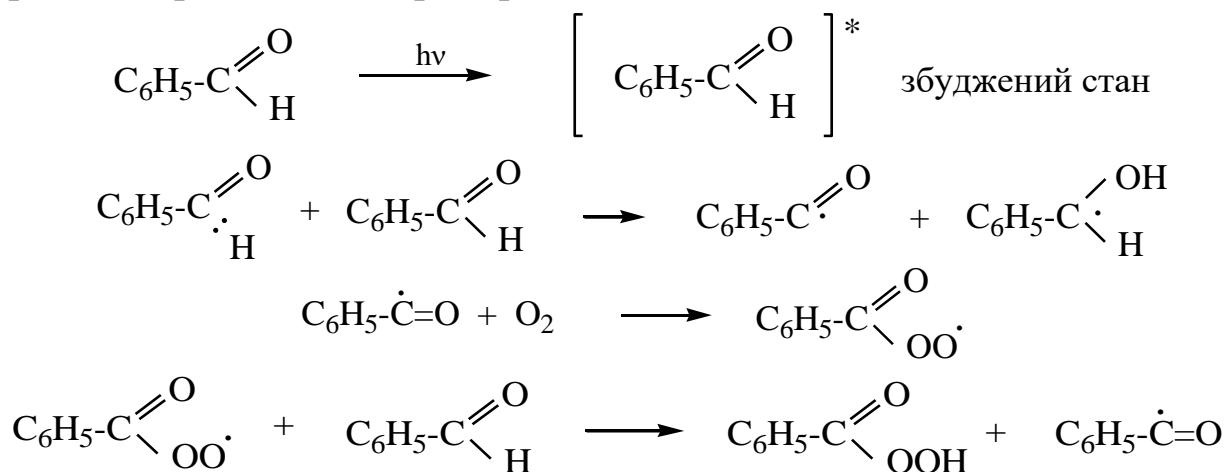


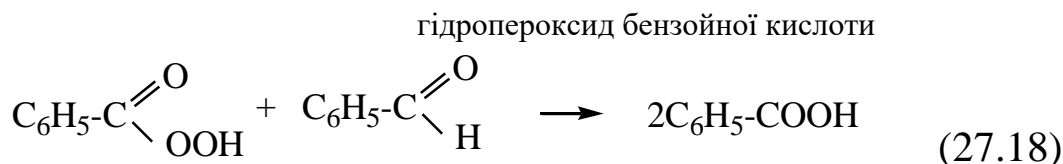
5. При взаємодії аренкарбальдегідів з первинними амінами утворюються *азометини* або *основи Шиффа* – розділ 8.

6. Реакція окиснення. Аренкарбальдегіди легко окиснюються вже на повітрі. Для аліфатичних альдегідів це не є характерним:

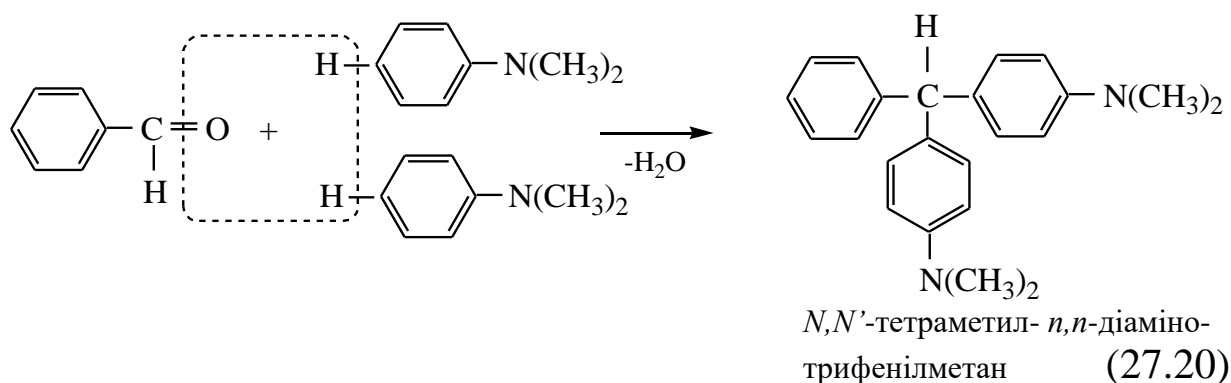
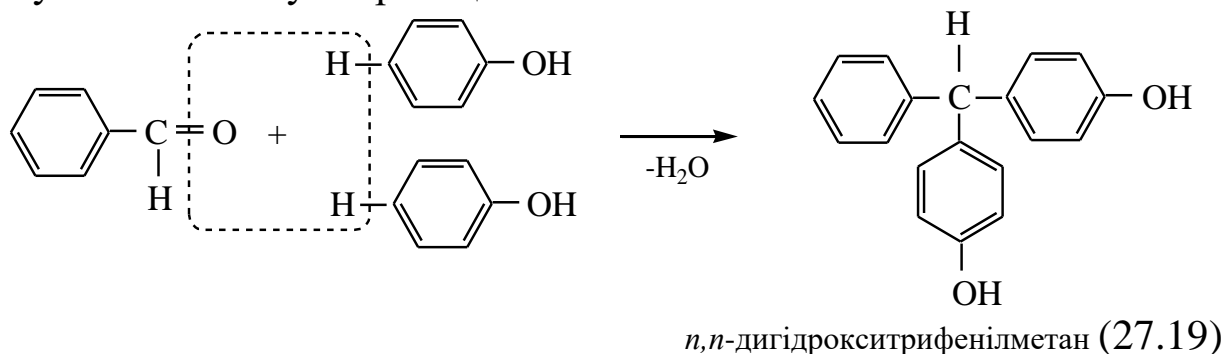


Процес окиснення протікає за радикальним механізмом з утворенням проміжних гідропероксидів:

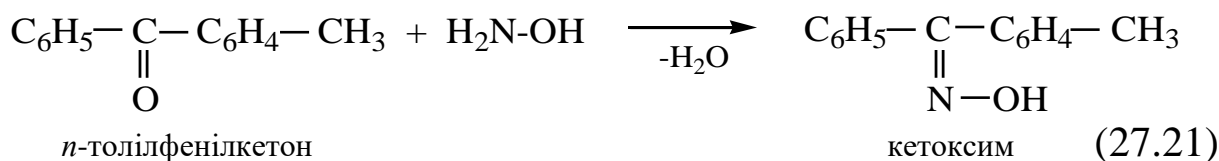




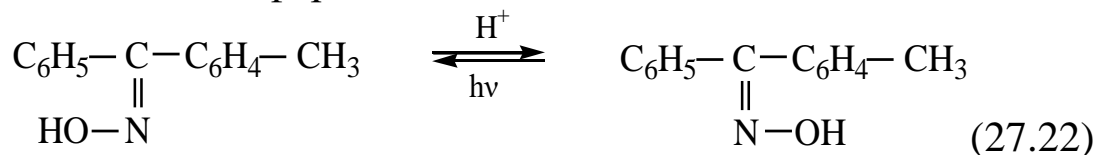
7. Взаємодія аренкарбальдегідів з фенолами й ароматичними амінами. Арени, що мають рухливий атом гідрогену, вступають в наступні реакції:



8. Геометрична ізомерія оксимів. Перегрупування Е. Бекмана (1886 р.). Аренкарбальдегіди аренкетони за взаємодії з гідроксиламіном утворюють *оксими*:

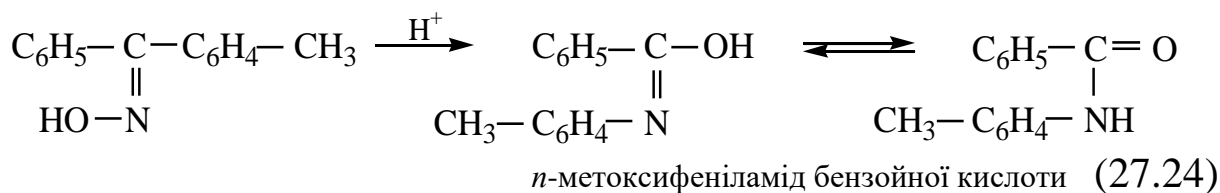
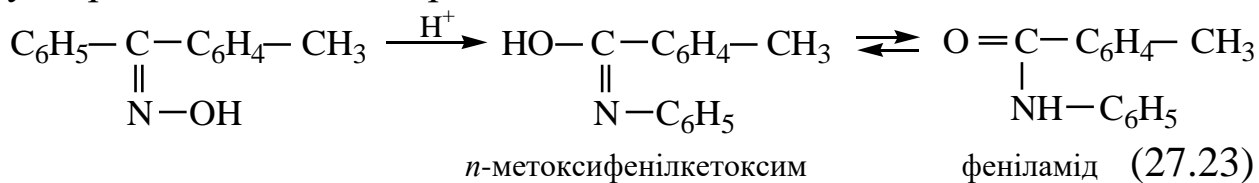


Такі несиметричні кетоксими можуть існувати у вигляді двох геометричних ізомерів: *син*- і *анти*-. *син*-Формою прийнято вважати ізомер, який містить менший радикал у *цис*-положенні до ОН-групи. Для кетонів більш зручно використовувати *Z,E*-номенклатуру (частина 1, розділ 3). *Z*-конфігурація відповідає *цис*-положенню старших груп, *E*-конфігурація – *транс*-положенню старших груп. Більш стійкою є *анти*-форма:



син-*n*-толілфенілкетоксим (Е-ізомер) анти-*n*-толілфенілкетоксим (Z-ізомер)

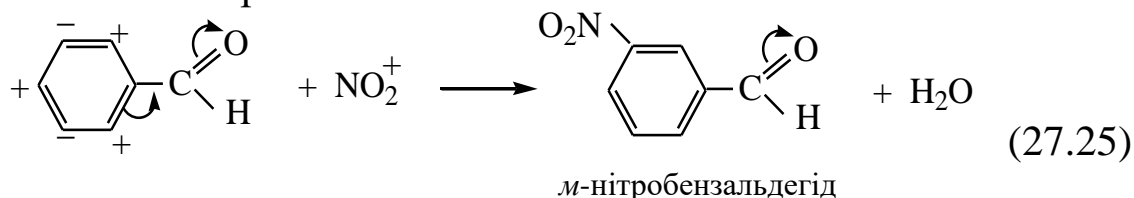
У присутності кислот протікає своєрідне перегрупування кетоксимів в аміді карбонових кислот. При цьому з кетоксиму утворюються два ізомерних аміді:



Перегрупування Бекмана в промисловості використовують у процесі отримання капролактаму (розділ 2).

9. Реакція електрофільного заміщення в бензеновому ядрі.

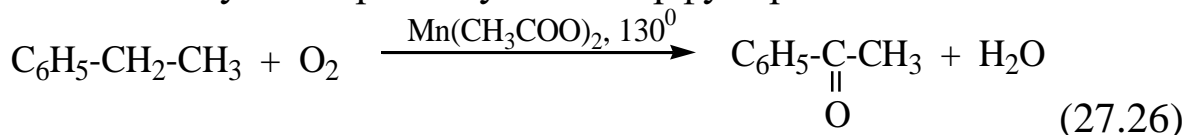
Карбонільна група проявляє електроноакцепторні властивості (замісник II роду), унаслідок чого π -електронна густина в *o*- і *n*-положеннях зменшується. Під час дії електрофільних реагентів новий замісник направляє в *m*-положення:



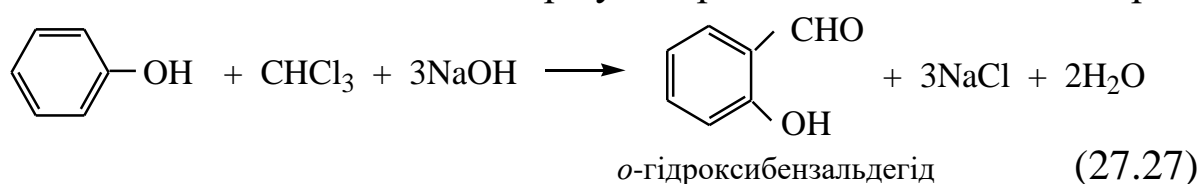
Окремі представники

Бензальдегід отримують у промисловості окисненням толуену або гідролізом хлористого бензилідену. Використовують у виробництві барвників, ароматичних речовин.

Ацетофенон одержують ацетилюванням бензену або окисненням етилбензену. Використовують в парфумерії:

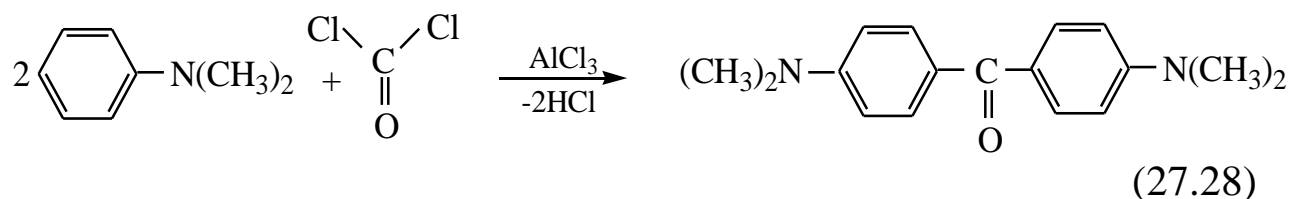


Саліциловий альдегід одержують реакцією Тімана–Реймера:



Саліциловий альдегід отримують із фенолу й хлороформу. Застосовують в аналітичній хімії, в органічному синтезі – для отримання саліцилової кислоти.

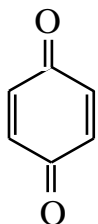
Кетон Міхлера (*n,n'*-*N,N'*-тетраметилдіамінодифенілкетон) отримують шляхом ацилювання фосгеном *N,N*-диметиланіліну:



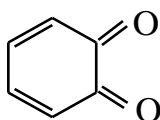
Використовують у виробництві арилметанових барвників.

27.2 Хінони

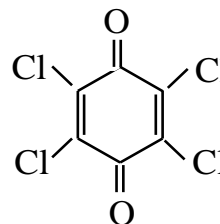
Хінони являють собою циклічні карбонільні сполуки, які не мають ароматичного характеру, але які легко отримують з ароматичних сполук. Хінони мають будову ненасичених циклічних дикетонів:



n-бензохінон (*n*-хінон)



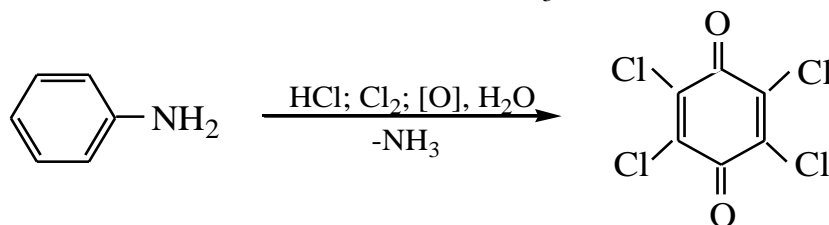
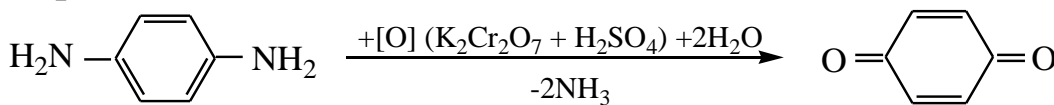
o-бензохінон (*o*-хінон)



тетрахлор-1,4-бензохінон (хлораніл)

Хінони поділяються залежно від кількості циклів у молекулі. У цьому розділі будуть розглянуті хінони з одним циклом.

Отримують хінони окисненням двохатомних фенолів, арилами-нів або фенілендіамінів:

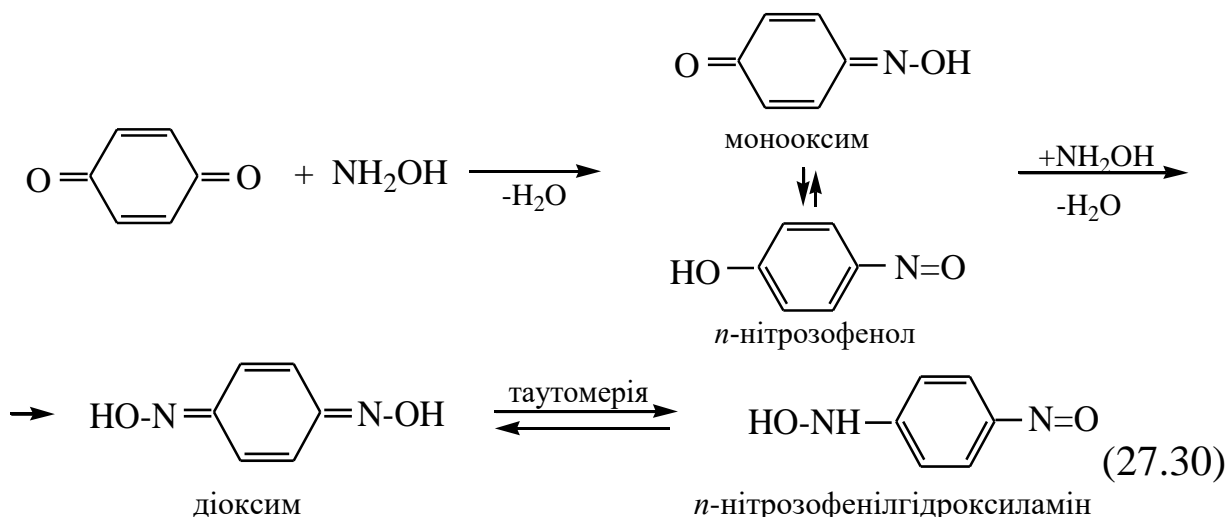


хлораніл

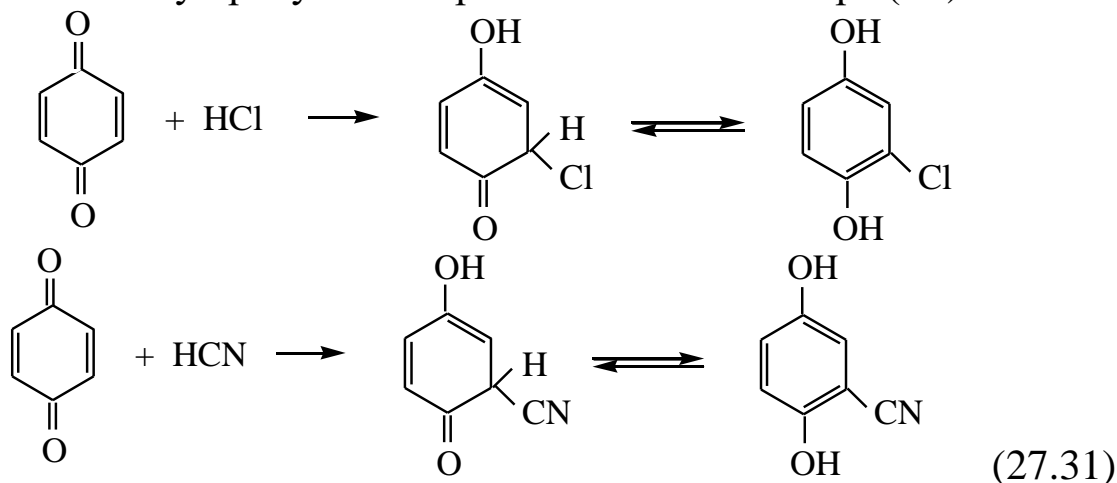
(27.29)

Хімічні властивості

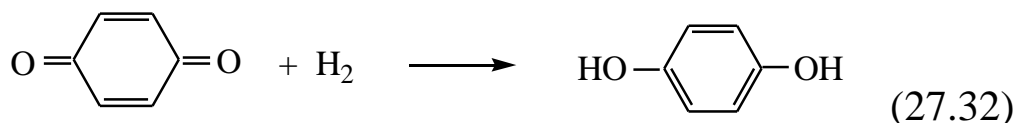
1. Для гідрохінонів характерні реакції кетонів:



2. Взаємодія з нуклеофільними реагентами. Хінони мають електроноакцепторний характер (окисники), завдяки наявності карбонільних груп, і їх властивості відрізняються від властивостей бензенового ядра. Їх реакції з нуклеофілами HCl, HCN, ROH, ArNH₂, RSH протікають у присутності протонного каталізатора (H⁺):



3. Відновлення хінонів:

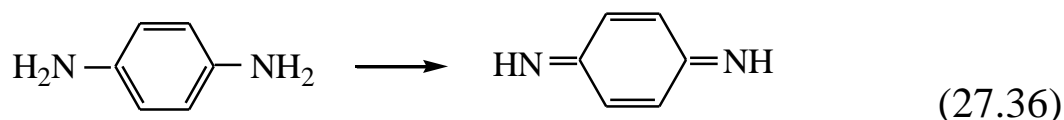


Реакція відновлення протікає швидко й кількісно під час електролізу водних розчинів на катоді або під дією сильного відновника через стадію утворення *аніон-радикалу семихінону*:

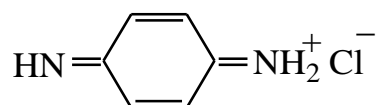


4. Утворення комплексів з переносом заряду (КПЗ) (розділ 6).

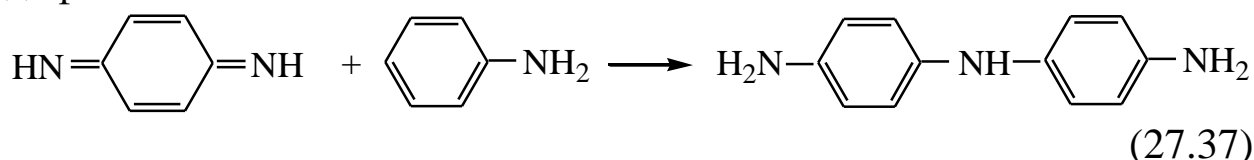
1. Окиснення суміші 1 моль *n*-фенілендіаміну, який містить хоч би одну первинну аміногрупу, з 1 моль ароматичного аміну або гідроксисполуки, що має незайняте *para*-положення. Реакція протікає в декілька стадій. Так, за сумісного окиснення *n*-фенілендіаміну й аніліну спочатку *n*-фенілендіамін окиснюється до хінондіміну:



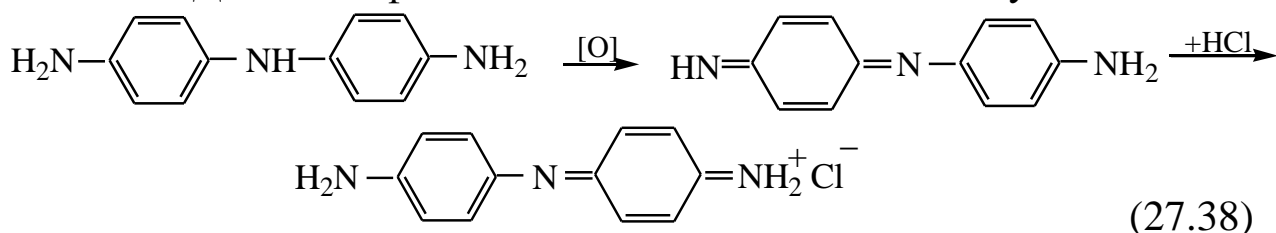
Окиснення проводять у кислому середовищі, тому хінондімін утворює сіль:



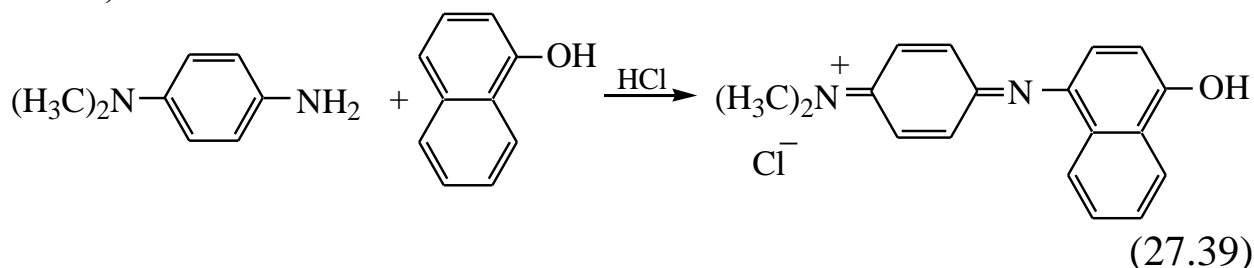
Дімін приєднує молекулу аніліну, утворюючи *n,n'*-діамінодифеніламін:



n,n'-Діамінодифеніламін окиснюється до індаміну:

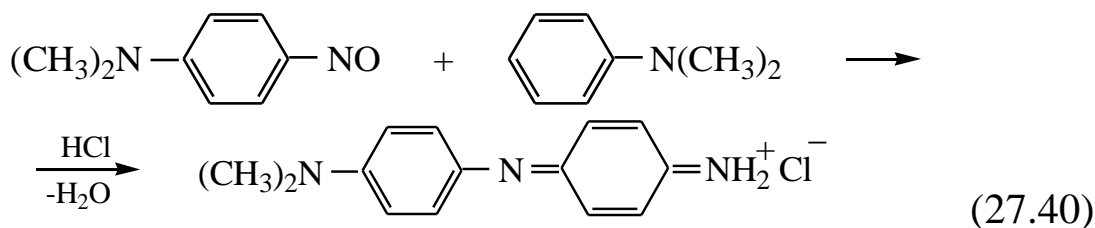


Коли замість аміну взяти оксисполуку, у якої в *para*-положенні є гідроген, то утворюється відповідний індоанілін. Наприклад, за окиснення суміші *n*-амінодиметиланіліну й α -нафтолу утворюється індоанілін, що застосовувався раніше як барвник (α -нафтоловий синій):



Під час окиснення суміші *n*-амінофенолу й фенолу утворюється індофенол.

2. Конденсація нітрозосполуки з амінами або фенолами, що володіють незаміщеним *para*- або *орто*-положенням, наприклад:

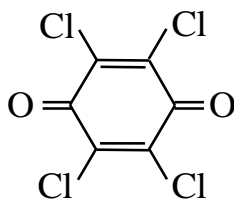


Якщо в цій реакції замість третинного аміну взяти відповідну оксисполуку, наприклад α -нафтол, можна отримати індоанілін. Індофенол утворюється під час конденсації нітрозобензолу з фенолом.

Індоаміни, індофеноли й індоаніліни нині майже не застосовують як барвники, оскільки вони нестійкі, особливо до дії кислот. Деякі із цих речовин використовують як індикатори.

27.3 Окремі представники

Способи одержання, властивості та використання тетрахлорбензохінону

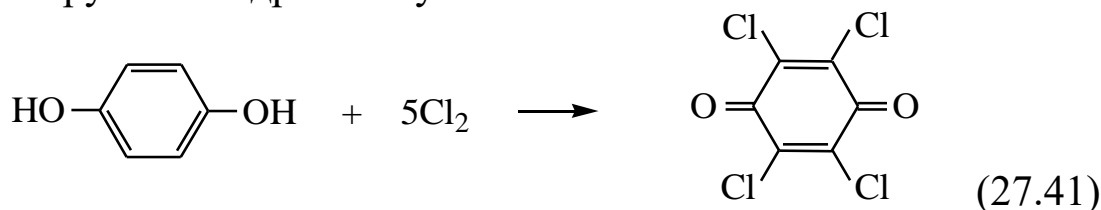


Тетрахлорбензохінон (хлораніл) являє собою кристалічний порошок золотисто-жовтого кольору; т. пл. $+294-295^\circ\text{C}$. Молекулярна маса 245,89.

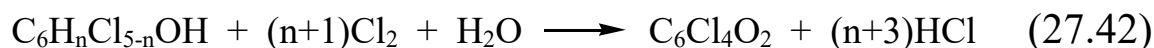
Хлораніл входить до складу композицій для виготовлення гальмових накладок в автомобільній промисловості. Застосовується він також як каталізатор у виробництві спецкаучуків. У невеликих кількостях використовується як сировина в промисловості анілінових барвників.

Способи одержання хлоранілу

1. Хлорування гідрохінону:



2. Хлорування поліхлорпохідних фенолу в середовищі сірчаної кислоти:



Лабораторний метод одержання хлоранілу

У лабораторії синтез хлоранілу здійснюють хлоруванням фенолу за реакцією (5.7).

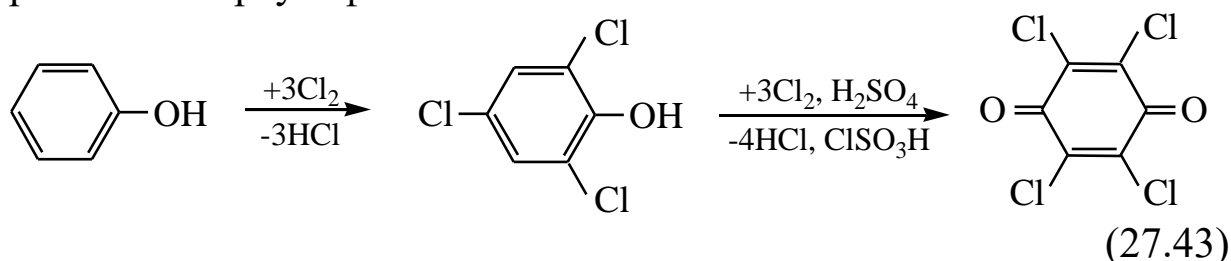
У чотиригорлу колбу ємністю 500 мл, оснащену мішалкою, термометром, зворотним холодильником, крапельною воронкою і сифоном для підведення хлору, завантажують 35 мл фенолу. Установлюють колбу на масляну баню, приєднують зворотний холодильник і потім систему для вловлювання хлористого водню та непрореагованого хлору послідовним промиванням газів водою і розчином лугу. Підігрівають вміст колби до 60–70°C, включають мішалку й починають подачу хлору зі швидкістю 0,2 г/хв.

Хлорування проводять протягом 7–8 год. Не припиняючи подачі хлору й перемішування, у колбу з крапельної лійки додають 350 мл сірчаної кислоти ($\rho=1840 \text{ кг/м}^3$) і 50 мл хлорсульфонової кислоти. Підігрівають суміш до 100–110°C і продовжують хлорування при тій самій швидкості подачі хлору ще 7–8 год.

Після закінчення хлорування, не виключаючи мішалки, охолоджують реакційну суміш впродовж 2–3 год. до кімнатної температури й фільтрують пульпу, що утворилася, на вакуум-фільтрі, використовуючи як фільтруючий матеріал склотканину. Кислі кристали хлоранілу обережно промивають на фільтрі водою до залишкової кислотності продукту не більше 0,1%. Промитий хлораніл висушують до постійної маси в сушильній шафі при 70–80°C. Вихід хлоранілу з температурою плавлення не менше 290°C дорівнює 80–85 г.

Промислові способи виробництва хлоранілу

У промисловості хлораніл одержують хлоруванням фенолу до трихлорфенолу з наступним його хлоруванням у середовищі суміші сірчаної і хлорсульфонової кислот:



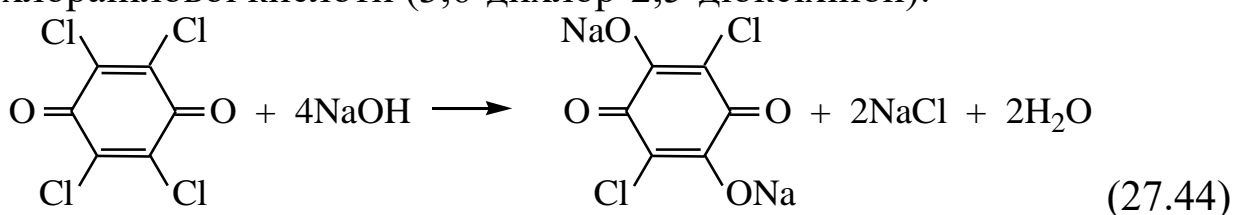
Процес складається з трьох основних стадій:

- 1) періодичне хлорування фенолу й поліхлорфенолів;
- 2) виділення хлоранілу з продуктів хлорування;
- 3) нейтралізація кислих відхідних газів.

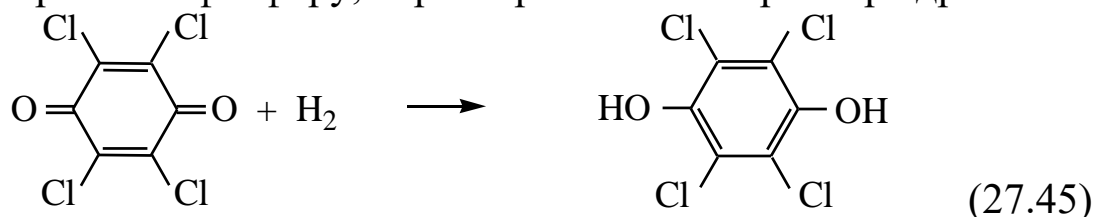
У технічному продукті хлоранілі є незначні домішки трихлорбензохінону й поліхлорпохідних фенолу.

Хімічні властивості хлоранілу

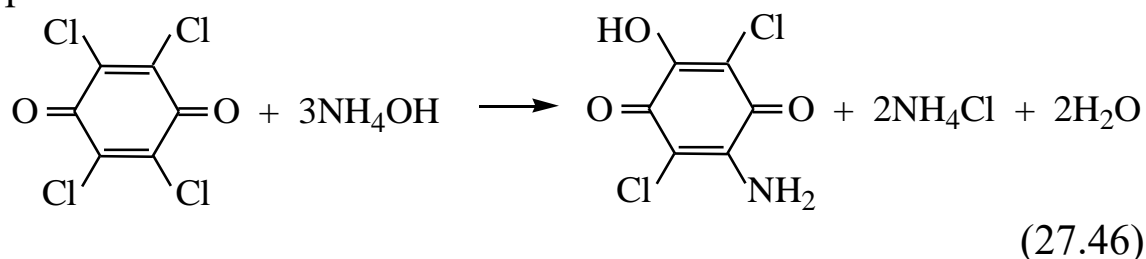
1. *Гідроліз.* У розведених розчинах лугів перетворюється в солі хлоранілової кислоти (3,6-дихлор-2,5-діоксіхінон):



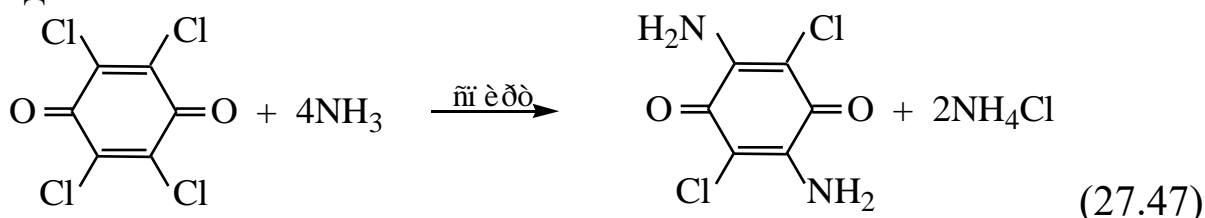
2. *Відновлення.* При впливі відновників, наприклад йодистого водню і червоного фосфору, перетворюється в тетрахлоргідрохінон:



3. *Амінування.* У водному розчині аміаку перетворюється в 3,6-дихлор-2-оксі-5-амінохінон:



При дії спиртового розчину аміаку утворюється 3,6-дихлор-2,5-діамінохінон:



n-**Бензохінон** отримують окисненням аніліну. Використовують в органічному синтезі для отримання гідрохінону.

Контрольні питання. Ароматичні альдегіди і кетони. Хінони

1. Ароматичні альдегіди та кетони. Одержання, хімічні властивості. Перегрупування Бекмана оксимів.

2. Хінони. Номенклатура, одержання та властивості. Утворення хінгідронів, нуклеофільне приєднання, дієновий синтез. Бензо- і нафтохінони, антрахінон, алізарин, вітамін К.

3. Напишіть структурні формули всіх ізомерних карбонільних сполук ароматичного ряду складу C_8H_8O і назвіть їх за системою IUPAC.

4. Запропонуйте схему синтезу ацетофенону.

5. Напишіть синтез *n*-толількарбальдегіду за допомогою реакцій: а) окисненням ароматичних вуглеводнів; б) окисненням ароматичних спиртів; в) гідролізом ароматичних дигалогенпохідних; г) реакцією Гаттермана–Коха; д) синтезом за допомогою кадмійорганічних сполук.

6. Які карбонільні сполуки утворюються при піролізі кальцієвих солей таких кислот: а) фенілоцтової і мурашиної; б) бензойної і оцтової; в) *n*-толуїлової і бензойної?

7. Напишіть реакції отримання 4-бромобензальдегіду й 2-фенілетанолу окисненням спиртів і гідролізом дигалогенпохідних.

8. З толуену отримайте 2,4-динітробензальдегід.

9. З 4-нітротолуену отримайте *n*-нітробензальдегід і напишіть для останнього реакції Канніццаро й бензоїнової конденсації.

10. Які сполуки утворюються при взаємодії в присутності алюміній хлориду таких речовин: а) етилбензену й хлористого ацетилену; б) толуену й хлористого пропіонілу; в) толуену й оцтового ангідриду?

11. Отримайте реакцією Фріделя–Крафтса такі сполуки: а) ацетофенон; б) етилфенілкетон; в) *n*-толільфенілкетон.

12. Напишіть методи синтезу хінонів.

13. Які речовини утворюються з 3-бромобензальдегіду в результаті дії на нього таких речовин: а) концентрованого розчину KOH; б) спиртового розчину KCN?

14. Які речовини утворюються при обробці лугом таких речовин: а) ацетальдегіду; б) бензальдегіду?

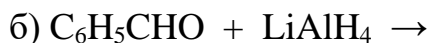
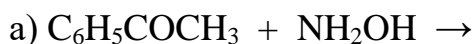
15. Напишіть реакції *n*-толуїлового альдегіду з такими речовинами: а) ціанідною кислотою; б) натрій гідрогенсульфітом; в) аніліном; г) оцтовим ангідридом. Назвіть усі речовини.

16. Напишіть реакції *n*-толуїлового альдегіду з такими речовинами: а) хлоридом фосфору(V); б) диметиланіліном; в) ацетоном; г) спиртовим розчином калій ціаніду. Назвіть усі речовини.

17. Для *n*-етилбензальдегіду напишіть реакції: а) Канніццаро; б) бензоїнової конденсації; в) конденсації Кляйзена з бутаналем; г) реакції Перкіна з пропіоновим ангідридом. Назвіть усі речовини.

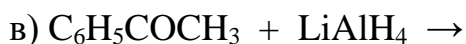
18. Які сполуки утворюються при дії концентрованого розчину луку на суміш бензальдегіду й формальдегіду?

19. Допишіть рівняння реакцій:



Назвіть вихідні речовини та продукти реакції.

20. Допишіть рівняння реакцій:



Назвіть вихідні речовини та продукти реакції.

21. З бензену отримано *o*-толуїловий альдегід (з використанням реакції Гаттермана–Коха) і здійснено конденсацію останнього з фенолом. Напишіть схеми реакцій і назвіть продукти конденсації.

22. Як отримати за реакцією Фріделя–Крафтса бензофенон? Що утвориться при дії на нього: а) водню в присутності каталізатора; б) гідроксил-аміну? Напишіть рівняння реакцій і назвіть кінцеві продукти.

23. Отримайте з толуену 4-нітробензальдегід і напишіть для нього реакції з ціанідною кислотою, з гідрогенсульфітом натрію.

24. З бензальдегіду та відповідної оксосполуки можна добути цинамоновий альдегід, використовуючи кротонову конденсацію. Які продукти утворюються при озонолізі цинамонового альдегіду? Напишіть схеми зазначених реакцій і назвіть продукти за номенклатурою IUPAC.

25. З *n*-нітротолуену отримайте *n*-нітробензальдегід і напишіть для нього реакції Канніццаро та бензоїнової конденсації.

26. З бензену отримали *n*-сульфобензойний альдегід. Які речовини утворюються в результаті дії на нього надлишку концентрованого розчину калій гідроксиду? Напишіть схеми реакцій і назвіть проміжні та кінцеві сполуки.

27. З хлористого бензоїлу (хлорангідрид бензойної кислоти) отримали бензальдегід, який потім пронітрували. Добутий продукт окиснили концентрованим розчином калій перманганату. Напишіть схему зазначених реакцій і назвіть проміжні та кінцевий продукти.

28. У чому полягає різниця взаємодії ароматичних альдегідів і аліфатичних альдегідів з амоніаком. Наведіть приклади.

29. Які ви знаєте специфічні реакції, що проявляють ароматичні альдегіди й кетони, але не проявляють аліфатичні.

30. До чого приводить наявність двох груп C=O у хінонах? Як взаємодіють хінони з електрофілами й нуклеофілами?

31. Як відомо, хінони є дієнофілами. В яку реакцію вони вступають як представники дієнофілів?

32. Отримайте реакцією Гаттермана–Коха *n*-толуїловий альдегід. Розгляньте можливий механізм реакції.

33. З бензену отримайте *n*-хлоробензальдегід і напишіть для нього реакції конденсації з: пропіоновим альдегідом, ацетоном, метилфенілкетонем. Подайте механізм одної реакції.

34. З толуену отримали *m*-бромобензойний альдегід, який ввели в реакцію Канніццаро. Механізм реакції Канніццаро. Напишіть рівняння цих реакцій і назвіть речовини.

35. Як хімічним шляхом можна розрізнити такі сполуки:



СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.

2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.

3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1882. – 503 с.

4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1882. – 216 с.

5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).

6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).

7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.

8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.

9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.

10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2018, 118 с.

11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.(друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12»

грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10.02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.

12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського