

Володимир ГЕЛЬМБОЛЬДТ

Іван ШИШКІН

Тетяна ЛОЖИЧЕВСЬКА

Ігор УЛІЗКО

**Навчальний посібник для практичних занять
студентів фармацевтичного факультету**

Стислий курс органічної хімії

Частина 1

Одеса – 2023

Зміст

I. ОСНОВИ БУДОВИ ТА РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	3
1. Класифікація і номенклатура органічних сполук	3
Ситуаційні задачі за темою	14
2. Ізомерія органічних сполук	15
Ситуаційні задачі за темою	17
3. Типи хімічних зв'язків в органічних сполуках. Гібридизація атомних орбіталей	19
Ситуаційні задачі за темою	23
4. Взаємний вплив атомів в органічних сполук	24
Ситуаційні задачі за темою	28
II. ВУГЛЕВОДНІ	30
5. Насичені вуглеводні. Алкани та циклоалкани	30
Ситуаційні задачі за темою	38
6. Ненасичені вуглеводні. Алкени та алкадієни	40
Ситуаційні задачі за темою	47
7. Ненасичені вуглеводні. Алкіни	49
Ситуаційні задачі за темою	52
8. Ароматичні вуглеводні (Арени). Моноядерні арени	53
Ситуаційні задачі за темою	58
9. Ароматичні вуглеводні (Арени). Багатоядерні арени	59
Ситуаційні задачі за темою	68
III. ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	70
10. Галоген похідні вуглеводнів	70
Ситуаційні задачі за темою	80
11. Нітросполуки	82
Ситуаційні задачі за темою	89
12. Аміни	91
Ситуаційні задачі за темою	101
13. Азо- та діазосполуки	103
Ситуаційні задачі за темою	109
14. Моноатомні та поліатомні спирти	112
Ситуаційні задачі за темою	123
ЛІТЕРАТУРА	126

I. ОСНОВИ БУДОВИ ТА РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

1. Класифікація і номенклатура органічних сполук

Надзвичайно велику кількість органічних сполук вдалося вивчити лише базуючись на їх класифікації, тобто на віднесенні кожної окремої речовини до певного класу чи типу за наявністю в її будові та властивостях характерних родових ознак, притаманних даній групі сполук.

При класифікації органічних сполук за основу беруть три найважливіші ознаки:

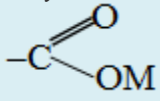
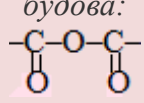
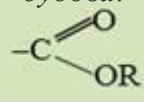
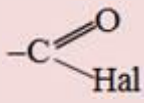
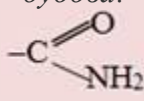
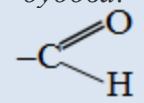
- 1) Будова карбонового ланцюгу, за якою органічні сполуки поділяються на такі групи:
 - ✓ *Ациклічні сполуки (або аліфатичні сполуки)*, головною ознакою яких є незамкнутий карбоновий ланцюг нормальної чи розгалуженої структури;
 - ✓ *Карбоциклічні сполуки*, в яких карбоновий скелет утворює цикл (кільце). Залежно від будови циклу карбоциклічні сполуки поділяються на аліциклічні та ароматичні сполуки. *Аліциклічні сполуки* мають замкнутий ланцюг, що утворений атомами Карбону, сполученими між собою σ - чи $\sigma+\pi$ -зв'язками. *Ароматичні сполуки* містять стійке циклічне угруповання – бензенове кільце, що утворене шістьма sp^2 -гібридизованими атомами Карбону;
 - ✓ *Гетероциклічні сполуки*, які містять у циклі атоми не тільки Карбону, але й інших елементів (N, S, O);
- 2) Характер зв'язків між атомами Карбону, які здатні сполучатися між собою ковалентними зв'язками різної кратності, залежно від чого органічні сполуки поділяються на ряди:
 - ✓ *насичені сполуки*, (або *граничні сполуки*), в яких між атомами Карбону утворюються прості (одинарні) ковалентні σ -зв'язки C–C;
 - ✓ *ненасичені сполуки*, в карбонових ланцюгах яких містяться подвійні чи потрійні зв'язки;

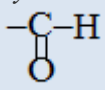

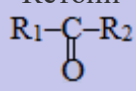
3) Природа функціональних груп. **Функціональна група** – це група атомів чи окремий атом, що має неуглеводневу природу і надає речовині певних властивостей, специфічних для даного класу органічних сполук. Залежно кількості та складу функціональних груп органічні речовини бувають такими:

- ✓ **Монофункціональні сполуки**, до складу яких входить лише одна функціональна група;
- ✓ **Поліфункціональні сполуки**, які містять декілька *однакових* функціональних груп;
- ✓ **Гетерофункціональні сполуки**, що мають у своєму складі дві чи більше *різних* функціональних груп.

Залежно від наявності чи відсутності функціональних груп органічні речовини відносять відповідно або до певного класу органічних сполук або до вуглеводнів. Скорочений перелік найважливіших функціональних груп у порядку зменшення їх 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, сульфокислоти. $R-SO_3H$
		Сульфо-	–	Сульфопохідні інших класів органічних сполук

$-(C)OOM^*$ <i>будова:</i> 	Карбоксильна	–	-оат катіона M^+	Солі карбонових кислот $R-COOMe$, $R-COONH_4$
$-COOM$		Металкарбоксі- (або амоній- карбоксі-)	-карбоксілат катіона M^+	Карбоксілатні похідні
$-(O)C-O-C(O)-^*$ <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 $R-C(=O)Hal$
$-(C)ONH_2^*$ <i>будова:</i> 	Амідна (карбамідна)	–	-оїламід	Аміди кислот $R-C(=O)NH_2$
$-(C)\equiv N^*$	Ціаногрупа	–	-нітрил	Нітрили $R-C\equiv N$
		Ціано-	–	Ціанопохідні інших класів органічних сполук
$-(C)H=O^*$ <i>будова:</i> 	Карбонільна (альдегідна)	–	-аль	Альдегіди $R-C(=O)H$
		Оксо-	–	

$-\text{CH}=\text{O}$ будова: 		Форміл-	-карбальдегід	Оксопохідні інших класів органічних сполук
$>(\text{C})=\text{O}^*$ будова: 	Карбонільна (кетонізна)	–	-он	Кетони $\text{R}_1-\text{C}-\text{R}_2$ 
$>\text{C}=\text{O}$		Оксо-	–	Оксопохідні інших класів органічних сполук
–ОН	Гідроксильна	–	-ол	Спирти $\text{R}-\text{OH}$
		Гідрокси-	–	Гідроксипохідні інших класів орг. сполук
		–	-фенол	Феноли $\text{Ar}-\text{OH}$
		Гідрокси-***	–	Гідроксипохідні ароматичних сполук
–SH	Тіольна	Меркапто-	-тіол	Тіоспирти (меркаптани) $\text{R}-\text{SH}$
–NH ₂	Аміногрупа	Аміно-	-амін	Аміносполуки $\text{R}-\text{NH}_2$, R_2NH , R_3N
–NO ₂	Нітрогрупа	Нітро-	Суфікси не передбачені	Нітросполуки $\text{R}-\text{NO}_2$
–OC _n H _{2n+1}	Алкоксильна	Алкокси-		Етери $\text{R}-\text{OC}_n\text{H}_{2n+2}$
–Cl, –Br, –I (–Hal)	Галогени	Флуоро-, хлоро-, бромо-, йодо-		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.

Класифікація, і утворення назв переважної кількості серед безлічі органічних сполук базується на основі класифікації та номенклатури вуглеводнів.

Вуглеводні – це органічні сполуки, молекули яких складаються з атомів двох елементів – Карбону і Гідрогену.

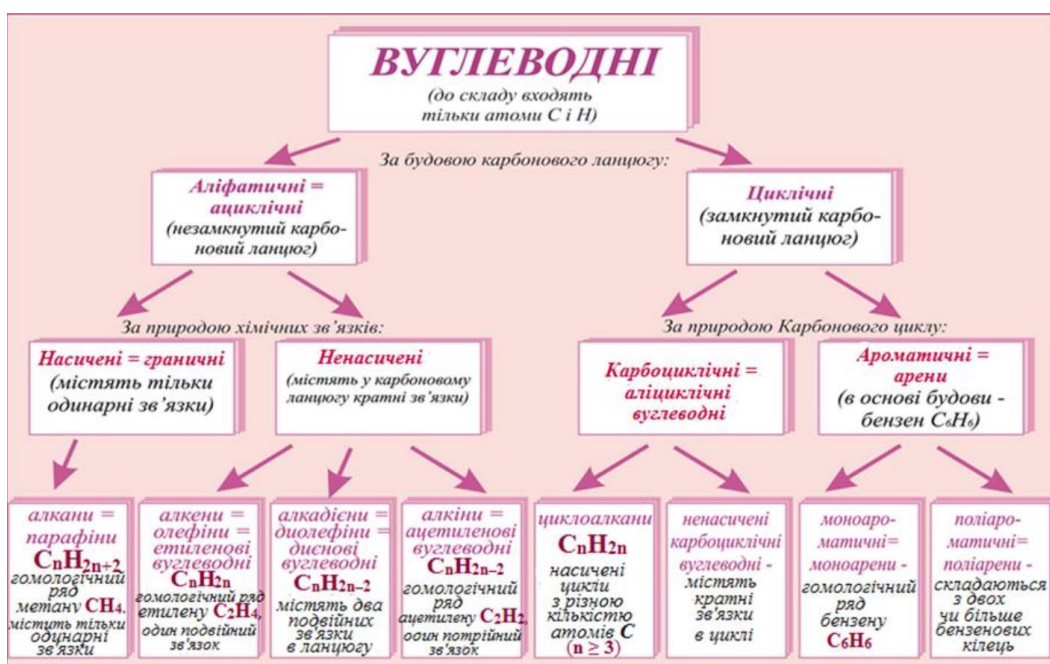
Кожний тип вуглеводнів утворює свій **гомологічний ряд** – послідовність подібних за будовою і властивостями сполук, склад якої відображається спільною загальною формулою.

За будовою карбонового ланцюгу вуглеводні поділяються на такі групи:

- *Аліфатичні вуглеводні* (інша назва – *ациклічні вуглеводні*), які мають незамкнуту структуру – нормальну чи розгалужену;
- *Циклічні вуглеводні*, в основі структури яких лежить замкнутий ланцюг. В свою чергу, циклічні вуглеводні включають:
 - ✓ *Карбоциклічні вуглеводні* (або *аліциклічні вуглеводні*), замкнутий ланцюг яких може бути насиченим чи ненасиченим;
 - ✓ *Ароматичні вуглеводні*, в основі будови яких лежить бензенове кільце складу C_6H_6 .

Залежно від характеру хімічних зв'язків між атомами Карбону аліфатичні вуглеводні можуть бути такими:

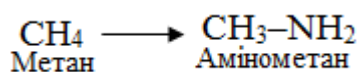
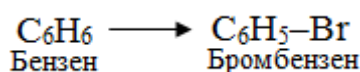
- *Насичені вуглеводні*, в яких атоми карбону сполучені одинарними σ -зв'язками;
- *Ненасичені вуглеводні*, що містять кратні зв'язки – подвійні (один σ - і один π -), потрійні (один σ - і два π -зв'язки) чи їх комбінацію.



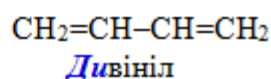
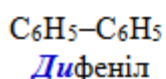
Номенклатура органічних сполук

Тривіальна номенклатура (від лат. *trivialis* – звичайний) – це історично складені назви, що вказують на джерела добування органічних речовин чи на яскраві риси їх властивостей. Проте при розгляданні величезної сукупності різних класів органічних речовин необхідна об'єднувальна міжнародна **систематична номенклатура**, або **номенклатура IUPAC**, яка об'єднує принципи і правила відносно назв органічних сполук. Згідно із положеннями IUPAC для утворення назви розроблено вісім способів, але найвідомішими є чотири з них.

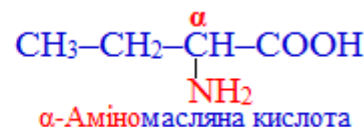
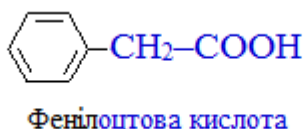
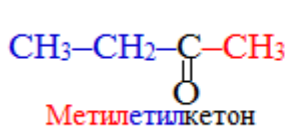
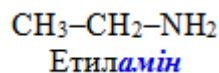
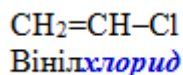
- 1) **Замісниковий метод номенклатури IUPAC**, в якому основою назви найчастіше є відповідний вуглеводень, а всі інші фрагменти в структурі молекули розглядаються як замісники атомів Гідрогену; наприклад, похідні бензену C_6H_6 і метану CH_4 , в яких функціональними групами (Br і NH_2) заміщено по одному атому H:



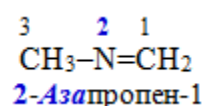
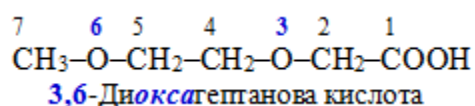
- 2) **Сполучальний метод номенклатури IUPAC**, згідно із яким назва сполуки складається з декількох рівноправних частин молекули; наприклад:



3) **Радикально-функціональний метод номенклатури IUPAC**, при якому до назви радикалу додається назва функціональної групи; наприклад:



4) **Замінювальний метод номенклатури IUPAC** – для сполук, що містять гетероатоми в аліфатичному чи циклічному ланцюгу. Наприклад:



Для застосування замісничкової номенклатури необхідно знати назви родопочаткових структур і замісників.

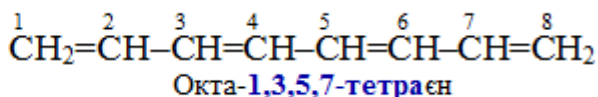
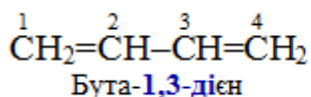
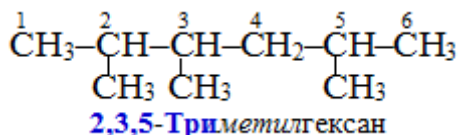
Родоначальна структура – це основа будови молекули, від кореня назви якої утворюється назва сполуки. Родоначальною структурою для аліфатичних (незамкнутих) вуглеводнів вважається головний карбоновий ланцюг, а для карбо- і гетероциклічних сполук – цикл. Назви більшості головних карбонових ланцюгів і циклів формуються на основі номенклатури алканів – насичених аліфатичних вуглеводнів загального складу $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$:

Склад	Раціональна структурна формула алкану нормальної будови	Назва алкану з нерозгалуженим ланцюгом
CH_4	CH_4	Метан
C_2H_6	CH_3-CH_3	Етан
C_3H_8	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Пропан
C_4H_{10}	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	Бутан
C_5H_{12}	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	Пентан

C ₆ H ₁₄	CH ₃ –(CH ₂) ₄ –CH ₃	Гексан
C ₇ H ₁₆	CH ₃ –(CH ₂) ₅ –CH ₃	Гептан
C ₈ H ₁₈	CH ₃ –(CH ₂) ₆ –CH ₃	Октан
C ₉ H ₂₀	CH ₃ –(CH ₂) ₇ –CH ₃	Нонан
C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ –(CH ₂) ₈ –CH ₃	Декан
C ₁₁ H ₂₄	CH ₃ –(CH ₂) ₉ –CH ₃	Ундекан
C ₁₂ H ₂₆	CH ₃ –(CH ₂) ₁₀ –CH ₃	Додекан
C ₂₀ H ₄₂	CH ₃ –(CH ₂) ₁₈ –CH ₃	Ейкозан
C ₃₀ H ₆₂	CH ₃ –(CH ₂) ₂₈ –CH ₃	Триаконтан
C ₄₀ H ₈₂	CH ₃ –(CH ₂) ₃₈ –CH ₃	Тетрааконтан
C ₁₀₀ H ₂₀₂	CH ₃ –(CH ₂) ₉₈ –CH ₃	Гектан

У назвах сполук з більш довгим ланцюгом перед суфіксом (через дефіс) необхідно вказувати **локант** – номер атома Карбону, від якого починається кратний зв'язок, чи номер атома Карбону, сполученого із замісником.

За наявності двох чи декількох кратних зв'язків, застосовують **множувальні частки** (*ди-, три-, тетра-, пента-* та інші похідні від грецьких числівників), за допомогою яких позначають кількість кратних зв'язків чи замісників. Використовуючи множувальні частки, у назві сполуки необхідно приводити і відповідну кількість локаутів, наприклад:



Замісник – це будь-який атом чи група атомів, які заміщують атом Гідрогену в родопочатковій структурі.

В якості замісника може виступати вуглеводневий радикал чи функціональна група, старша з яких визначає клас органічної сполуки.

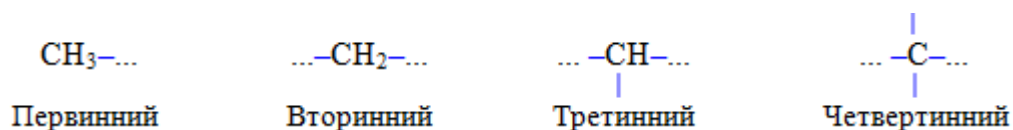
Вуглеводневий радикал – це залишок молекули вуглеводню, який містить на один чи декілька атомів Гідрогену менше, ніж у вихідній молекулі.

Залежно від кількості втрачених атомів Гідрогену, вуглеводневі радикали можуть бути *одновалентними* і *двохвалентними*. Насичені одновалентні радикали мають загальну назву **алкіли** (позначаються *Alk* чи *R*). Назви одновалентних насичених радикалів утворюються шляхом заміни суфікса *-ан* на *-ил* (*-іл*) в назві вихідного алкану, наприклад: з алканів метану CH_4 і етану C_2H_6 утворюються радикали метил CH_3- і етил C_2H_5- .

Назви одновалентних ненасичених аліфатичних радикалів складаються із назви вихідного вуглеводню, до якого додається закінчення *-ил* (*-іл*); при цьому вказують положення (локант) кратного зв'язку, а нумерацію починають від атома Карбону з вільною валентністю. Інколи для деяких з них використовують індивідуальні назви: *вініл*, *аліл* тощо.


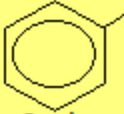
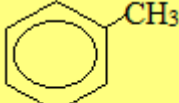
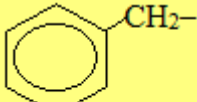
Загальна назва ароматичних радикалів – **арили** (позначаються символом *Ar*). Серед них найважливішими є *феніл* C_6H_5- , *бензил* $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$ і три його ізомери загального складу $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$, до кореня назв яких (*толіл*, або *толуіл*) додаються спеціальні префікси (*орто-*, *мета-*, *пара-*).

Для називання розгалужених радикалів вживаються додаткові префікси (*ізо-*, *втор-* і *трет-*), які визначаються особливостями будови атома Карбону з вільною валентністю: у випадку його сполучення лише з одним іншим атомом карбону, він вважається *первинним*, з двома сусідніми атомами карбону – *вторинним*, з трьома – *третинним* і з чотирма – *четвертинним*:



У назвах двухвалентних вуглеводневих радикалів використовується додатковий суфікс *-иліден* (*-іліден*), якщо атоми Гідрогену відщеплені від одного

і того ж атома Карбону (винятком є назва двохвалентного радикалу метилену – CH_2-).

Вихідний вуглеводень	Радикал, утворений з вуглеводню	Вихідний вуглеводень	Радикал, утворений з вуглеводню
CH_4 Метан	CH_3- Метил	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ Етен (Етилен)	$\text{CH}_2=\text{CH}-$ Етеніл (Вініл)
C_2H_6 Етан	C_2H_5- Етил	$\text{CH}\equiv\text{CH}$ Етин (ацетилен)	$\text{CH}\equiv\text{CH}-$ Етиніл
C_3H_8 Пропан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Пропіл	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ Пропен	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ Пропеніл
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <i>ізо</i> -Пропіл		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ Аліл
			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}- \\ \\ \text{Ізопропеніл} \end{array}$
C_4H_{10} Бутан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-$ <i>н</i> -Бутіл	 Бензен C_6H_6	 Феніл C_6H_5-
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <i>втор</i> -Бутіл		
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <i>ізо</i> -Бутіл	 Толуен $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	 Бензил $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <i>трет</i> -Бутіл		

Утворення назв органічних сполук згідно з заміниковою номенклатурою IUPAC

Для утворення назв органічних сполук згідно з заміниковою номенклатурою IUPAC застосовують такий алгоритм.

- 1) Встановлюють характеристичну групу, оскільки саме вона зумовлює подальший вибір родоначальної структури та нумерацію атомів С головного ланцюгу.
- 2) Визначають родоначальну структуру – головний аліфатичний ланцюг чи циклічну систему. Для обрання родоначальної структури керуються такими критеріями (у порядку зменшення їх питомої ваги):
 - наявність характеристичної групи;
 - найбільша кількість функціональних груп;
 - найбільша кількість кратних зв'язків;
 - найбільша довжина карбонового ланцюгу – саме кількість атомів Карбону є основою назви родопочаткової структури;
 - найбільша кількість вуглеводневих радикалів.
- 3) Нумерують атоми Карбону в складі родоначальної структури, починаючи від старшої характеристичної групи. Якщо це правило не дозволяє однозначно вибрати напрямок нумерації, то ланцюг нумерують таким чином, щоб замісники чи кратні зв'язки одержали найменші номери.
- 4) В алфавітному порядку називають ті замісники, що позначаються префіксами, із попереднім вказуванням їх локантів. При наявності декількох однакових замісників користуються множувальними частками (множувальні частки не входять в алфавітну послідовність), а цифри-локанти повторюється стільки разів, скільки є замісників. Цифри записують перед префіксами і перед суфіксами. При цьому *цифри одна від одної відокремлюється комою, а цифра від букви – дефісом*, наприклад: 2,2,3-триметил..., 3,4-дибромо-1,1,1-трихлоро....
- 5) Називають родоначальну структуру з урахуванням відповідних суфіксів (для позначення характеру і кратності зв'язків, а також природи

характеристичної групи) і множувальних часток; перед суфіксами через дефіс записують цифри-локанти, кількість яких повинна відповідати множувальним часткам: ... -1,3,5-триєн-8-ін, ... -1,2,3-триол.

Ситуаційні задачі за темою: «Класифікація і номенклатура органічних сполук»

1. Наведіть будову та назву функціональних груп, у складі яких мається:

1) Атом кисню

2) Атом нітрогену

Наведіть два приклади структурної формули полі- та гетерофункціональних сполук складу $C_4H_6O_4$.

2. Вкажіть, клас полук, родоначальну структуру та назвіть за номенклатурою ІУРАС наступні сполуки:

1) $CH_3[CH_2]_3COOH$

5) $CH_3CH_2CBr_3$

2) $(CH_3)_2CHCHO$

6) $C_6H_5OCH_3$

3) $CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$

7) $(CH_3)_2CHOH$

4) $C_6H_5NHCH_3$

8) $CH_3C(O)CH_2CH_2CH_3$

3. Наведіть структурні формули наступних сполук:

1) Бензенсульфо кислота

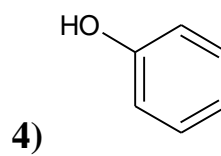
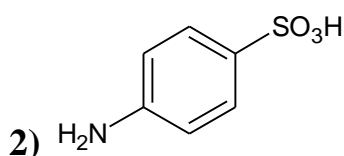
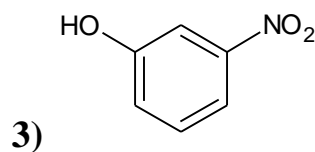
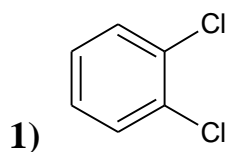
4) *n*-нітрофенол

2) Циклогексанон

5) 2-аміно-3-фенілпропіонова кислота

3) Бутандиаль

4. Дайте назву наступним сполукам:



5. Дайте назву наступних сполук (в дужках наведені тривіальні назви):

1) $CHCl_3$ (хлороформ)

3) $H_2N[CH_2]_4CH(NH_2)COOH$

2) $CH_3C(O)CH_3$ (Ацетон)

(Лізін)

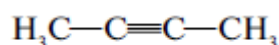
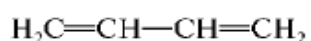
4) $H_2NCH_2CH_2SO_3H$ (Таурин)

2. Ізомерія органічних сполук

Ізомерія – це явище існування сполук, що мають однакову молекулярну формулу, але розрізняються порядком з'єднання атомів у молекулі або розташуванням атомів у просторі і як наслідок – різні фізичні та хімічні властивості.

Ізомерами називають речовини, що мають однаковий кількісний склад, але розрізняються за хімічними та фізичними властивостями.

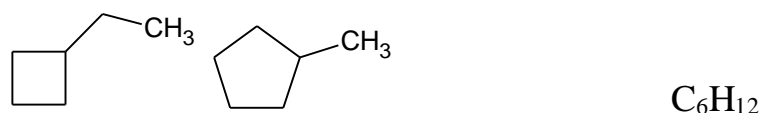
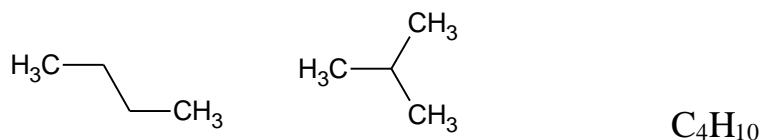
Бутадієн-1,3 та бутин-2 мають загальну молекулярну формулу C_4H_6 , але відносяться до різних класів органічних сполук – алкадієн та алкінів..



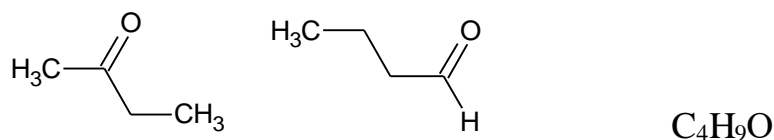
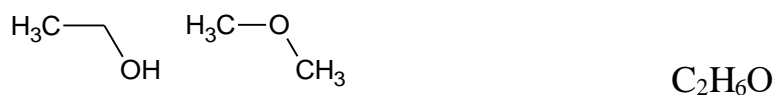
Види ізомерії. Основними видами ізомерії є – структурна та просторова.

Структурна або ізомерія будови - ізомери відрізняються порядком з'єднання атомів карбону в молекулі.

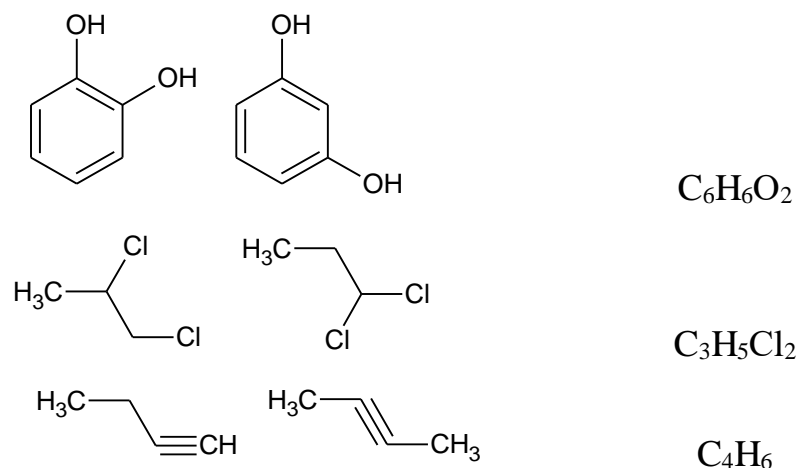
- 1) Ізомерія вуглецевого ланцюга забезпечується різною послідовністю зв'язування атомів, що утворюють вуглецевий скелет, для циклічних – звуженням та розширенням циклу.



- 2) Ізомерія функціональних груп – в ізомерах однакового складу присутні різні функціональні групи (спирти та прості ефіри, альдегіди та кетони).

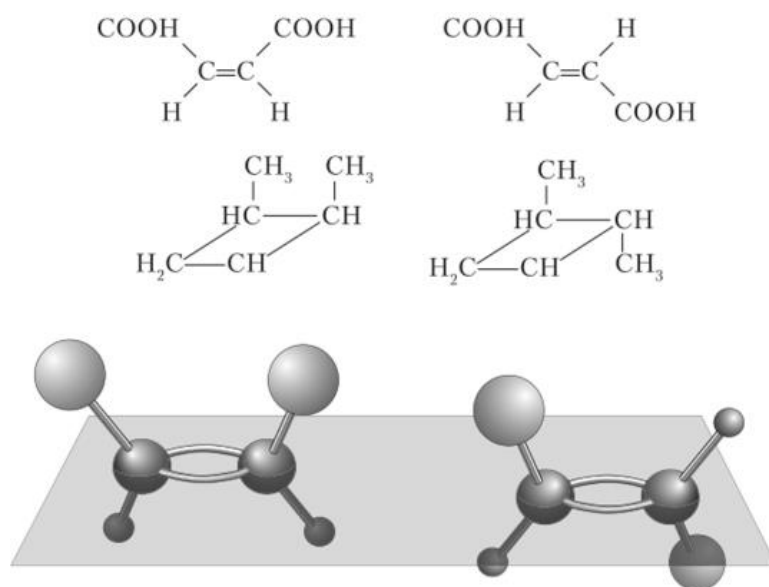


- 3) Ізомерія положення: різне розташування функціональних груп, заступників або кратних зв'язків.



Просторова ізомерія: сполуки мають однакову формулу, порядок зв'язків у молекулі, але відрізняються розташуванням атомів у просторі, (стереоізомери).

- 1) Геометрична ізомерія: ізомери відрізняються різним розташуванням атомів або груп атомів у просторі щодо площини подвійного зв'язку або площини циклу. Причина виникнення геометричної ізомерії – неможливість вільного обертання навколо подвійного зв'язку чи зв'язків, що утворюють площину циклу. Якщо однакові заступники розташовані по один бік площини, то такі ізомери називаються «цис», якщо однакові заступники розташовані по різні боки площини, то такі ізомери називаються «транс».



- 2) Оптична ізомерія: якщо розчин, що містить оптично активну речовину, відхиляє поляризований промінь світла вправо, то такі речовини називаються ізомерами, що право обертаються (+), якщо ліворуч, то

лівообертаючимися ізомерами (-). Причина виникнення цього виду ізомерії – наявність одного атома карбону чотирьох різних заступників. Такий атом називається хіральним. Речовини з одним хіральним атомом існують у вигляді двох стеріоізомерів, що відносяться один до одного як дзеркальні відображення називаються енантіомерами.



Хіральний атом карбону.

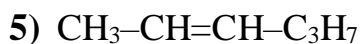
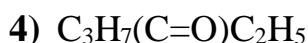
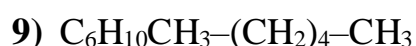
Енантіомери.

Число оптичних ізомерів визначається за формулою: $N = 2^n$, де n – кількість хіральних центрів.

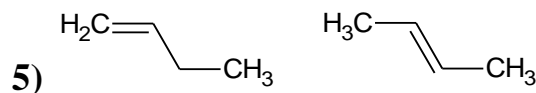
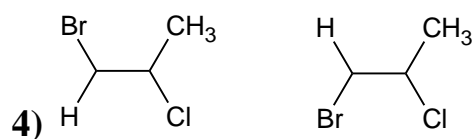
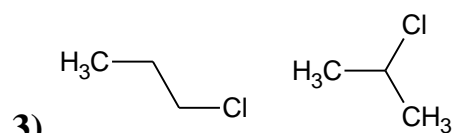
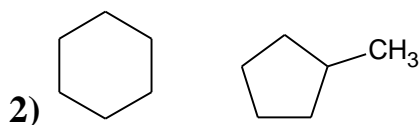
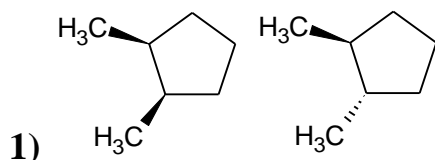
Ситуаційні задачі за темою: «Ізомерія органічних сполук»

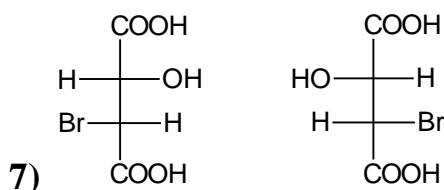
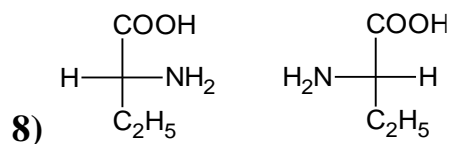
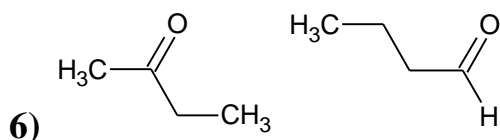
1. Напишіть структурні формули ізомерів та назвіть їх за замісною номенклатурою: гептан, октан, гексен, пентин, циклопентан.

2. Серед запропонованих формул визначте ізомери:

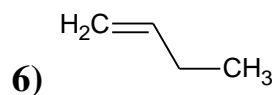
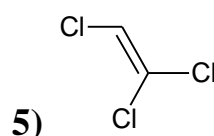
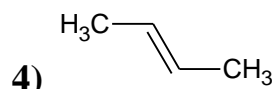
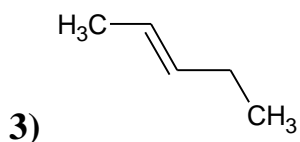
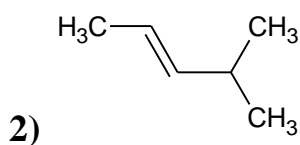
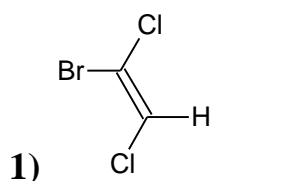


3. Визначте вид ізомерії:

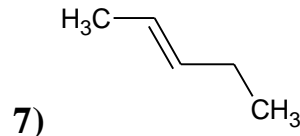
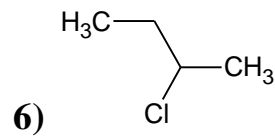
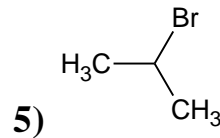
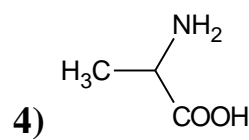
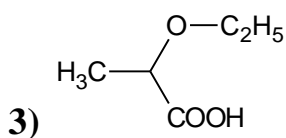
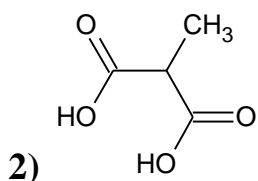
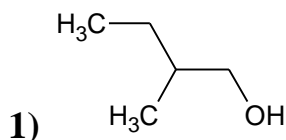




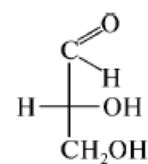
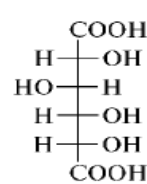
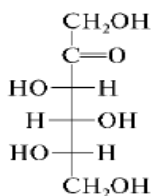
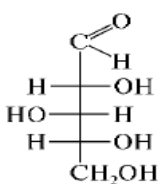
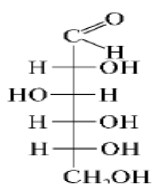
4. Для яких сполук характерна геометрична ізомерія? Визначте цис- та транс-ізомери:



5. Для яких сполук характерна оптична ізомерія? Визначте хіральні центри:

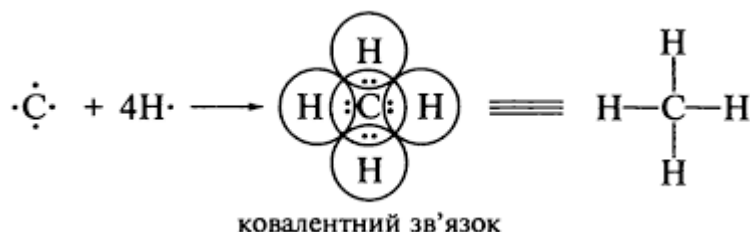


6. Определите число оптических изомеров для следующих веществ:



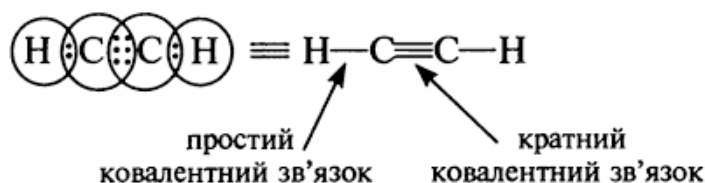
3. Типи хімічного зв'язку в органічних сполуках. Гібридизація атомних орбіталей.

Ковалентний зв'язок утворюється за рахунок загальних електронних пар, що належать однаково обом атомам, в освіті зв'язку беруть участь неспарені електрони.



Ковалентний зв'язок, утворений між атомами з однаковою або близькою електронегативністю, називається ковалентною неполярною. Загальна електронна пара знаходиться між центрами атомів.

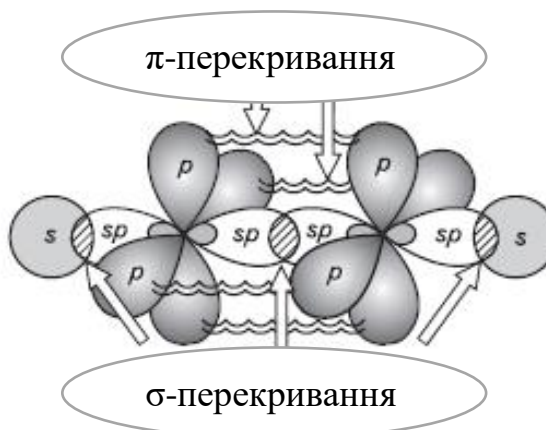
Ковалентний зв'язок, утворений між атомами з різною електронегативністю, називається ковалентною полярною. Загальна електронна пара зміщена до електронегативнішого елемента, на ньому з'являється надлишок електронної щільності і частковий негативний заряд (-δ), на іншому атомі з'являється недолік електронної щільності і частковий позитивний заряд (+δ).



Характеристика ковалентного зв'язку.

1. Довжина зв'язку – це відстань між центрами атомів.
2. Енергія зв'язку – це енергія, яку необхідно витратити на розрив зв'язку.
3. Полярність – нерівномірність розподілу електронної густини між атомами.
4. Поляризуемість - легкість, з якою електронна щільність зміщується до одного з атомів під впливом зовнішніх факторів.
5. Спрямованість. Ковалентний зв'язок, спрямований уздовж лінії, що з'єднує центри атомів, називається «сигма-зв'язком» (σ). Ковалентний зв'язок,

утворений при бічному перекриванні електронних хмар, називається «пі-зв'язком» (π).



Явище гібридизації

Ковалентна зв'язок утворюється з допомогою загальних електронних пар, тобто. внаслідок перекривання електронних хмар. В атомі карбону на зовнішньому енергетичному рівні у збудженому стані розташовані чотири електрони: 1s- та 3p-електрона.

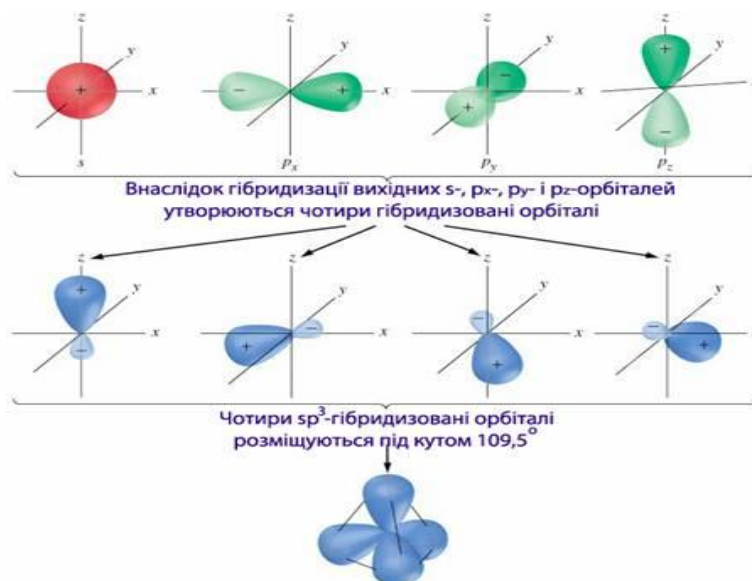


Звичайний стан



Збуджений стан

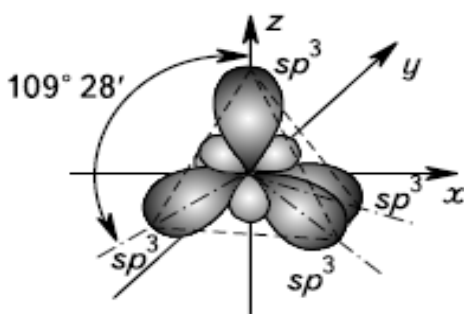
Зв'язки атома карбону, утворені однією хмарою у вигляді сфери (s) і трьома хмарами у вигляді гантелі (p), набувають однакової форми у вигляді неправильної вісімки, це явище отримало назву гібридизація (усереднення).



Гібридизація - це явище, при якому з декількох різних за формою, але близьких по енергії електронних хмар (атомних орбіталей) утворюються однакові за формою і гібридні хмари (орбіталі), які, перекриваючись, утворюють ковалентні зв'язки.

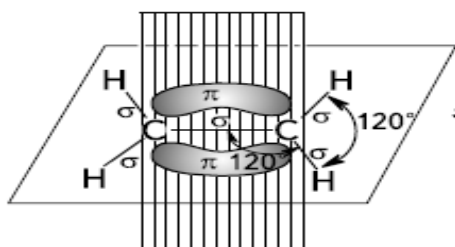
Види гібридизації

Перший валентний стан: sp^3 -гібридизація (тетраедричний). Утворюється чотирима гібридними хмарами: $1s + 3p = 4sp^3$. Валентний кут $109^\circ 28'$, у просторі хмари розташовані на максимальному віддаленні у вигляді тетраедра. 4 зв'язки одинарні, утворені вздовж лінії, що з'єднує центри атомів - "σ-зв'язку".



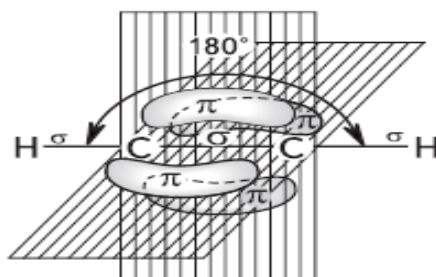
Чотири sp^3 -гібридні орбіталі

Другий валентний стан: sp^2 -гібридизація (тригональна). Утворюється трьома гібридними хмарами: $1s + 2p = 3sp^2$, що лежать в одній площині, валентний кут 120° . Одна хмара залишається не гібридизованою (у формі правильної вісімки), і розташовується в просторі перпендикулярно до площини гібридизованих хмар. Зв'язки, утворені гібридними хмарами – одинарні (3 σ-зв'язки), і один зв'язок (не гібридний) утворюється за рахунок бічного перекривання – «π-зв'язок». Таким чином sp^2 -гібридизація характерна для вуглеводнів з подвійним зв'язком (три σ-зв'язку та один π-зв'язок).



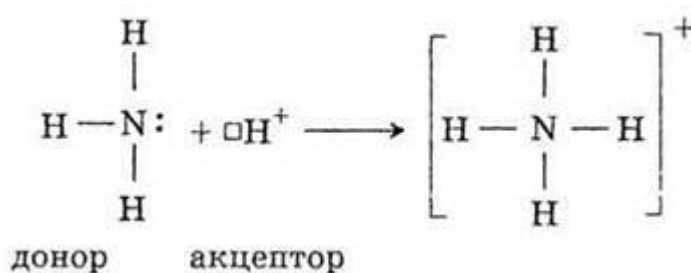
Третій валентний стан: sp -гібридизація (лінійна). Утворюється двома гібридними хмарами: $1s + 1p = 2sp$, що у одній площині, валентний кут 180° . Дві

хмари залишаються не гібридизованими (у формі правильної вісімки), і розташовуються у просторі на взаємно перпендикулярних площинах. Зв'язки, утворені гібридними хмарами - одинарні (2 σ -зв'язки), і два зв'язки (не гібридні) утворюються за рахунок бічного перекривання - π -зв'язку. Таким чином sp^2 -гібридизація характерна для вуглеводнів з потрійним зв'язком (один σ -зв'язок і два π -зв'язку).



Різновиди ковалентного зв'язку

Донорно-акцепторний зв'язок (координаційний): атом, який надає не поділену електронну пару для утворення зв'язку, називається донором; атом, який приймає на вільну орбіталь цієї пари, називається акцептором. Утворений зв'язок відрізняється від звичайного ковалентного зв'язку лише механізмом освіти. У графічних формулах позначається стрілкою.



Атом нітрогену – донор електронної пари, протон Н – акцептор.

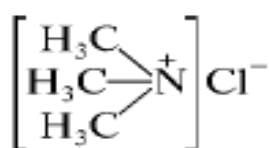
Семиполярний зв'язок - окремий випадок донорно-акцепторного зв'язку.

Умови виникнення:

1. Елементи повинні сильно відрізнятися за електронегативністю (N-O, S-O).
2. Один із елементів повинен мати на зовнішньому шарі шість електронів та вакантну орбіталь (акцептор), другий елемент – неподілену пару (донор).

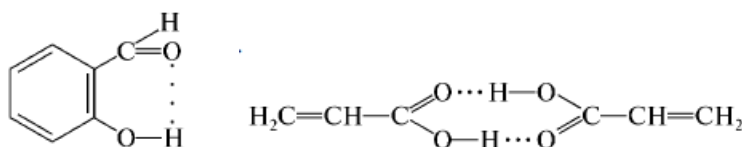
Донор збільшує свій формальний заряд на одиницю, а акцептор знижує формальний заряд на одиницю. При цьому заряди локалізовані всередині молекули і зовні не виявляються.

Іонний зв'язок – утворюється з допомогою частинок з протилежними зарядами, між катіонами (позитивно зарядженими іонами) і аніонами (негативно зарядженими іонами). Заряди, на відміну від ковалентного полярного зв'язку, цілі чисельні, а не часткові, органічні речовини легко дисоціюють по іонному зв'язку..



Катіон триметиламонію, аніон-хлорид-іон.

Водневий зв'язок - додатковий зв'язок, що утворюється в результаті електростатичної взаємодії між атомом гідрогену, що володіє частковим позитивним зарядом, та іншим електронегативним елементом (оксиген, флуор, нітроген, сульфур). Водневий зв'язок більш слабкий, ніж ковалентний, може бути міжмолекулярним і внутрішньомолекулярним. Позначається трьома точками.

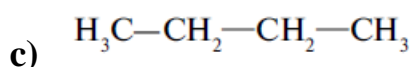
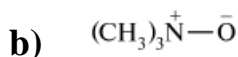
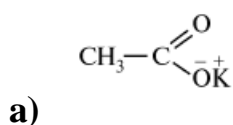


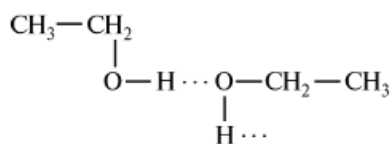
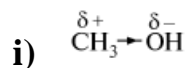
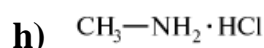
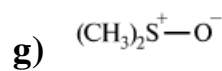
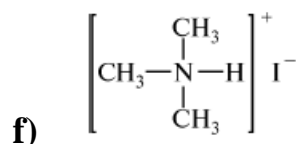
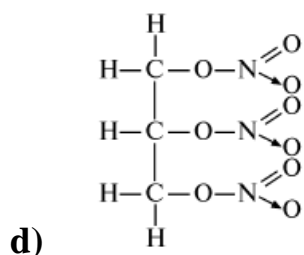
Внутрішньомолекулярна

Міжмолекулярна

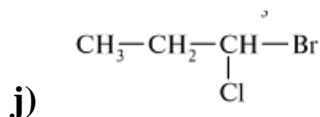
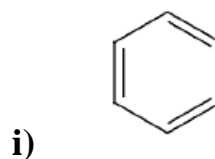
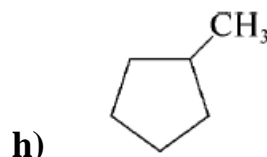
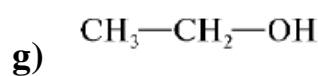
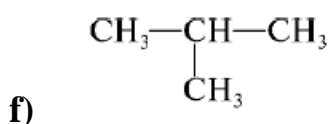
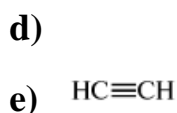
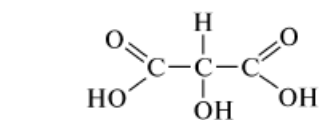
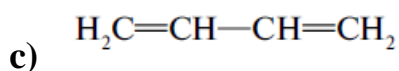
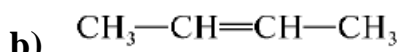
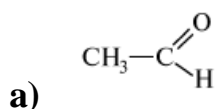
Ситуаційні задачі за темою: «Типи хімічного зв'язку в органічних сполуках. Гібридизація атомних орбіталей»

1. Визначте тип хімічного зв'язку.

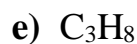
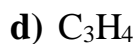
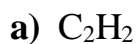




2. Визначте тип гібридизації у молекулах:



3. Напишіть графічні формули та визначте кількість σ - та π -зв'язків у молекулах:



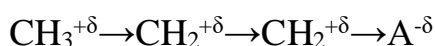
4. Взаємний вплив атомів в органічних сполуках.

Індуктивний ефект (I) - це передача електронного впливу заступників за схемою сигма-зв'язків. Індуктивний ефект виникає за наявності в ланцюзі карбону атомів з різною електронегативністю. Передається тільки в одному

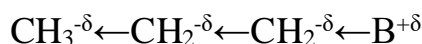
напрямку і тільки по одинарних зв'язках, затухаючи через 3-4 зв'язки. Індуктивне зміщення визначається наявністю дипольного моменту.

Індуктивний ефект зв'язку між атомами карбону і гідрогену дорівнює нулю, якщо індуктивний ефект менше нуля, то він називається негативним $[-I]$, якщо більше нуля, то він називається позитивним $[+I]$.

Заступники, що притягують до себе електрони більше, ніж атом гідрогена, (електроноакцептори) створюють негативний індуктивний ефект, чим вище електронегативність заступника, тим сильніше $[-I]$.



Заступники, відразливі від себе електроні більше, ніж атом гідрогену (електронодонори), створюють позитивний індуктивний ефект; чим вище негативний заряд заступника, тим сильніше $[+I]$.



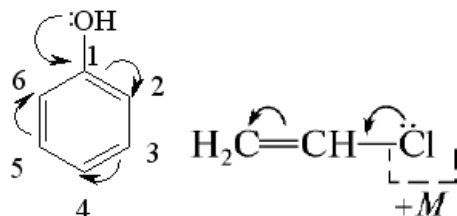
Заступниками що викликають негативний індуктивний ефект $[-I]$, являються: $-\text{OR}_2^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{COOH}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{C}(\text{O})\text{H}$, $-\text{COOR}$, $-\text{O}-\text{R}$, $-(\text{C}=\text{O})\text{R}$, $-\text{SR}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$.

Заступниками що викликають позитивний індуктивний ефект $[+I]$, являються: $-\text{N}-\text{R}$, $-\text{O}-$, $\text{R}-$, $-\text{CR}_3$, $-\text{CH}-\text{R}_2$, $-\text{CH}_2\text{R}$.

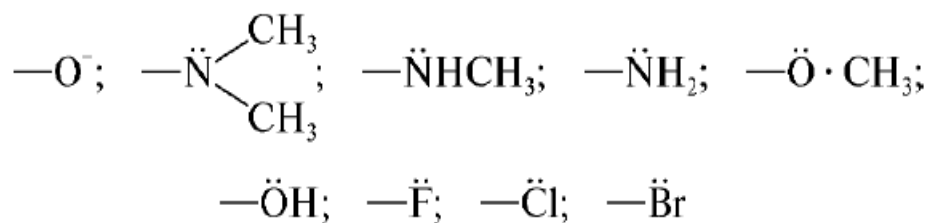
Мезомерний ефект $[M]$ - це процес передачі електронного впливу заступників по зв'язаній системі "π - зв'язків", тобто в системі, де чергуються подвійні і одинарні зв'язки або атом карбону з кратним зв'язком і поруч розташований атом з вакантною орбиталлю (неподіленою електронною парою). На відміну від індуктивного ефекту, практично не слабшає, передаючись по ланцюгу.

Сполучення - це додаткове перекривання π-хмар, що мають паралельні осі симетрії, при якому виникає делокалізація π -електронної щільності і утворюється єдина π -електронна система. Сполучення може виникати як в замкнутій, так і відкритому ланцюгу.

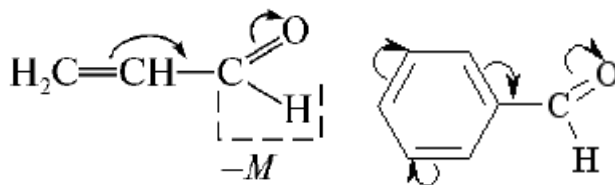
Позитивний мезомерний ефект $[+M]$ проявляють донори електронів - атоми або групи атомів, що мають неподілену електронну пару або негативний заряд, відразливі електронну щільність від себе. У разі приєднання до ароматичного кільця, підвищують електронну щільність у бензоловому ядрі, направляючи заступники в положення - 2,4,6 (орто- і пара-).



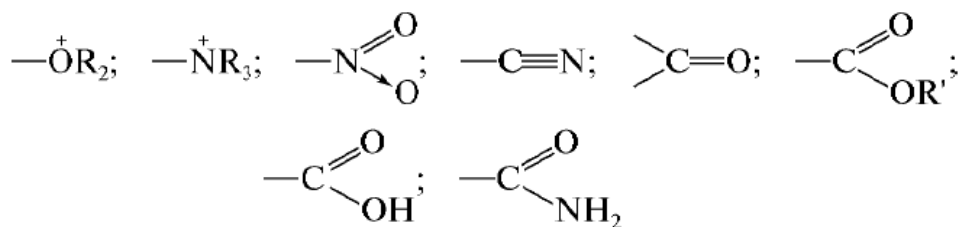
Заступниками, що викликають позитивний мезомерний ефект $[+M]$, являються:



Негативний мезомерний ефект $[-M]$ проявляють акцептори електронів - атоми або групи атомів, що мають позитивний заряд і зміщують електронну щільність на себе. У разі приєднання до ароматичного кільця, знижують електронну щільність у бензоловому ядрі, направляючи заступники в положення - 3,5 (мета-).

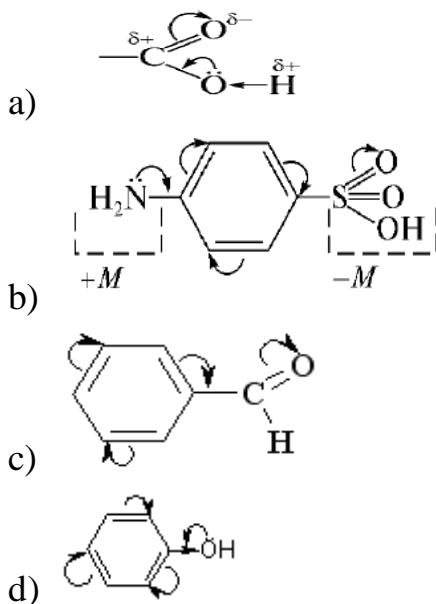


Заступниками, що викликають негативний мезомерний ефект $[-M]$, являються:



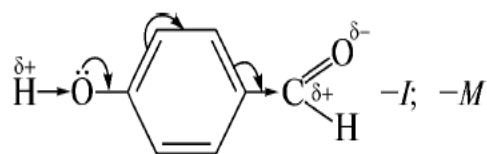
Типи прояву мезомерного ефекту

- Заступник $[+M]$ з'єднан з системою "π-зв'язків".
- Заступник $[-M]$ з'єднан з системою "π-зв'язків".
- Заступники $[-M]$ и $[+M]$ з'єднани «σ- зв'язком». Заступники $[-M]$ и $[+M]$ з'єднани «π-зв'язком».

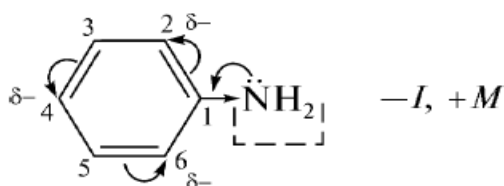


Спільний прояв індуктивного і мезомерного ефектів

Індуктивний і мезомерний ефекти можуть посилювати один одного при збігу напрямку дії.

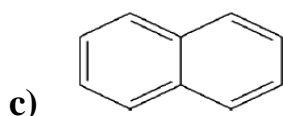
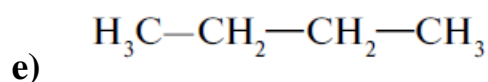
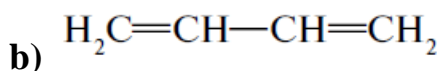
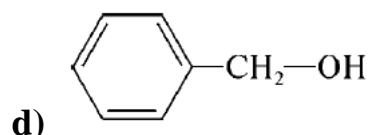
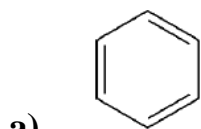


Індуктивний і мезомерний ефекти можуть послабляти дію на систему карбонових зв'язків. При неспівпаданні напрямку дії, мезомерний ефект є домінуючим, оскільки поляризація зв'язаної системи вища, і сигма-св'язи попадають під її вплив.

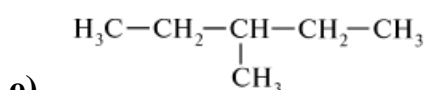
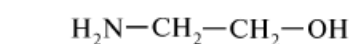
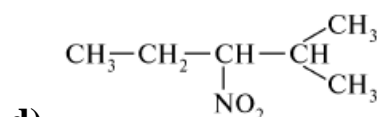
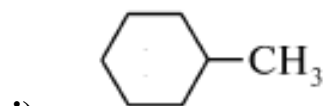
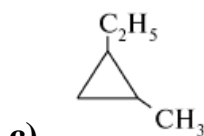
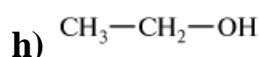
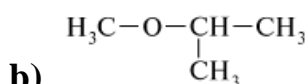
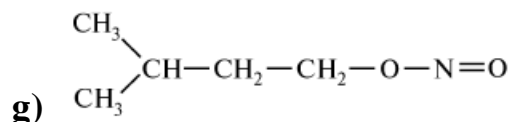
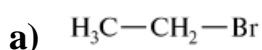


Ситуаційні задачі за темою: «Типы химической связи в органических соединениях. Гибридизация атомных орбиталей»

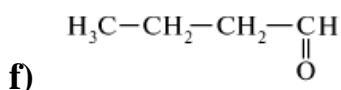
1. Поясніть причини, по яких в запропонованих молекулах не виникає індуктивний і мезомерний ефекти:



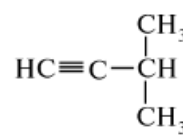
2. Вкажіть тип заступника і напрям дії індуктивного ефекту:



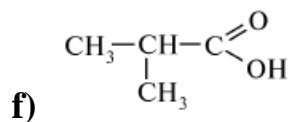
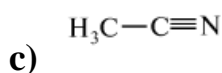
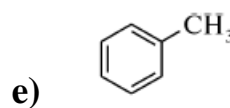
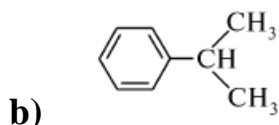
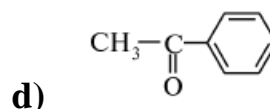
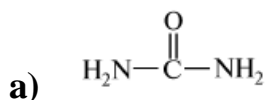
j)

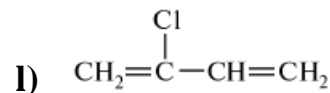
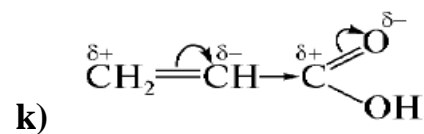
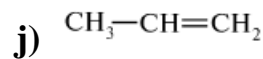
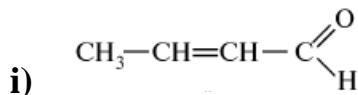
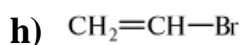
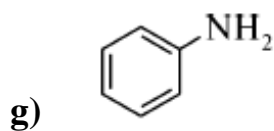


k)

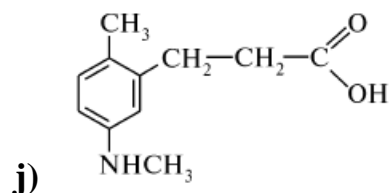
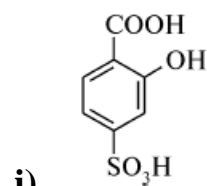
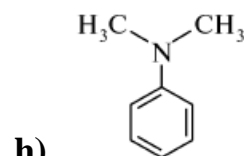
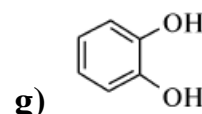
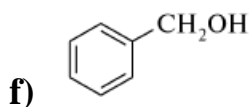
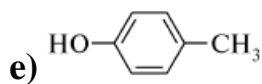
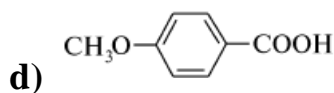
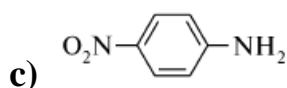
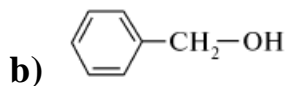
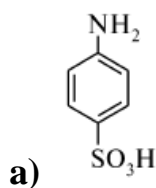


3. Вкажіть вид мезомерного ефекту і його напрям:

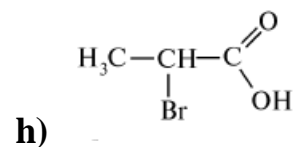
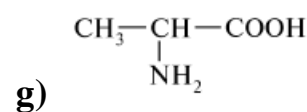
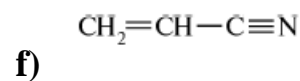
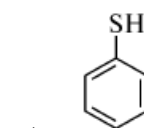
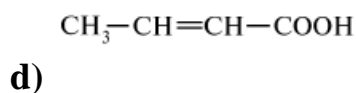
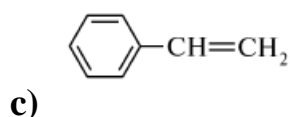
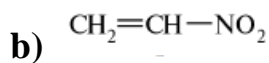
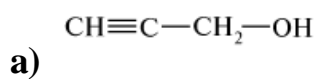


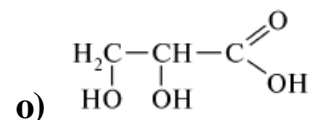
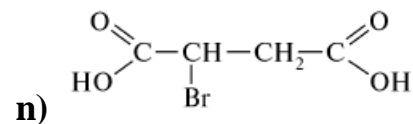
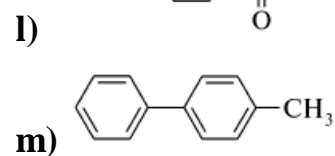
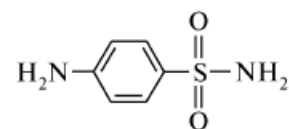
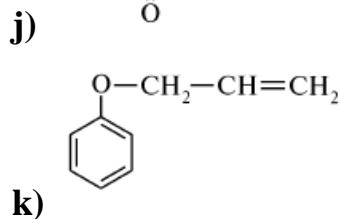
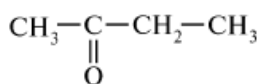
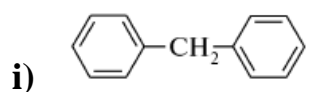


4. Визначте типи прояву мезомерного ефекту і місця приєднання заступників у бензоловому кільці:



5. Визначте типи електронних ефектів і покажіть розподіл електронної щільності.





II. ВУГЛЕВОДНІ

5. Насичені вуглеводні. Алкани та циклоалкани

Алкани

Алканами називають вуглеводні аліфатичного ряду, у молекулах яких атоми вуглецю пов'язані лише простими ковалентними зв'язками (σ -зв'язками). Синоніми – граничні чи насичені вуглеводні, парафіни.

Загальна формула алканів – $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, родоначальник гомологічного ряду – метан CH_4 . Починаючи з вуглеводню C_4H_{10} , алкани можуть мати як нерозгалужену, так і розгалужену ланцюг. Перші називають нормальними, або *n*-алканами.

Номенклатура. Перші чотири члени гомологічного ряду алканів мають тривіальні назви - метан, етан, пропан, бутан, назви наступних вуглеводнів з *n*-вуглецевим ланцюгом утворюються від грец. чи лат. чисельних (що вказують кількість атомів вуглецю в молекулі) з додаванням суфіксів -ан, наприклад, пентан, гексан. Назви алканів з розгалуженим вуглецевим ланцюгом утворюються згідно із замісною номенклатурою IUPAC.

Будова. Атоми вуглецю в алканах мають тетраедричну конфігурацію (sp^3 -гібридація), валентні кути між зв'язками дорівнюють $109^\circ 28'$. У разі коли атом вуглецю пов'язаний з різними замісниками, кути дещо відхиляються від тетраедричного. Довжина C–C зв'язку в алканах 0,154 нм, зв'язку C–H – 0,110 нм.

За даними РСА алканин-будівлі в кристалічному стані мають зигзагоподібну конформацію, найбільш вигідну в енергетичному відношенні.

Ізомерія. Для алканів характерна структурна алкана (ізомерія ланцюга) починаючи з бутану C_4H_{10} (ізомери – *n*-бутан та ізобутан). Починаючи з вуглеводню C_7H_{16} , для алканів можлива оптична ізомерія.

Способи отримання.

Природні джерела

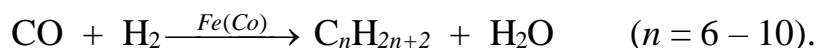
Природні джерела – нафта (складна суміш органічних сполук з переважанням алканів) та природний газ (газоподібні алкани, головним чином метан (до 95 %), етан, пропан та бутан).

В результаті фракційної перегонки нафти отримують кілька фракцій (петролейний ефір, бензин, гас, дизельне паливо, мазут), кожна з яких є сумішшю вуглеводнів, що киплять у певному температурному інтервалі. З мазуту перегонкою під вакуумом або з водяною парою отримують солярову олію, мастила, вазелін і парафін..

Природний газ поділяють на компоненти шляхом зрідження з наступною фракційною перегонкою.

Синтетичні методи отримання

- 1. Синтез Фишера-Тропша (каталитическое гидрирование монооксида углерода):**



- 2. Реакція Вюрца (відкрита Ш. Вюрцем 1854 р.):**



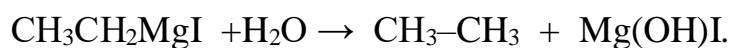
- 3. Каталітичне гідрування алкенів та алкінів (каталізатор – платинові метали або нікель Ренея, реакція протікає при звичайних тиску та температурі):**



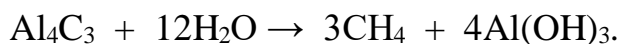
- 4. Сплавлення солей карбонових кислот із лугами:**



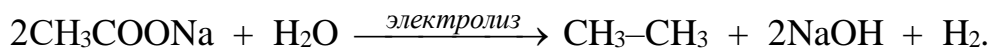
- 5. Гідроліз металоорганічних сполук:**



6. Дія води на карбід алюмінію:



7. Електроліз водних розчинів солей карбонових кислот:



Фізичні властивості. За звичайних умов чотири перші члени гомологічного ряду алканів – газоподібні речовини, *n*-алкани з $\text{C}_5 - \text{C}_{17}$ – рідини, $> \text{C}_{17}$ – тверді речовини. Зі зростанням *M* в гомологічному ряду зростають *t*-ри плавлення і кипіння, $t_{\text{кип.}}$ ізомерів з розгалуженим ланцюгом нижчі, ніж у *n*-алканів. Всі алкани легші за воду і практично не розчиняються в ній; добре розчиняються в неполярних органічних розчинниках ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, CCl_4 , бензолі та ін.), причому зі збільшенням *M* розчинність зменшується.

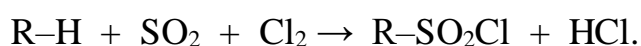
Химические свойства.

При обычных условиях алканы мало реакционно способны, устойчивы к действию кислот, щелочей и окислителей, что обусловлено высокой прочностью σ -связей C–C и C–H. Связи C–C и C–H практически неполярны и не склонны к гетеролитическому разрыву, но способны к гомолизу с образованием свободных радикалов, т.е. для алканов характерны реакции замещения, проходящие по радикальному механизму (S_R).

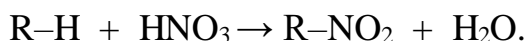
1. Галогенування. За реакційною здатністю по відношенню до алканів галогени розташовуються в ряд: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2$. Реакція з фтором носить характер вибуху та супроводжується розривом C–C зв'язків. Тому для фторування алканів застосовують спеціальні прийоми (наприклад розведення реагентів азотом). Менш екзотермічна реакція хлорування, що протікає при УФ-опроміненні або нагріванні за вільнорадикальним механізмом:



2. Сульфохлорування. Здійснюється при УФ-опроміненні, реакція протікає за радикальним механізмом S_R :



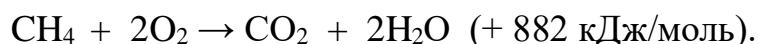
3. Нітрування. Здійснюється при нагріванні алканів з розведеною HNO_3 при $t \sim 140^\circ\text{C}$ та підвищеному тиску (М.І. Коновалов, 1888):



Як і у разі галогенування, при нітруванні переважно заміщається водень у третинного атома вуглецю.

4. Окислення алканів.

1) Горіння:



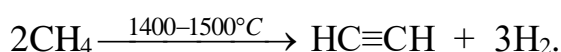
2) Каталітичне окиснення. Реалізується в присутності каталізаторів (солей марганцю, хрому, свинцю та ін.) при $150 - 200^\circ\text{C}$ з утворенням головним чином карбонових кислот, альдегідів, кетонів та спиртів, наприклад:



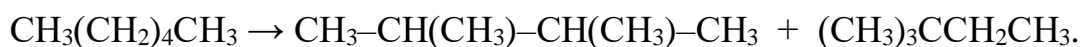
Реакція окислення використовується в промисловості для одержання метанолу, формальдегіду, ацетальдегіду та оцтової кислоти з пропану та бутану, а також вищих жирних кислот з алканів із довжиною ланцюга $> \text{C}_{25}$.

5. Крекінг алканів.

Розрізняють *термічний крекінг* (при $t \geq 800^\circ\text{C}$) та *каталітичний крекінг* (при $t = 450 - 550^\circ\text{C}$ у присутності алюмосилікатних каталізаторів), наприклад:



Вищі алкани в умовах термічного крекінгу розкладаються з утворенням складної суміші нижчих алканів та алкенів; реакція протікає за радикальним механізмом. При каталітичному крекінгу (протікає за іонним механізмом) розщеплення зв'язків С-С супроводжується переважно ізомеризацією н-алканів у алкани з розгалуженим ланцюгом:

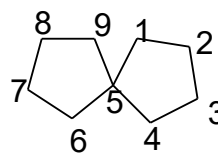
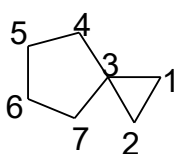
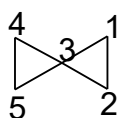


Циклоалкани

Циклоалканами називають аліциклічні вуглеводні, в яких усі вуглецеві атоми, що утворюють цикл, знаходяться у sp^3 -гібридизованому стані.

Циклоалкани класифікують за розміром циклу, числом циклів та способом з'єднання циклів.

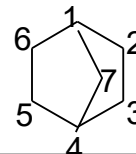
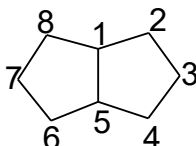
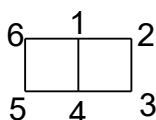
1. За розміром циклу розрізняють циклоалкани з малими циклами (3- і 4-члені), звичайними циклами (5-, 6- і 7-члені), середніми циклами (8 – 11-члені) та макроциклами (12-члені та більше).
2. Залежно від кількості циклів, що входять до складу молекули, циклоалкани поділяються на моноциклічні, біциклічні та поліциклічні.
3. Біциклічні циклоалкани за способом з'єднання циклів діляться на *спірани* (два кільця із загальним С-атомом), *конденсовані* (два кільця з двома спільними С-атомами) і *місткові* (два кільця з трьома і більш загальними С-атомами):



Спіро [2,2] пентан

Спіро [2,4] гептан

Спіро [4,4] нонан

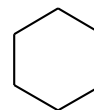
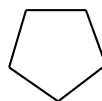
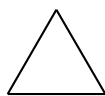


Біцикло [2,2,0] гексан

Біцикло [3,3,0] октан

Біцикло [2,2,1] гептан

Номенклатура: назви моноциклічних циклоалканів утворюють від назв алканів з відповідною кількістю С-атомів, додаючи префікс цикло-:



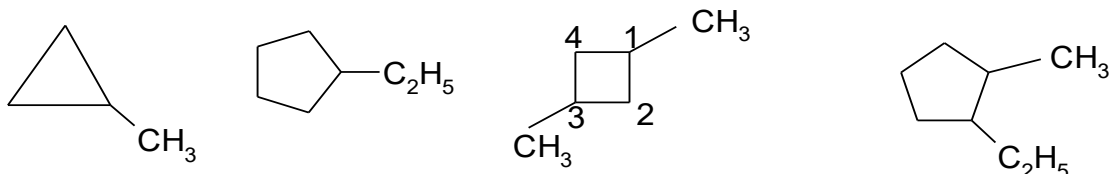
циклопропан

циклобутан

циклопентан

циклогексан

Положення заступників у кільці позначають цифрами: нумерацію починають з атома, що має заступник, і проводять таким чином, щоб інші заступники отримали, можливо, менші номери:

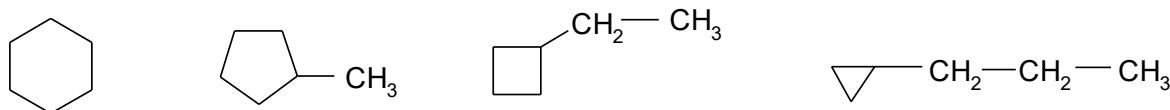


Метилциклопропан Етилциклопентан 1,3-диметилциклобутан 1-метил-2-етилциклопентан

Ізомерія. Для циклоалканів характерна структурна, геометрична та оптична ізомерії.

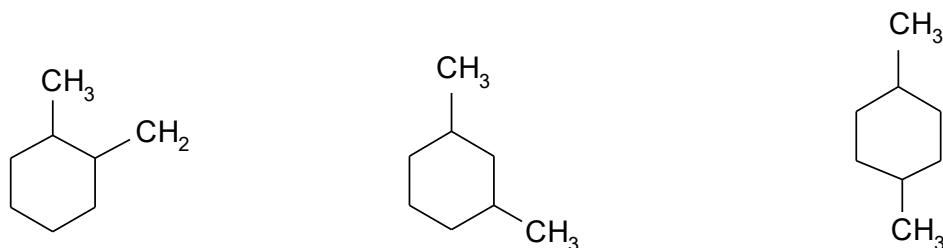
1. Структурна ізомерія може бути обумовлена:

a. різним розміром циклу:



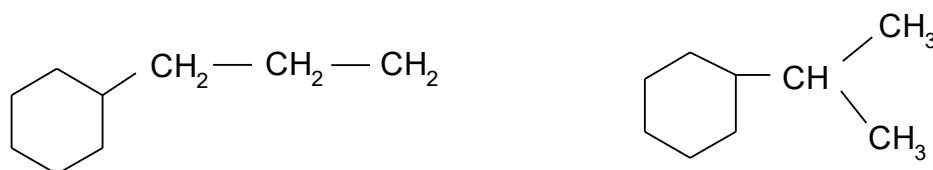
Циклогексан Метилциклопентан Етилциклобутан Пропілциклопропан

b. різним становищем заступників у циклі:



1,2-диметилциклогексан 1,3-диметилциклогексан 1,4-диметилциклогексан

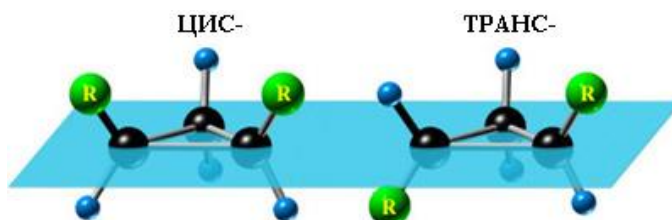
c. різною структурою бічних ланцюгів:



Пропілциклогексан

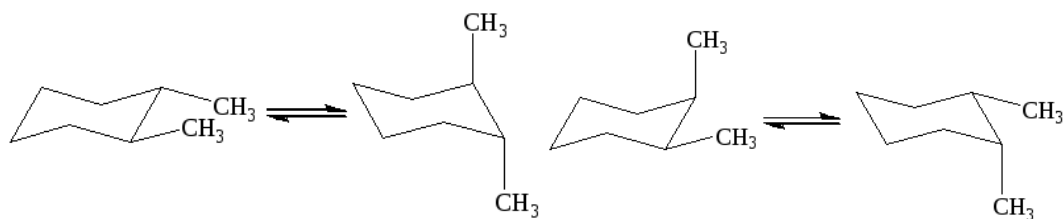
Ізопропілциклогексан

2. Геометрична ізомерія обумовлена різним положенням заступників щодо площини циклу:



3. Оптична ізомерія характерна для циклоалканів, молекули яких не мають площини симетрії, зокрема, Так, в молекулі транс-1,2-диметилцикло-

гексану обидва заступники можуть займати або аксіальне, або екваторіальне положення; Зрозуміло, вигіднішою є дієкваторіальна конформація:



транс-1,2-диметилциклогексан

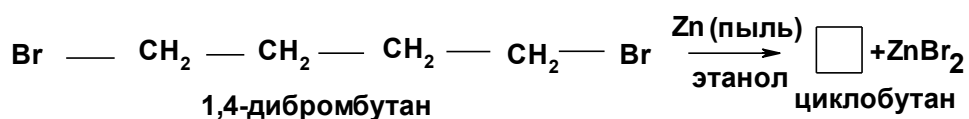
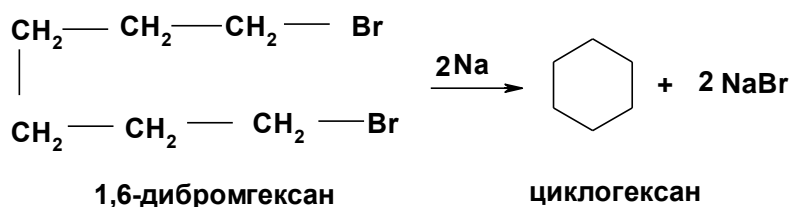
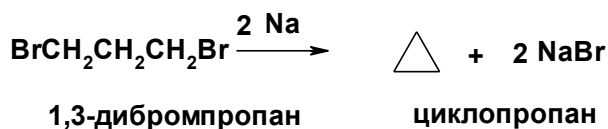
цис-1,2-диметилциклогексан

Способи отримання

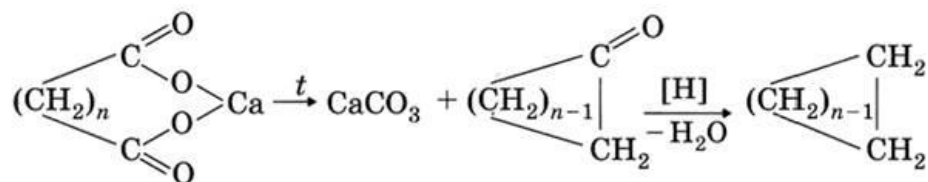
Окремі циклоалкани (циклопропан, циклогексан та їх гомологи) можуть бути виділені з деяких видів нафти.

Синтетичні методи отримання:

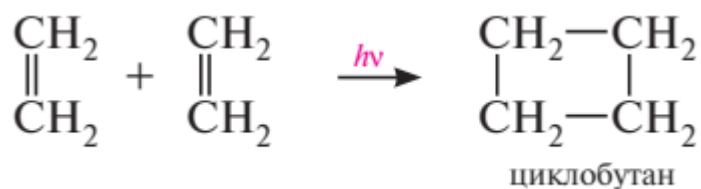
1. Взаємодія α , ω -дигалогеналканів з металевим натрієм або цинком:



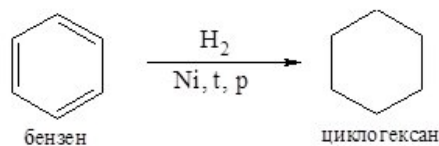
2. Піроліз солей дикарбонових кислот:



3. Реакції циклоприєднання:

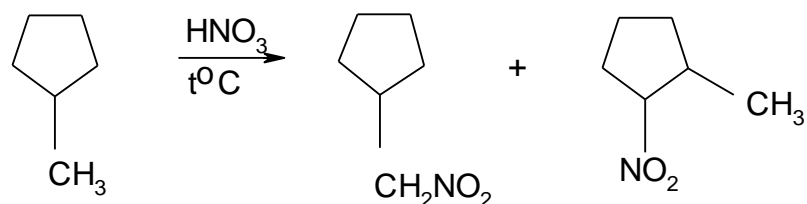
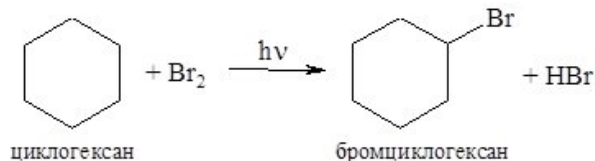
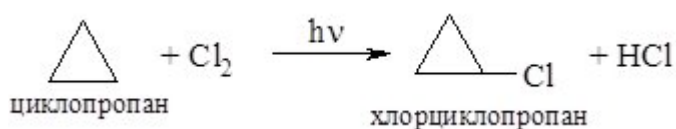


4. Циклогексан може бути отриманий шляхом гідрювання бензолу:

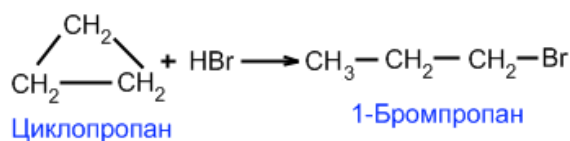
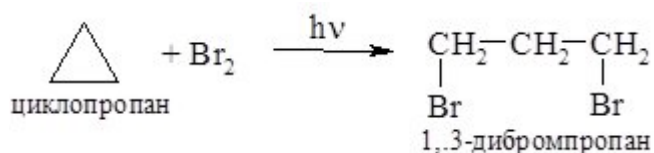
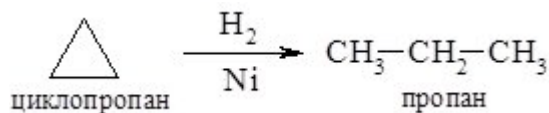


Хімічні властивості. У хімічному відношенні циклоалкани багато в чому поведуться подібно до алканів.

1. Реакції заміщення.

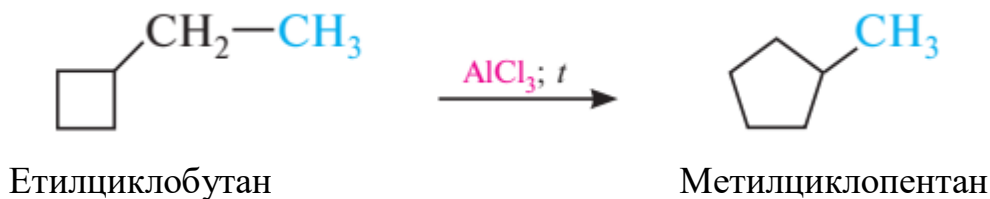


2. Реакції приєднання з розкриттям циклу (для циклоалканів з малими циклами (3-, 4-членними):



Циклобутан з галогенводнями не реагує.

3. Реакції звуження та розширення циклу, у присутності кислот Льюїса.

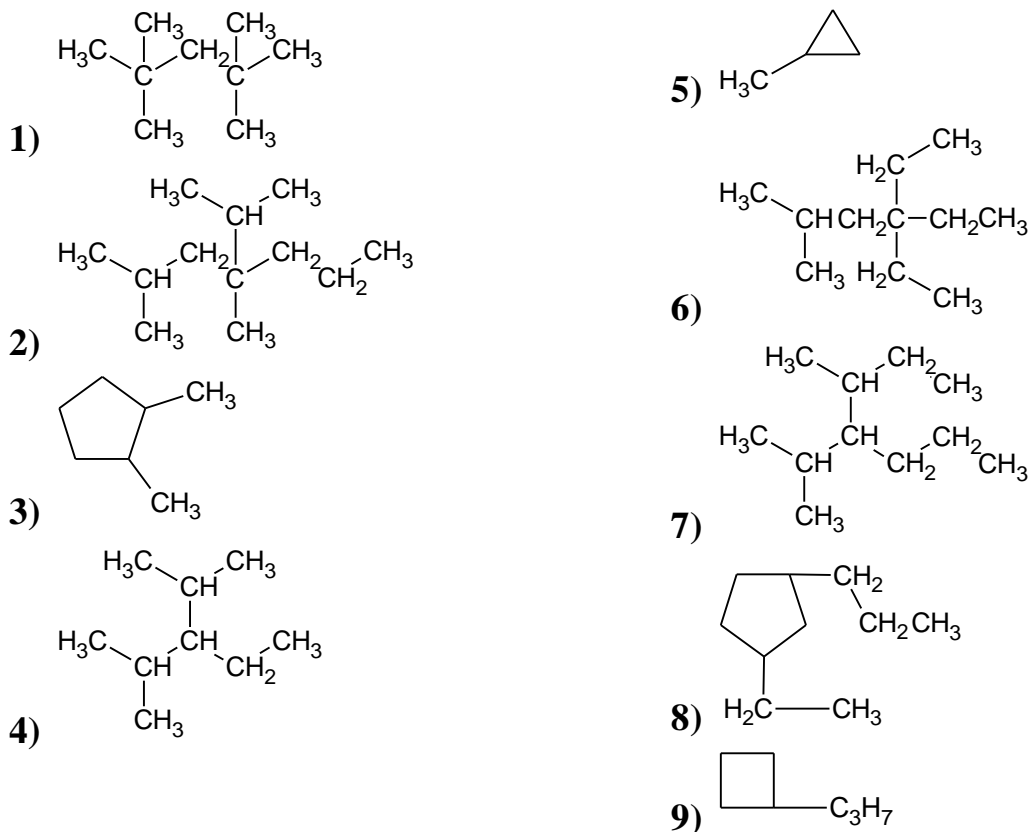


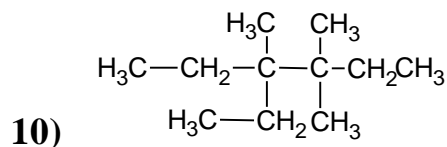
Ситуаційні задачі за темою: «Насичені вуглеводні. Алкани та циклоалкани»

1. Напишіть структурні формули наступних вуглеводнів та назвіть їх за раціональною номенклатурою:

- | | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 1) 2-метил-4-етилгексан | 6) 2,6-диметил-3-етилгептан; |
| 2) 2,2-диметилпропан | 7) 2,2,4,4-тетраметилпентан; |
| 3) 3,3,4-триметилгексан | 8) 2,4-диметил-4-пропілгептан; |
| 4) 4-етил-1,2-
диметилциклопентан | 9) 3-етил-1,2-
диметилциклогексан; |
| 5) 2,2,3-триметилбутан | 10) 4-етил-3-метилоктан. |

2. Назвіть за систематичною та раціональною номенклатурою такі вуглеводні:





3. Напишіть структурні формули наступних вуглеводнів та назвіть їх за систематичною номенклатурою:

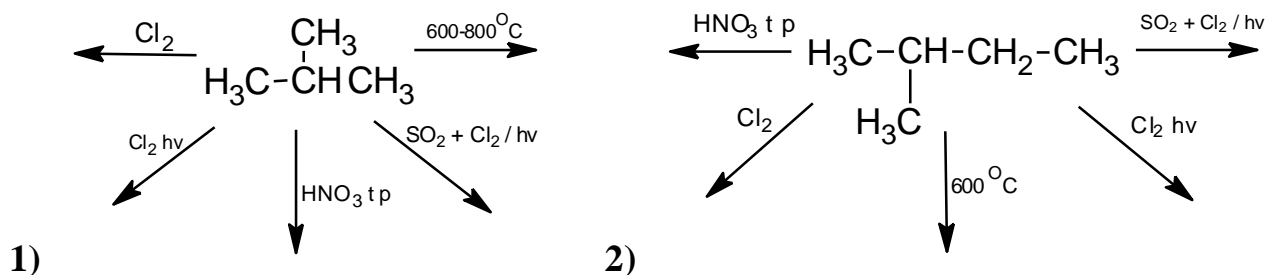
- | | |
|---|---|
| 1) $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$; | 5) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$; |
| 2) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; | 6) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ |
| 3) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$; | CH_2CH_3 |
| 4) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_3$; | |

4. Які вуглеводні утворюються при дії металевого натрію на суміш:

- | | |
|--|---|
| 1) Йодистого метилу та йодистого изобутила | 4) Йодистого етилу та йодистого ізопропілу |
| 2) Бромистого неопентила та бромистого етилу | 5) Бромистого пропілу та бромистого <i>втор</i> -бутила |
| 3) Йодистого метилу та 1-йод-3-бутану | 6) Йодистого метилу та 2-йод-2-метилпропану |

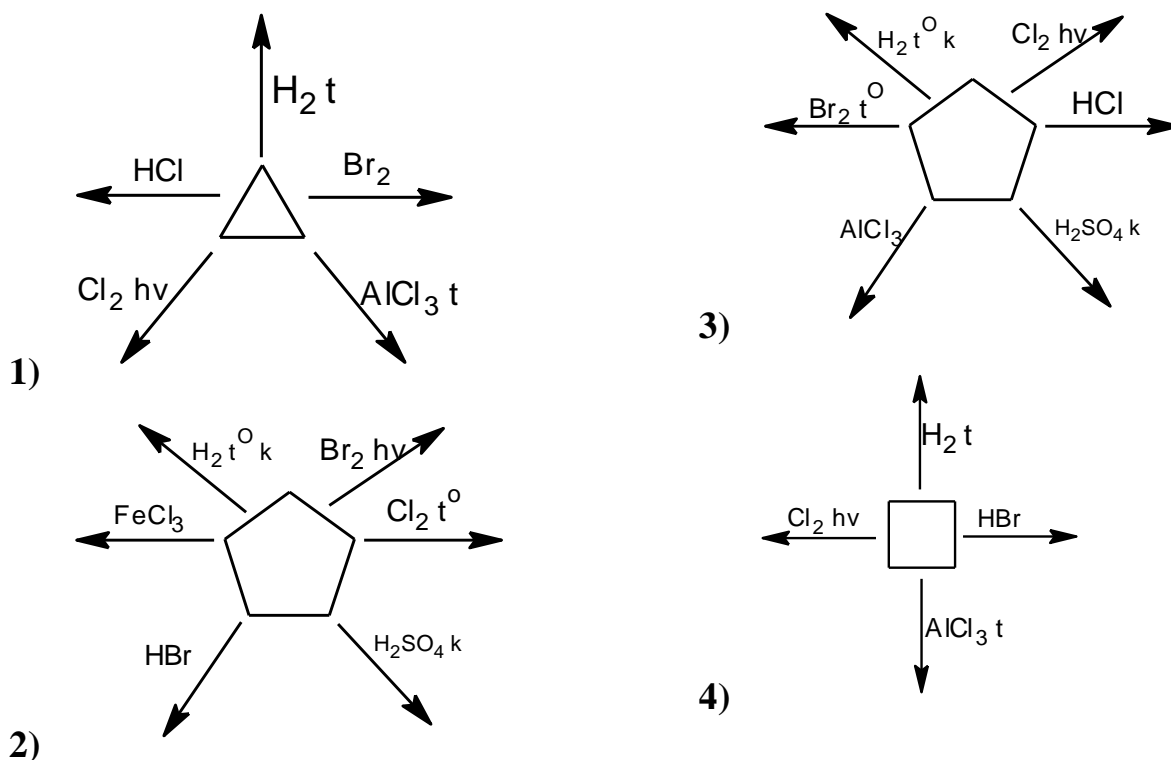
5. Напишіть одержання метану, бутану трьома способами.

6. Напишіть продукти реакцій:



7. Написати два способи одержання циклобутану.

8. Напишіть продукти реакцій:



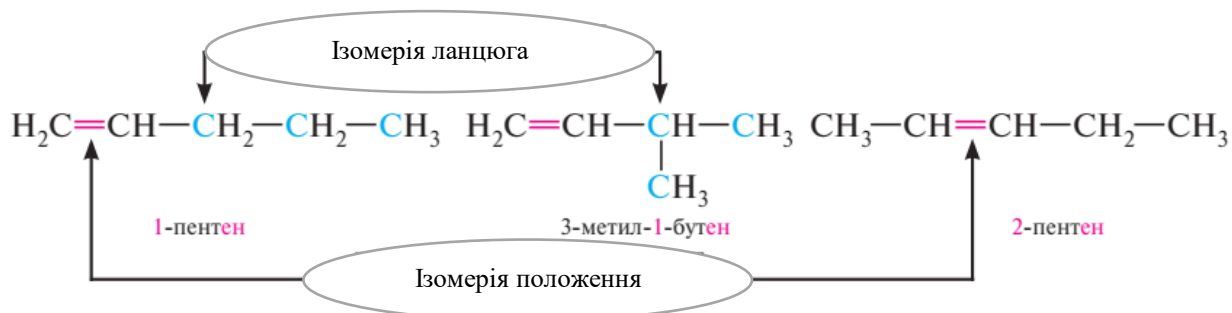
6. Ненасичені вуглеводні. Алкени та алкадієни

Алкени

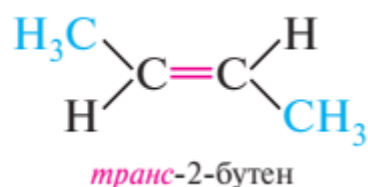
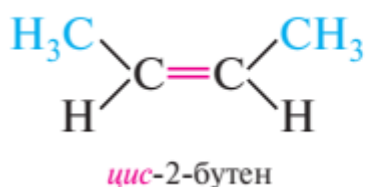
Алкенами називають вуглеводні аліфатичного ряду, що містять один подвійний зв'язок. Загальна формула алкенів C_nH_{2n} . Синоніми етиленові вуглеводні, олефіни.

Номенклатура. Назви алкенів утворюються від назв відповідних алканів із заміною суфікса -ан на -ен та зазначенням положення подвійного зв'язку в ланцюзі вуглецевих атомів. Наприклад, етен, пропен, бутен-1 тощо.

Ізомерія. Структурна ізомерія обумовлена ізомерією ланцюга та ізомерією положення подвійного зв'язку:

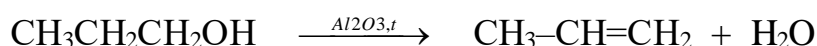
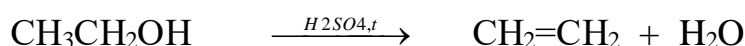


Геометрична або цис-, транс-ізомерія. Наприклад, бутен-2 може існувати у вигляді цис-бутен-2 та транс-бутен-2.



Способи отримання

1. Дегідратація граничних спиртів:

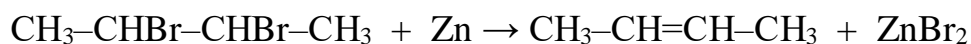


Легше щіплять воду вторинні та третинні спирти, (разом з гідроксилом йде атом гідрогену від менш гідрогенізованого сусіднього атома карбону «правило Зайцева»).

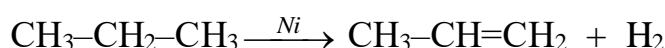
2. Дегідрогалогенування моногалогеналканів:



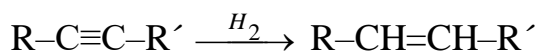
3. Дегалогенування дигалогенідів:



4. Дегідрування алканів (промисловий метод, $t = 300 - 500$ °С, каталізатори Ni, Cr₂O₃ та ін.):



5. Селективне гідрування алкінів (у присутності каталізаторів зі зниженою активністю – Fe, дезактивовані Pd, Pt та ін.):

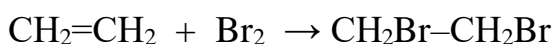


Фізичні властивості. Аналогічно алканам перші чотири представники гомологічного ряду алкенів за н.у. – гази, C₅ – C₁₇ – рідини, > C₁₇ – тверді речовини. Всі алкени практично нерозчинні у воді, добре розчиняються в органічних розчинниках. Температури кипіння *n*-алкенів, як правило, вищі, ніж їхні ізомери з розгалуженим ланцюгом. *Цис*-ізомери мають зазвичай більш

високі температури кипіння і нижчі температури плавлення в порівнянні з *транс*-ізомерами.

Хімічні властивості. Специфіка реакційної спроможності алкенів визначається наявністю у тому структурі подвійний $\text{C}=\text{C}$ зв'язку. Алкени порівняно легко вступають у реакції приєднання (реакції електрофільного приєднання, A_E).

1. *Приєднання галогенів* (галогенування). Алкени порівняно легко приєднують по подвійному зв'язку хлор і бром, важче - йод з утворенням дигалогенпохідних, що містять атоми галогенів у сусідніх С-атомах:



2. *Приєднання галогенводнів:*

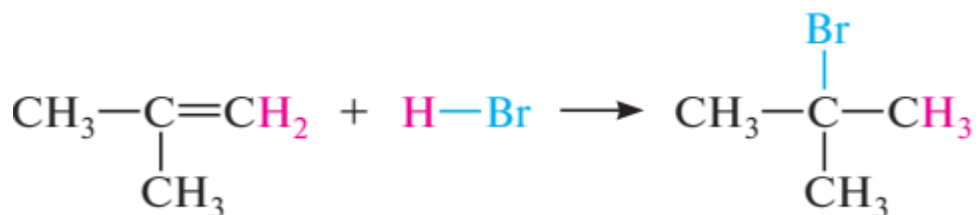
До симетричних алкенів.



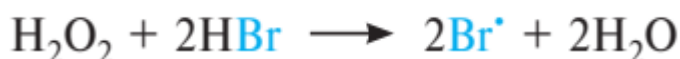
Реакційна здатність галогеноводородів по відношенню до алкенів зростає в ряду: $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$.

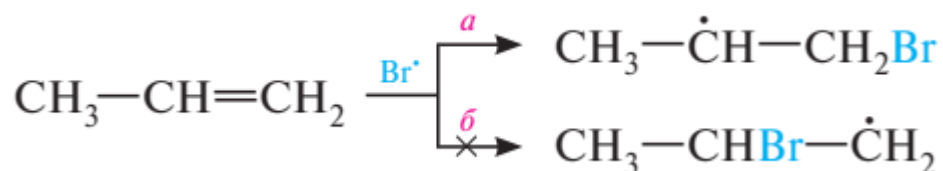
До несиметричних алкенів

Правило Марковникова (1869 р.): при взаємодії галогеноводородів та споріднених ним сполук з несиметричними алкенами атом водню приєднується за місцем подвійного зв'язку до більш гідрогенізованого атома вуглецю.

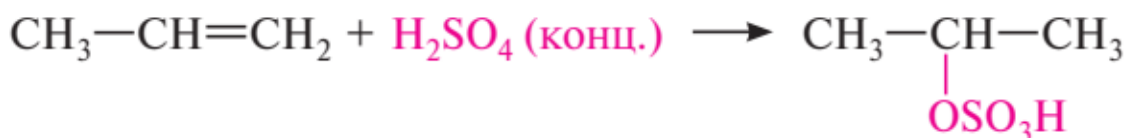


Відхилення від правила Марковнікова спостерігаються у випадках, коли приєднання галогеноводороду здійснюється за вільнорадикальним механізмом (наприклад, у присутності пероксидів).

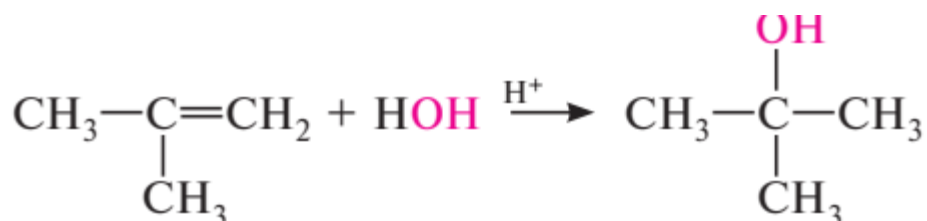




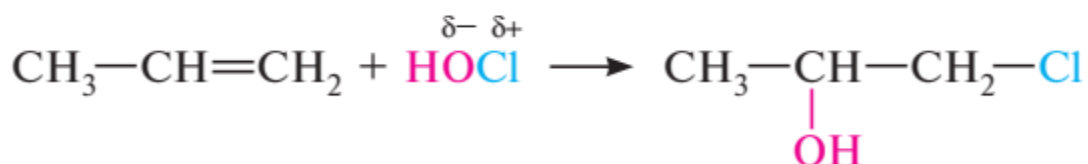
3. Приєднання концентрованої сірчаної кислоти:



4. Приєднання води (гідратація). У присутності мінеральних кислот алкени приєднують воду з утворенням спиртів. Реакція підпорядковується правилу Марковникова:

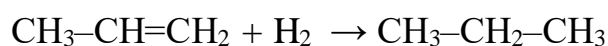


5. Приєднання гіпогалогенних кислот. Алкени приєднують HOX (X = Cl, Br, I) з утворенням галогенгідринів; приєднання здійснюється за правилом Марковникова:



6. Реакції відновлення та окислення.

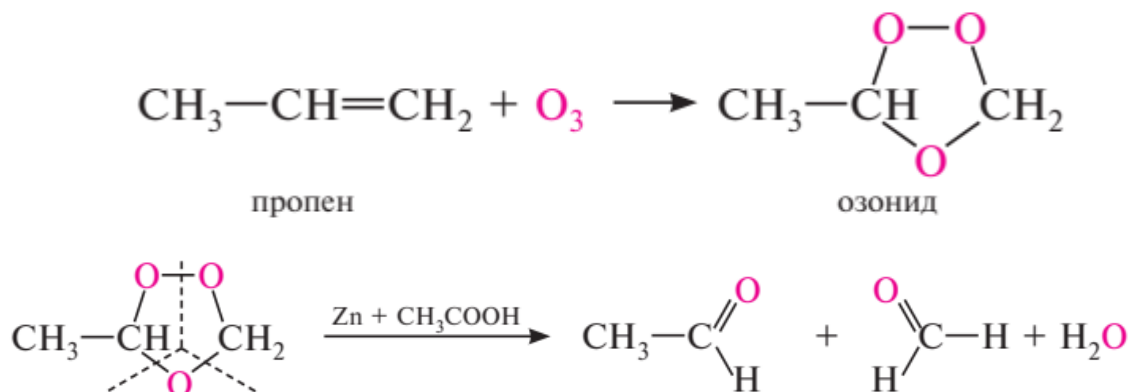
Алкени гідруються у присутності каталізаторів (Pd, Pt, Ni) з утворенням алканів:



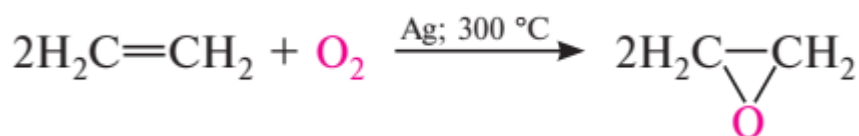
Окислення алкенів. Розведений водний розчин KMnO_4 в нейтральному або лужному середовищі окислює алкени до гліколів (Е.Е. Вагнер, 1888), якісна реакція на подвійний зв'язок, (випадає бурий осад MnO_2):



Озонування алкенів призводить до продуктів приєднання – озонідів, розкладання яких під час обробки Zn в CH₃COOH супроводжується утворенням альдегідів чи кетонів залежно від структури алкену. Реакція озонування використовується визначення положення подвійного зв'язку.

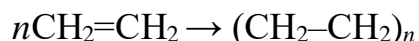


Окислення алкенів киснем повітря та пероксикислотами призводить до утворення епоксидів:



7. Полімеризація алкенів.

Полімеризацією називають процес з'єднання один з одним молекул низькомолекулярних речовин (мономерів) з утворенням високомолекулярних сполук (полімерів):



Алкадієни

Алкадієнами називають вуглеводні аліфатичного ряду, що містять два подвійні зв'язки. Загальна формула алкадієнів C_nH_{2n-2}.

За взаємним розташуванням подвійних зв'язків у молекулі розрізняють три основних типи алкадієнів.

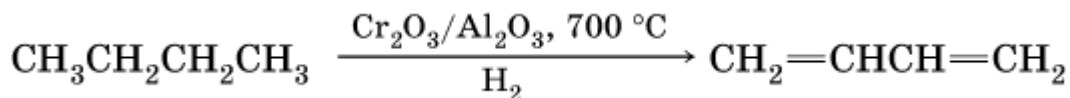
1. З кумульованими подвійними зв'язками (алени);
2. З поєднаними подвійними зв'язками;
3. З ізольованими подвійними зв'язками:



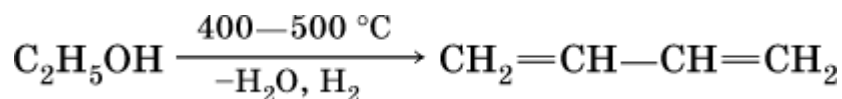
Номенклатурою. Назви алкадієнів утворюються аналогічно алкенам, наявність двох подвійних зв'язків позначають суфіксом -дієн із зазначенням положення кожної з них у головному вуглецевому ланцюгу:

Способи отримання

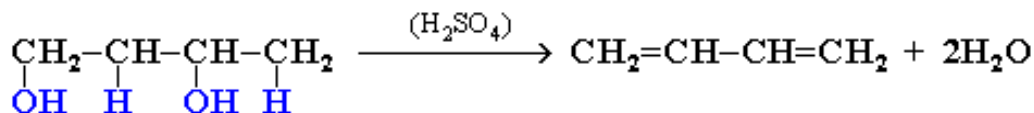
1. Каталітичне дегідрування алканів:



2. Синтез бутадієну-1,3 (С.В. Лебедєв, 1928 р.):



3. Дегідратація діолів (гліколів):



4. Дегідратація ненасичених спиртів:



Хімічні властивості. Сполучені дієни виявляють більш високу реакційну здатність порівняно з алкенами, утворюється два продукти – в результаті 1,2-приєднання (за місцем подвійного зв'язку) та 1,4-приєднання (по кінцях сполученої системи):

1. Реакції приєднання:

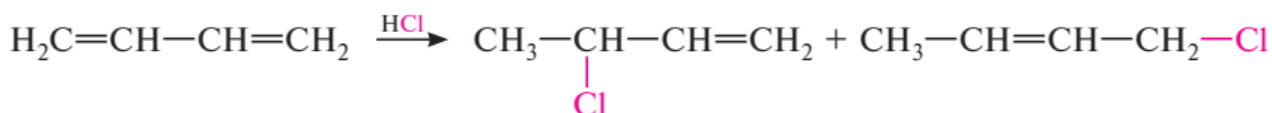
Гідратування:



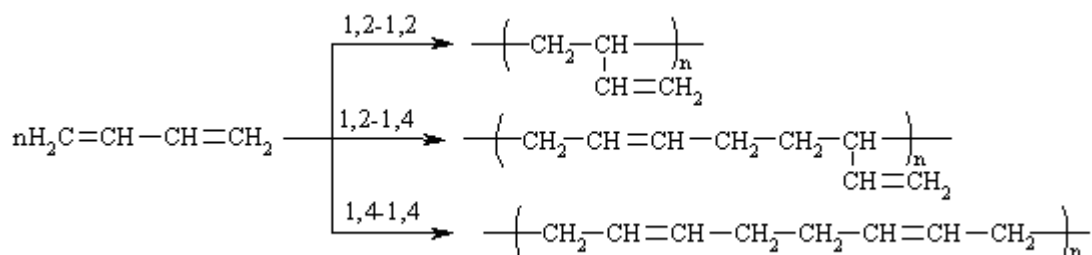
Галогенування:



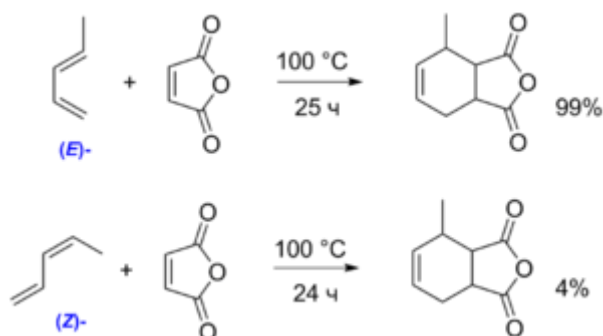
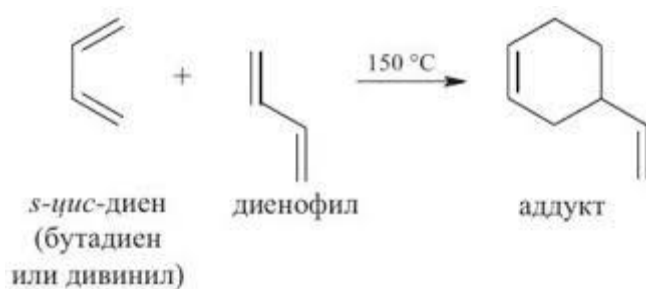
Гідрогалогенування:



2. Реакції полімеризації дієнів зі сполученими зв'язками призводять до синтетичних аналогів природного каучуку, *цис*-поліізопрену.:



3. Реакція Дільса-Альдера (дієновий синтез). Сполучені дієни взаємодіють з речовинами, що мають у своєму складі подвійний або потрійний С-С-зв'язок, з утворенням циклічних структур.

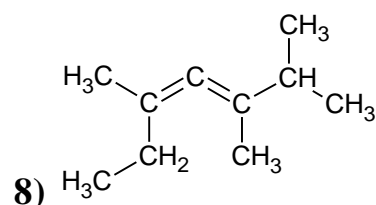
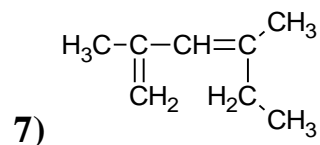
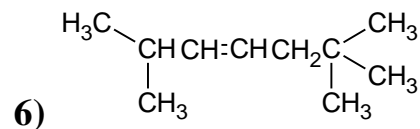
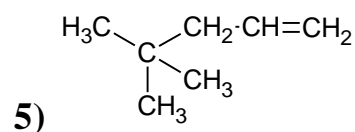
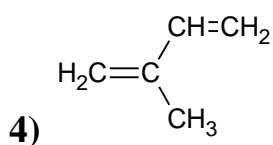
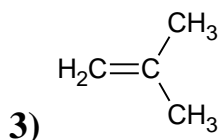
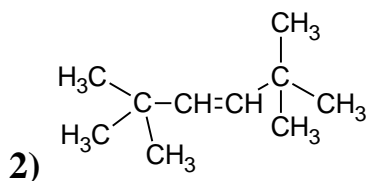
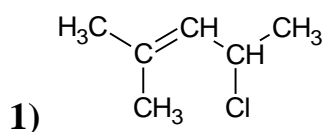


Ситуаційні задачі за темою: «Ненасичені вуглеводні. Алкени та алкадієни»

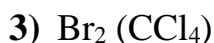
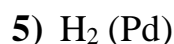
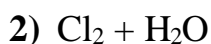
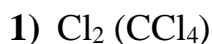
1. Напишіть структурні формули наступних сполук:

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1) 1,3-диметилпентен-1 | 5) <i>транс</i> -пентен-2 |
| 2) 2,3-дихлорбутадиєн-1,3 | 6) 2,5-диметилгептен-3 |
| 3) <i>цис</i> -бутен-2 | 7) Пентадиєн-1,4; |
| 4) 2,3,5-триметилгексен-2 | 8) Октадиєн-1,5-ін-3 |

2. Назвіть наведені вуглеводні за систематичною номенклатурою:



3. Які сполуки утворюються при дії пропен наступних реагентів. Назвіть отримані продукти.



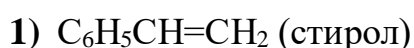
4. Напишіть схеми гідратації наступних алкенів. Вкажіть умови реакції. Розташуйте наведені сполуки у порядку зростання реакційної здатності у реакціях A_E .

1) Пропен;

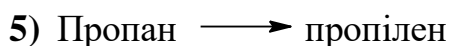
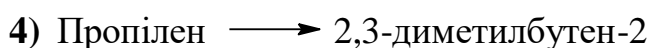
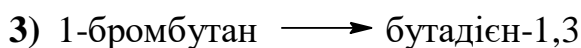
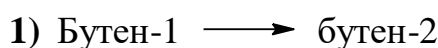
2) 2-метилпропен;

3) 2-метилбутен-1.

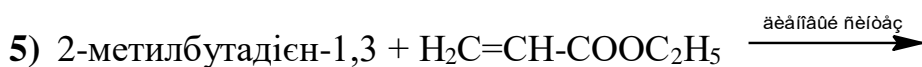
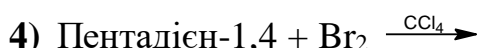
5. Напишіть схеми кополімеризації бутадієну-1,3 з наступними сполуками:



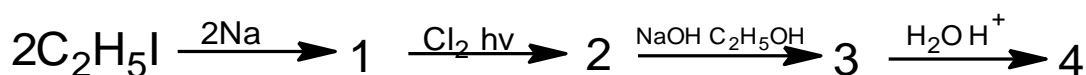
6. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити наступні хімічні перетворення. Назвіть проміжні продукти.



7. Напишіть рівняння реакцій та назвіть отримані з'єднання:



8. Здійсніть ланцюжок перетворень:

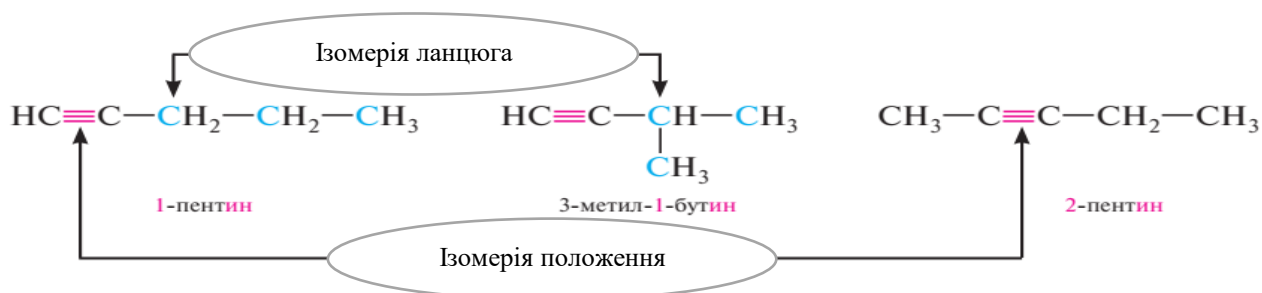


7. Ненасичені вуглеводні. Алкіни

Алкінами називають вуглеводні аліфатичного ряду, що містять один потрійний зв'язок. Загальна формула алкінів C_nH_{2n-2} . Найпростішим представником цього ряду сполук є ацетилен C_2H_2 , тому алкін називають ще ацетиленовими вуглеводнями.

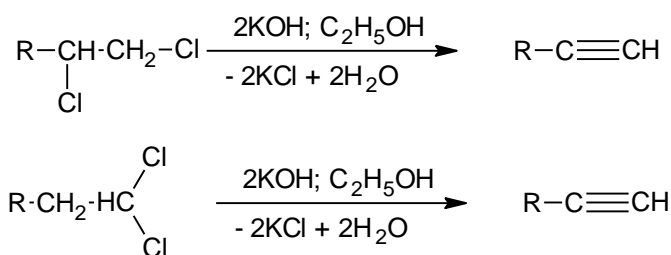
Номенклатура: назви алкінів утворюються від назв відповідних алканів із заміною суфікса -ан на -ін та зазначенням положення потрійного зв'язку в ланцюзі вуглецевих атомів:

Ізомерія: структурна ізомерія, обумовлена різною структурою вуглецевого ланцюга (ізомерія ланцюга) та різним положенням потрійного зв'язку (ізомерія положення):

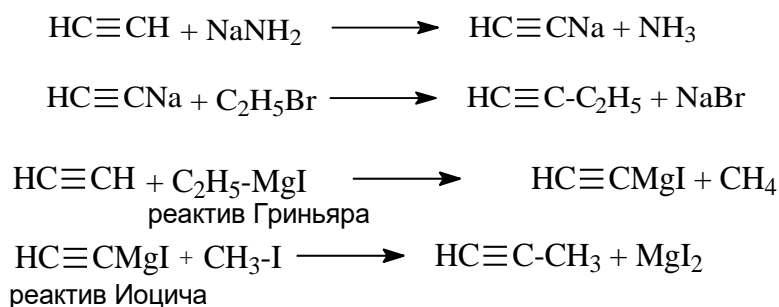


Способи отримання

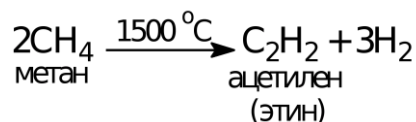
1. Дегідрогалогенування віцинальних та гемінальних дигалогеноалканів:



2. Алкілювання ацетилену, (отримання гомологів):



3. Одержання ацетилену з метану (промисловий метод):



4. Одержання ацетилену з карбіду кальцію (промисловий метод):

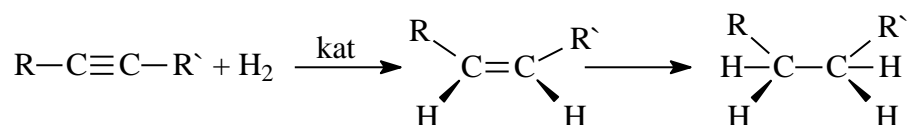


Фізичні властивості: Перші три члени ряду – гази, $\text{C}_5 - \text{C}_{15}$ – рідини, починаючи з C_{16} – тверді речовини.

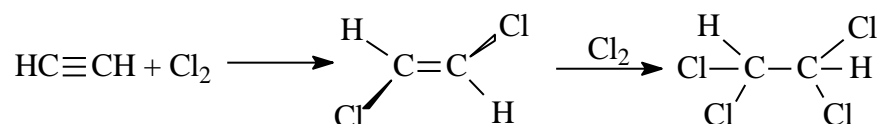
Хімічні властивості: Реакційна здатність алкінів визначається наявністю в їх структурі потрійного $-\text{C}\equiv\text{C}-$ зв'язку. Для алкінів характерні реакції електрофільного приєднання за рахунок розриву π -зв'язків. Алкіни з кінцевим потрійним зв'язком $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ мають слабку CH -кислотність і здатні замінювати атом водню на метали та інші групи.

1. Реакції електрофільного приєднання:

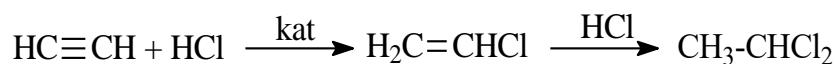
Гідратування:



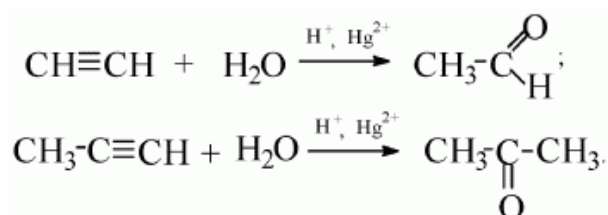
Галогенування:



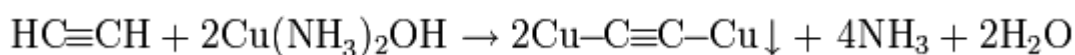
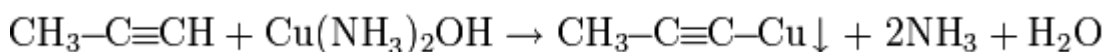
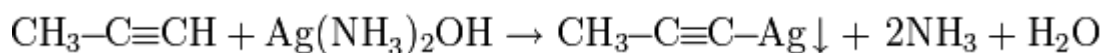
Гідрогалогенування (іде за правилом Марковникова):



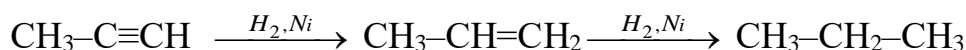
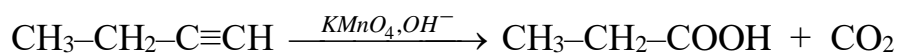
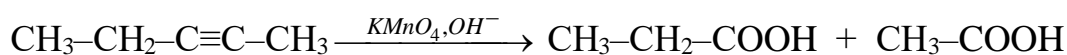
Гідратація (реакція Кучерова, 1881 р., промисловий спосіб отримання оцтового альдегіду, з ацетилену отримують альдегід, з інших – кетони, реакція протікає в присутності катіонів ртуті двох валентного та кислого середовища):



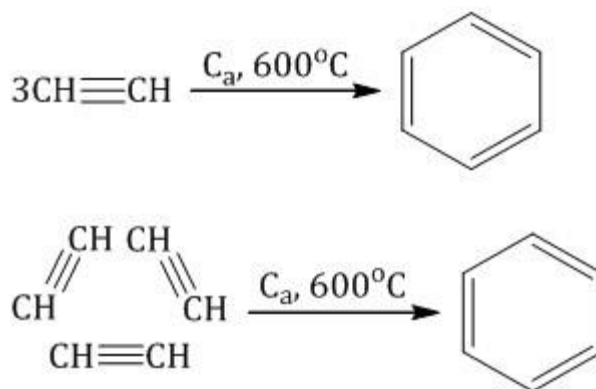
2. *Реакції заміщення:* для ацетиленів з кінцевим потрійним зв'язком R–C≡CH реакції з аміакатами срібла та міді є якісними на наявність кінцевого потрійного зв'язку (солі срібла – опади білого кольору, міді – жовтого або червоного кольору):



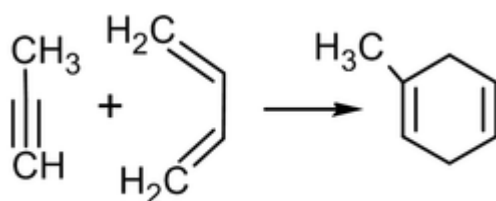
3. *Реакції окислення та відновлення:*



4. *Тримеризація.* Циклотримеризація алкінів у присутності активованого вугілля або комплексних нікельорганічних каталізаторів призводить до бензолу та заміщених бензолів.:



Важливою особливістю алкінів є їхня здатність вступати в реакцію Дільса-Альдера:



Ситуаційні задачі за темою: «Ненасичені вуглеводні. Алкіни»

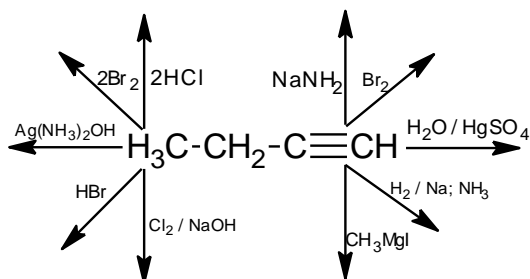
1. Напишіть структурні формули наступних алкінів:

- | | |
|------------------------|---|
| 1) 4,4-диметилпентин-1 | 7) Ізобуділацетилен |
| 2) Ізопропілацетилен | 8) 3,3-дихлорметил-5,5-
дихлорпентин-1 |
| 3) Вінілацетилен | 9) 4,5,6-триметилгептин-2 |
| 4) 3,4-диметилпентин-1 | 10) 1,5-диметил-1-фенілгексин-3 |
| 5) 1-фенілпропін | |
| 6) 4-метилпентин-2 | |

2. Отримайте двома способами:

- | | |
|--------------|----------|
| 1) Ацетилен; | 2) Бутін |
|--------------|----------|

3. Напишіть продукти реакцій:



4. Напишіть схеми реакції Кучерова для наступних сполук. Назвіть отримані продукти.

- Ізопропілацетилен
- Диметилацетилен
- Метилетилацетилен

5. Напишіть рівняння реакцій та назвіть отримані продукти:

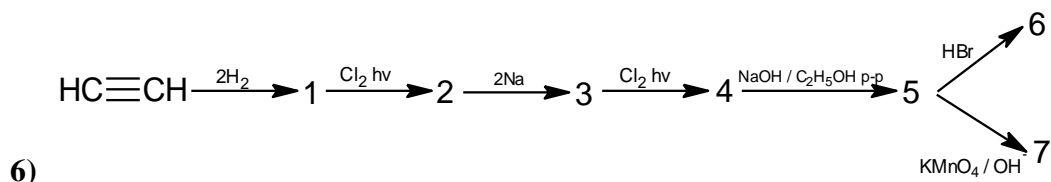
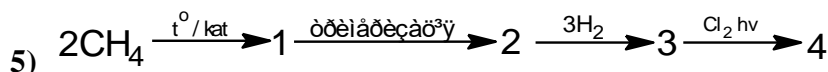
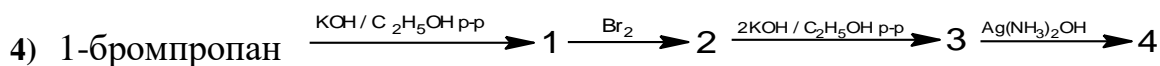
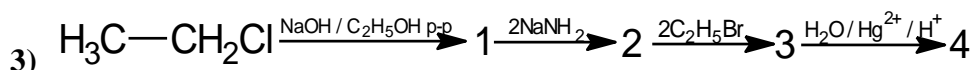
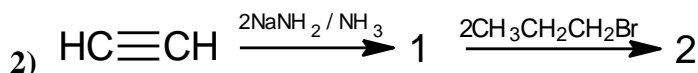
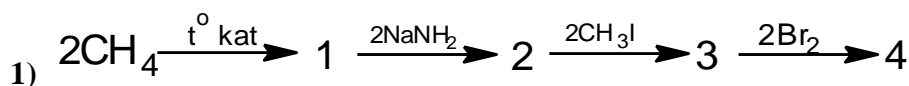
- Гексін-3 $\xrightarrow{\text{KMnO}_4 / \text{OH}^-}$
- Гексін-3 $\xrightarrow{\text{O}_3 / \text{CCl}_4}$



6. Запропонуйте схеми синтезу таких сполук. Назвіть проміжні продукти реакції.

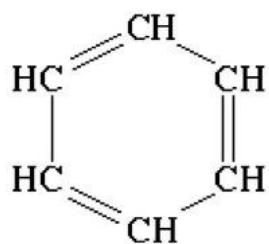
- 1) 1,2-дибромпропена-1 із пропану
- 2) 2-злорпропена з ацетилену
- 3) 1,1,2,2-тетрахлоретану з ацетилену
- 4) 1,3,5-триметилбензолу з ацетилену

7. Здійсніть ланцюжок перетворень

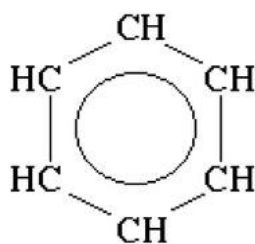


8. Ароматичні вуглеводні (Арени). Моноядерні арени

Найпростішим представником одноядерних ароматичних вуглеводнів є бензол C_6H_6 . Формула бензолу у вигляді шестичленного циклу з простими і подвійними зв'язками, що чергуються - ця система зв'язків в молекулі бензолу включає σ -кістків на основі sp^2 -гібридних АО і делокалізовану π -спряжену систему (ароматичний секстет з p -АО):



Формула Кекуле



Сучасні структурні формули

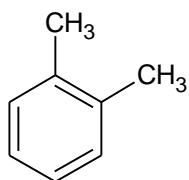


Правило Хюккеля – критерієм ароматичності є:

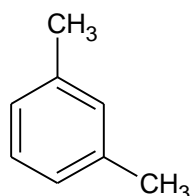
1. Наявність у структурі плоского циклу.
2. Замкнена пов'язана система,
3. Число електронів $(4n + 2)$ π -електронів ($n = 0, 1, 2, 3$ і тощо).

Номенклатура. Одноядерні ацени розглядають як продукти заміщення бензолу: метилбензол, етилбензол, вінілбензол та ін. Нумерацію атомів вуглецю в бензольному кільці здійснюють так, щоб заступники мали найменший номер.

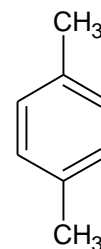
За наявності в бензольному кільці двох і більше заступників їхнє положення вказують цифрами; у дизаміщених бензолах поряд з цифровим позначенням положення заступників застосовують також приставки: *орто*-(*o*-) положення – 1,2; *мета*-(*m*-) положення – 1,3; *пара*-(*p*-) положення – 1,4.



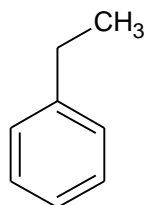
o-диметилбензол (1,2-дизаміщення)



m-диметилбензол (1,3-дизаміщення)



p-диметилбензол (1,4-дизаміщення)

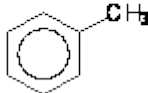


етилбензол

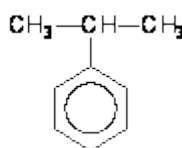
За замісною номенклатурою у ряді аценів збереглися і тривіальні назви – толуол, ксилол, кумол та ін.:



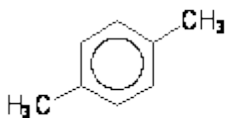
Бензен



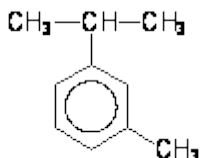
Толуол



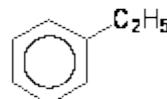
Кумол



p-Ксилол

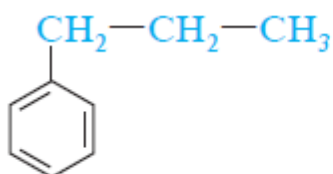


m-Цимол

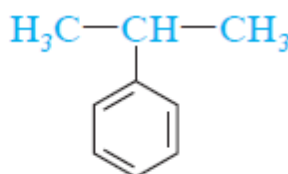


Етилбензен

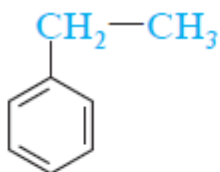
Ізомерія. Структурна ізомерія, обумовлена різною структурою заступників чи різним числом заступників:



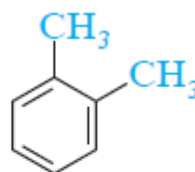
Пропілбензен



Ізопропілбензен

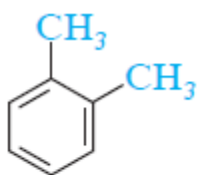


Етилбензен

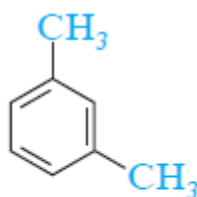


о-диметилбензен (о-ксилол)

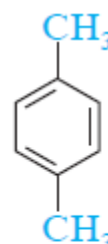
Ізомерія положення для дизаміщених похідних.



1,2-диметилбензен



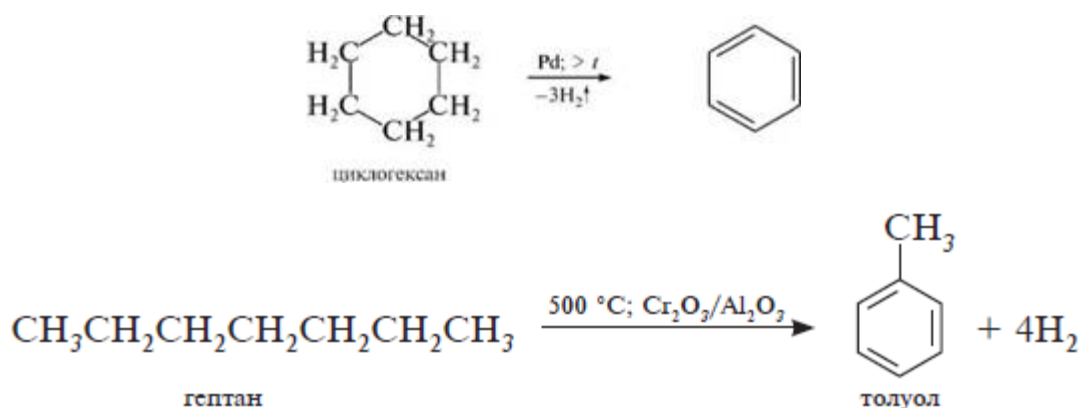
1,3-диметилбензен



1,4-диметилбензен

Способи отримання

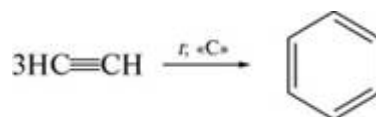
1. Одержання з нафти шляхом ароматизації – нагрівання при високій температурі та тиску у присутності каталізаторів, наприклад:



При фракційній перегонці кам'яновугільної смоли отримують суміш одното багатоядерних арен, гетероциклічних сполук та ін.

2. Синтетичні методи отримання:

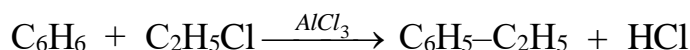
Циклотримеризація алкінів:



Реакція Вюрца-Фіттіга:



Алкілювання ароматичних вуглеводнів за Фріделем-Крафтсом:

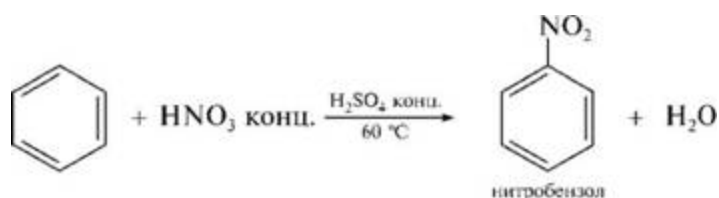


Фізичні властивості. За звичайних умов бензол та нижчі члени гомологічного ряду – рідини із сильним специфічним запахом. Усі ариени нерозчинні у воді та добре розчиняються в органічних розчинниках. Багато хто з них є хорошими розчинниками для інших органічних речовин. Горять сильно полум'ям, що сильно коптить (через високий вміст вуглецю). Бензол високо токсичний.

Хімічні властивості. Ариени схильні до реакцій заміщення, а не приєднання, оскільки при цьому зберігається їх ароматична система (реакцій електрофільного заміщення S_E.)

1. Електрофільне заміщення:

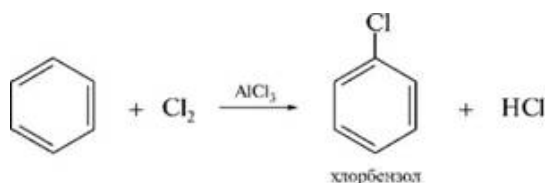
Нітрування (дія нітруючої сумішшю концентрованих HNO₃ і H₂SO₄):



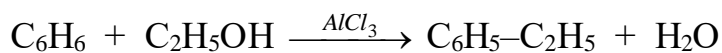
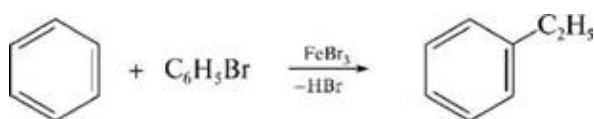
Сульфурвання (дія концентрованої H_2SO_4 або олеуму):



Галогенування (в присутствіи каталізаторов – кислот Льюіса, наприклад AlCl_3 , FeCl_3):



Алкілювання за Фріделем-Крафтсом. Крім алкілгалогенідів, в якості алкілюючих агентів можуть бути використані спирти та алкени. Реакції за участю спиртів проводять у присутності кислот Льюїсу або мінеральних кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4):



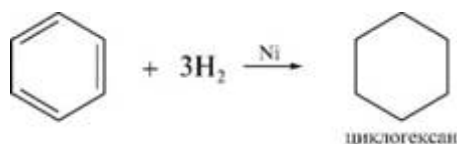
Ацилювання за Фріделем-Крафтсом:



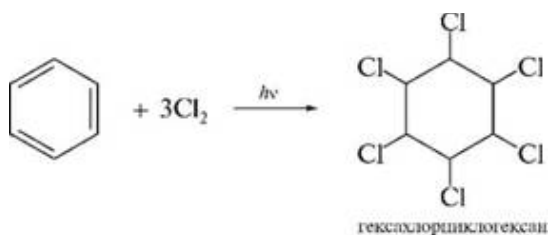
2. Реакції присєднання:

Цей тип перетворень не є характерним для арєнів; реакції здійснюються у жорстких умовах.

Гідрування (температура, тиск каталізатор) .

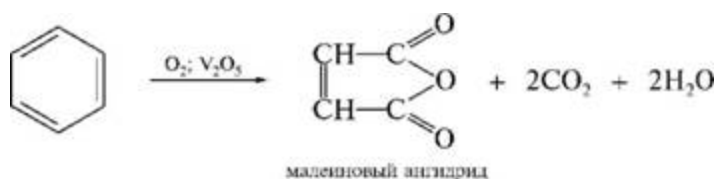


Хлорування (на світлі):

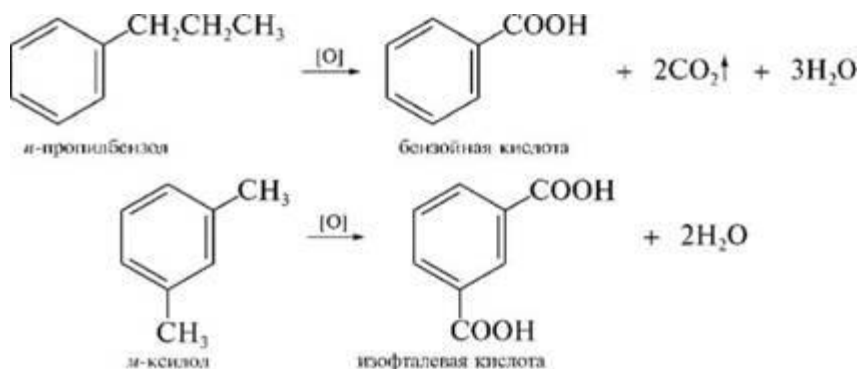


3. Реакції окиснення:

У жорстких умовах при дії кисню повітря у присутності V_2O_5 при $400 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ бензольне ядро окислюється з утворенням малеїнового ангідриду:



Окислення гомологів бензолу. Протікає значно легше проти незаміщеним бензолом. При дії сильних окислювачів ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ та ін) окислення піддаються бічні ланцюги з утворенням ароматичних карбонових кислот:



Ситуаційні задачі за темою: «Ароматичні вуглеводні (Арени). Моноядерні арени»

1. Напишіть структурні формули наступних сполук:

- | | |
|------------------------------|------------------------|
| 1) o-ксилол | 5) m-нітрохлорбензол |
| 2) m-хлорбензолсульфокислота | 6) стирол |
| 3) сім-тріетилбензол | 7) n-диізопропілбензол |
| 4) 4-бром-2нітробензол | |

2. Отримайте трьома способами бензол.

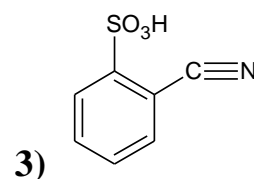
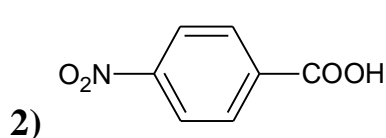
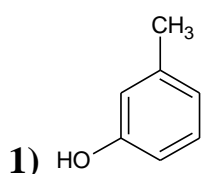
3. Напишіть рівняння реакцій та назвіть продукти сульфування наступних сполук:

- 1) бензолсульфо кислота
- 2) хлорбензол
- 3) фенол
- 4) нітробензол
- 5) ізопропілбензол

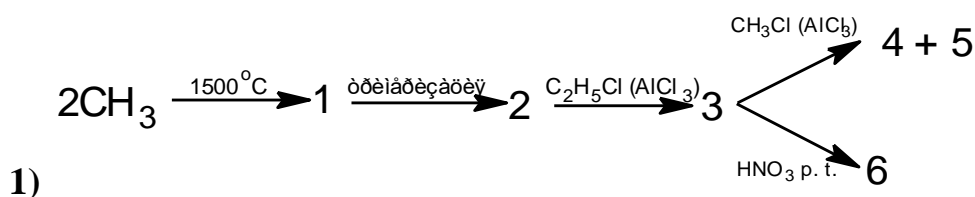
4. Виходячи з бензолу та інших необхідних реагентів, запропонуйте схеми синтезу наступних сполук:

- 1) *n*-хлорбензойна кислота;
- 2) 2,4-динітротолуол;
- 3) *m*-бромбензойна кислота;
- 4) 2-бром-2-фенілпропан;

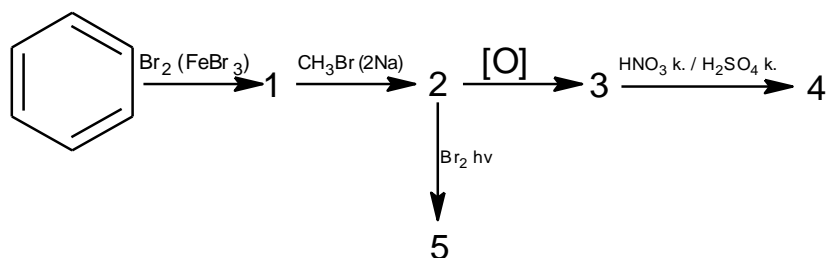
5. Визначте положення, за якими переважно будуть здійснюватися реакції S_E наступних дизаміщених бензолу:



6. Здійсніть ланцюжок перетворень.



1)

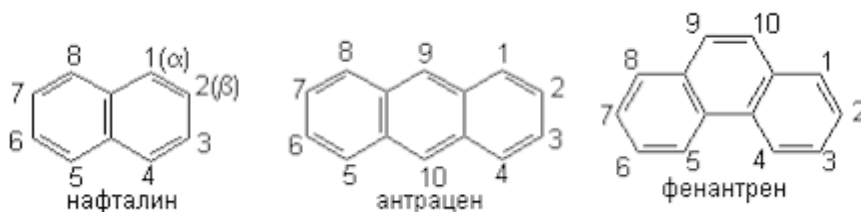


2)

9. Ароматичні вуглеводні (Арени). Багатоядерні арени

Багатоядерні арени з конденсованими циклами містять у своєму складі два або більше бензольних ядра, що мають загальні С-атоми.

Розрізняють два основні типи конденсованих систем: з лінійним та ангулярним (кутовим) розташуванням циклів:

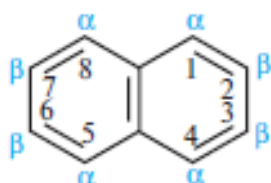


Найбільш важливими представниками конденсованих аренів є нафталін, антрацен та фенантрен.

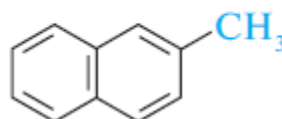
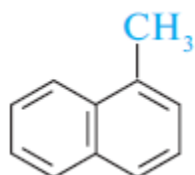
Нафталін

Номенклатура и изомерия

Нумерація вуглецевих атомів нафталінового ядра відповідно до правил ІЮПАК проводять наступним чином:

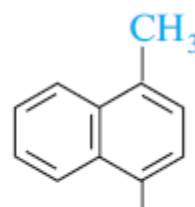
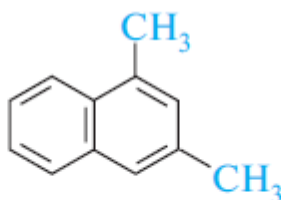
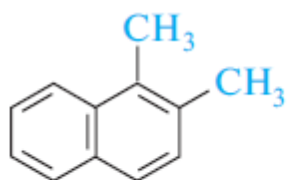


У структурі нафталіну С-атоми нерівноцінні: у позиціях 1, 4, 5, 8 вони відрізняються від атомів у позиціях 2, 3, 6, 7. У зв'язку з цим чотири рівноцінні положення – 1, 4, 5, 8 прийнято називати α -положення, а чотири інших рівноцінних між собою положень 2, 3, 6, 7 – β -положення. Внаслідок нееквівалентності положень однозаміщені нафталіни існують у вигляді двох ізомерів:



α -метилнафталін	β -метилнафталін
1-метилнафталін	2-метилнафталін

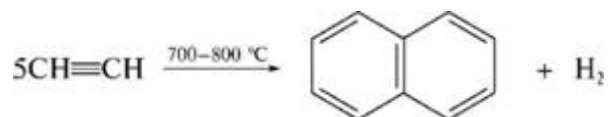
Для дизаміщених можлива ізомерія положення.



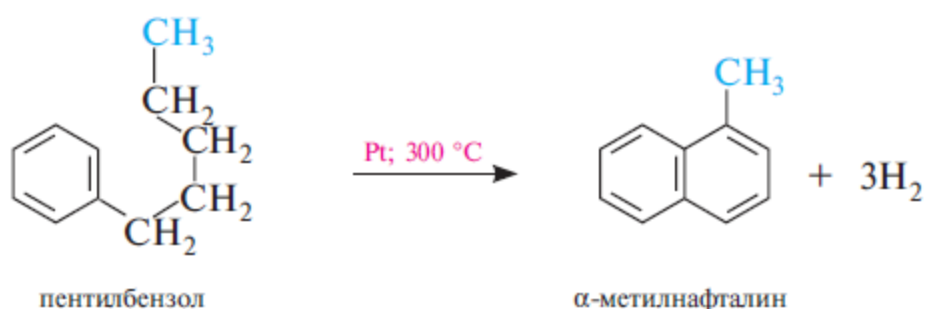
1,2-метилнафталін	1,3-диметилнафталін	1,4-метилнафталін
<i>o</i> -метилнафталін	<i>m</i> -диметилнафталін	<i>p</i> -метилнафталін

Способи одержання

1. З кам'яновугільної смоли виділяють нафталін, його монометильні та деякі диметильні похідні (зміст – до 10 % нафталіну).
2. Нафталін (поряд з бензолом) утворюється при пропусценні ацетилену через нагріті до 700 – 800 °С трубки:



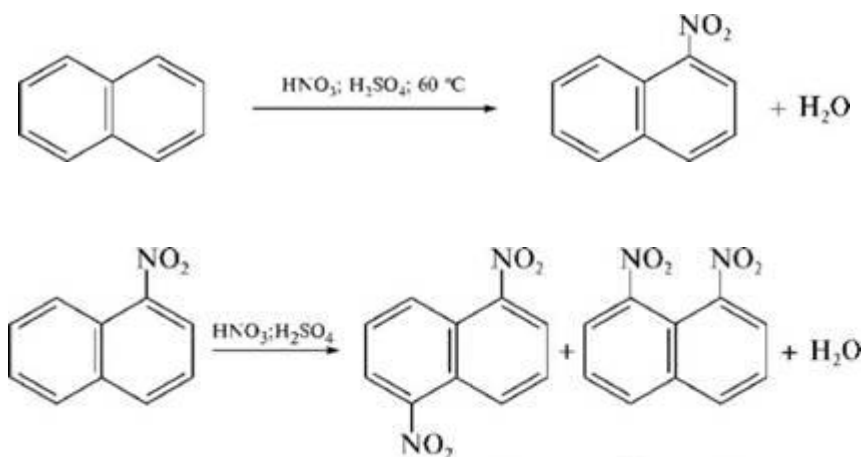
3. Дегідроциклізація алкілбензолів, що містять бічне коло з 4-х і більше атомів.



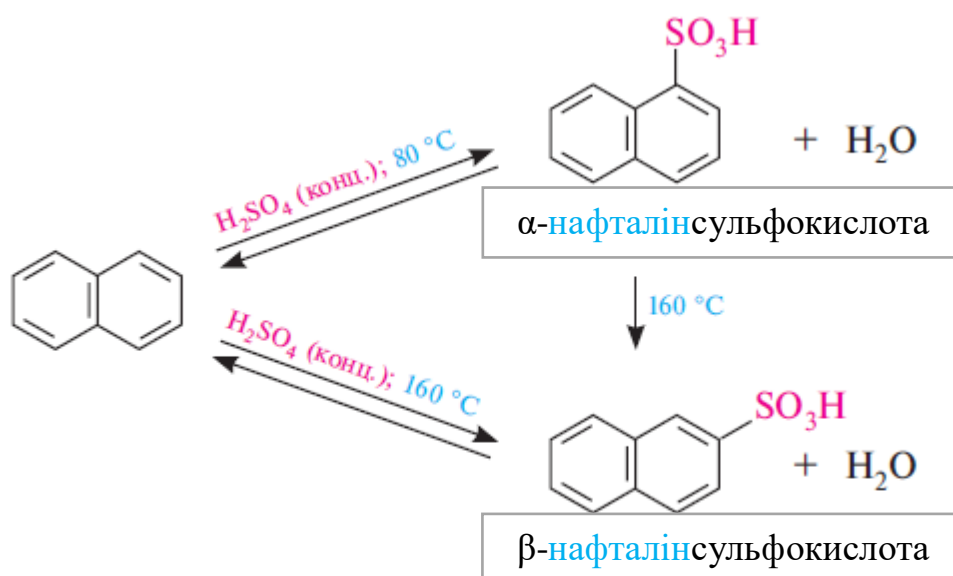
Хімічні властивості

1. Реакції електрофільного заміщення, (переважно у положення альфа):

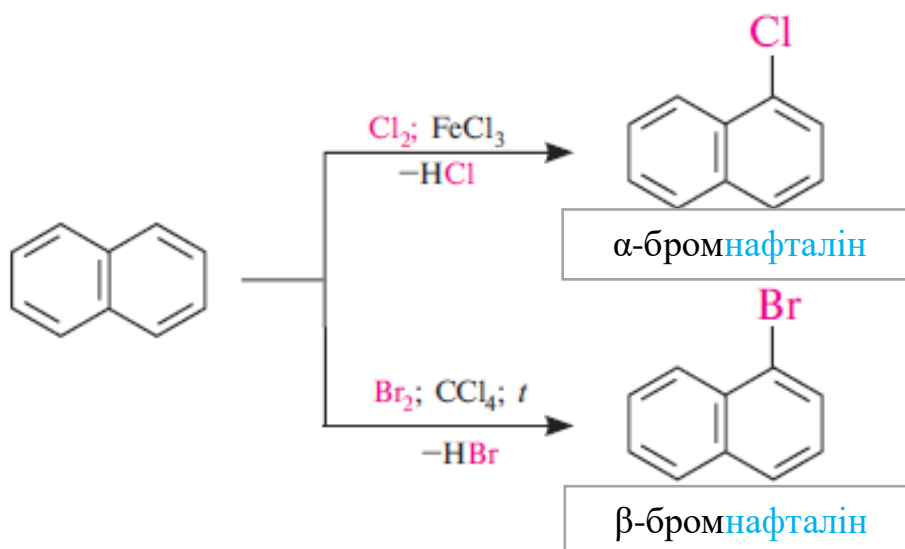
Нітрування:



Сульфування – залежно від температури реакція сульфування може протікати переважно в α - або β -положення:

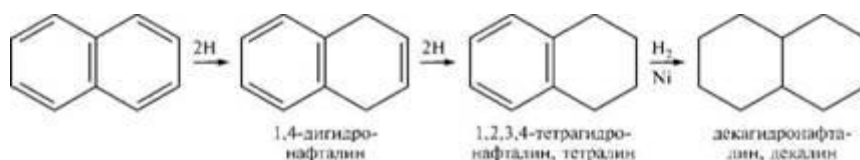


Галогенування – бромування в α-положення здійснюється легко за відсутності каталізатора, хлорування – у присутності FeCl_3 :



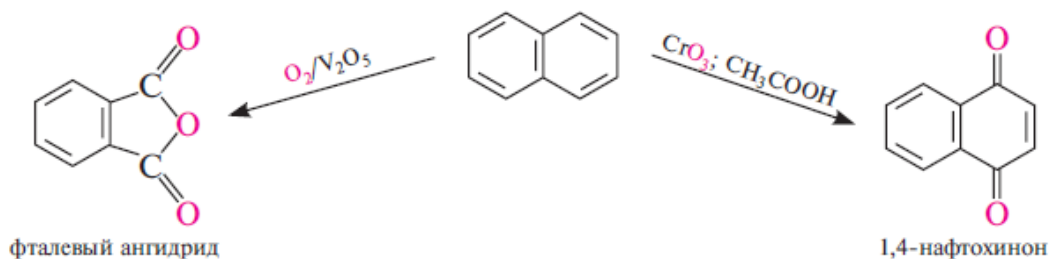
2. Реакції приєднання:

Каталітичне гідрування нафталіну (Ni-каталізатор) протікає ступінчасто за наступною схемою:

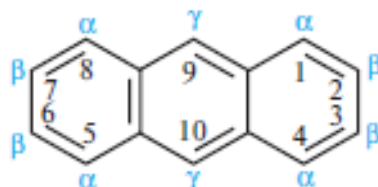


3. Реакції окиснення:

Продукти окиснення нафталіну киснем повітря залежать від каталізатора: у присутності каталізатора V_2O_5 призводить до фталевого ангідриду, продуктом окиснення β-метилнафталіну CrO_3 є 2-метил-1,4-нафтохінон:

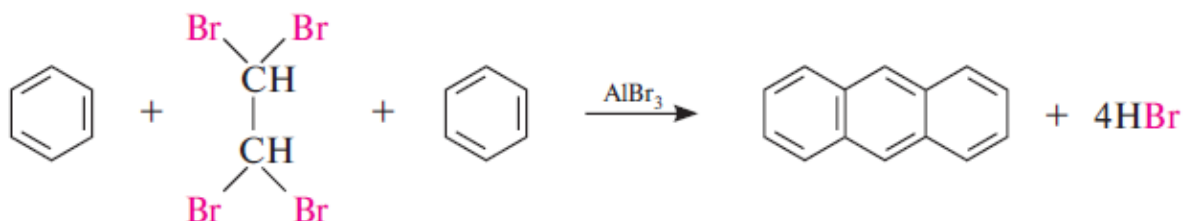


Антрацен

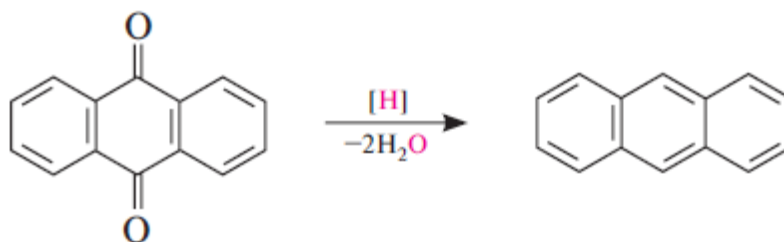


Способи отримання

1. У промисловості – з антраценової фракції кам'яновугільної смоли.
2. За реакцією Фріделя-Крафтса з бензолу та 1,1,2,2-тетраброметану у присутності AlBr_3 :

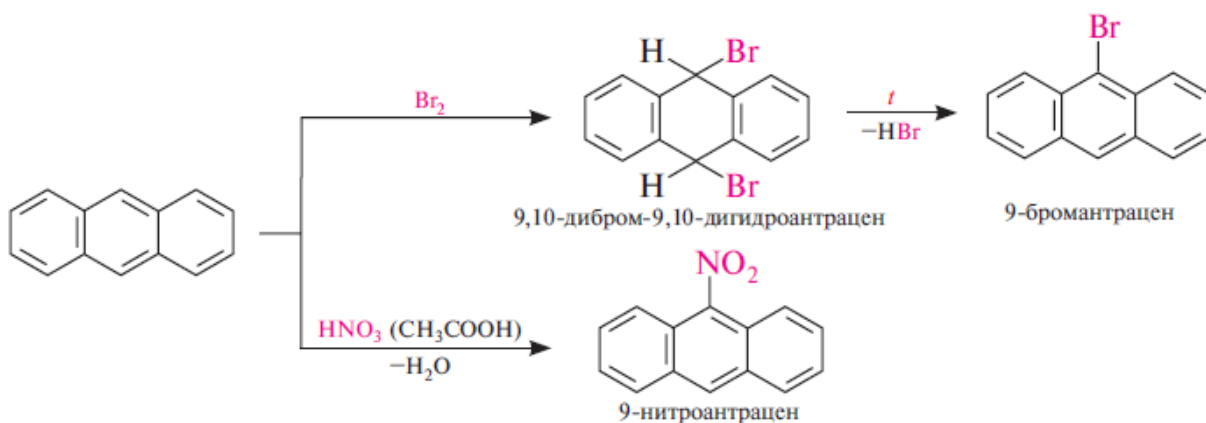


3. Відновлення 9,10-антрахінону:

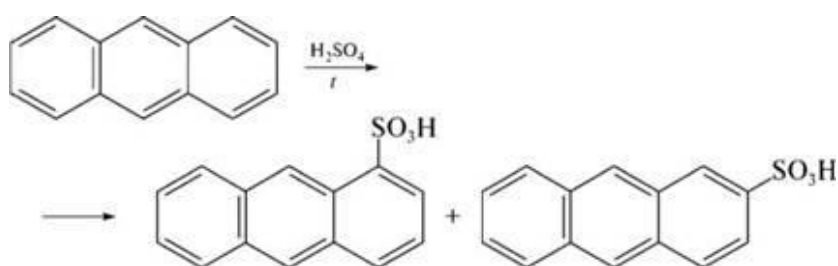


Хімічні властивості

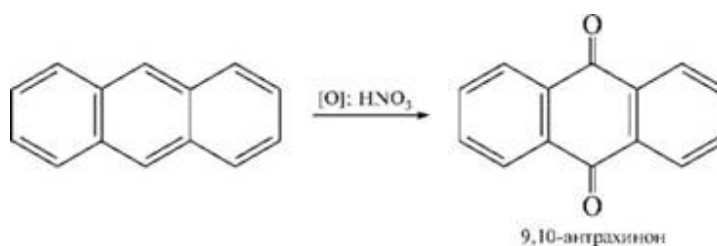
1. Реакції електрофільного заміщення (галогенування, нітування) протікають за положенням 9:



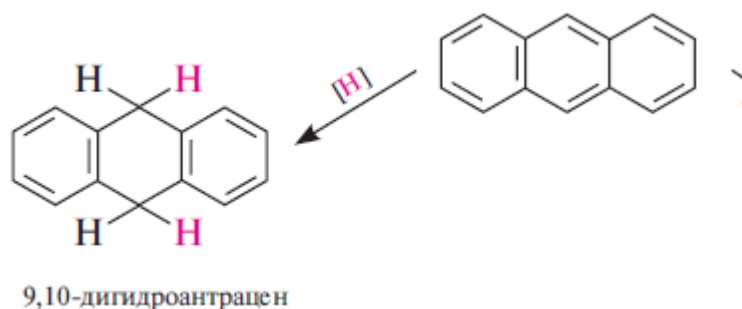
2. Процес сульфування призводить до утворення суміші ізомерних 1- та 2-антраценсульфокислот:



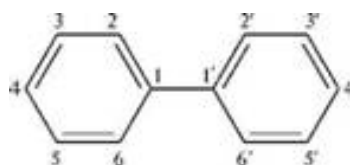
3. Антрацен порівняно легко окислюється концентрованою азотною кислотою з отриманням 9,10-антрахінону:



4. Антрацен легко відновлюється воднем до 9,10-дигідроантрацену.

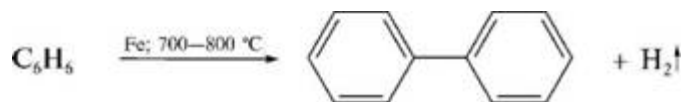


Біфеніл

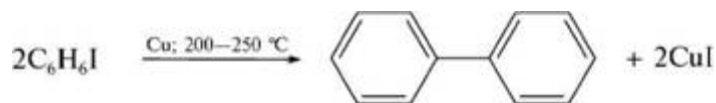


Способи отримання

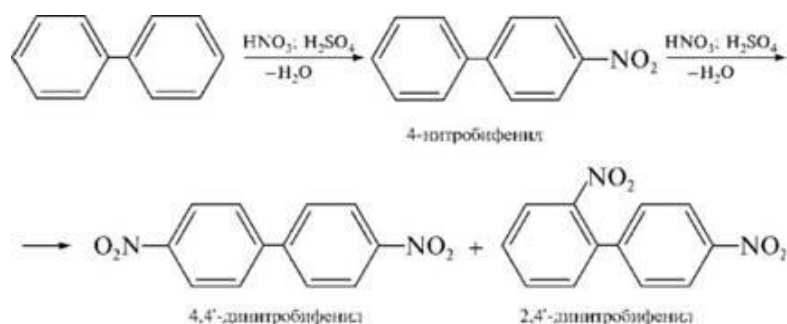
1. Біфеніл виділяють з кам'яновугільної смоли, де він міститься у невеликій кількості.
2. Дегідрування бензолу:



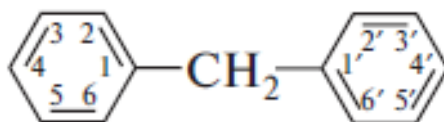
3. По реакції Ульмана (нагрівання йодбензолу в присутності порошку міді):



Хімічні властивості. Аналогічні властивостям моноядерних аренів. У реакції електрофільного заміщення біфеніл вступає дещо легше, ніж бензол (взаємний електрондонорний вплив двох фенільних груп) з утворенням переважно продуктів *пара*- та *орто*-заміщення:

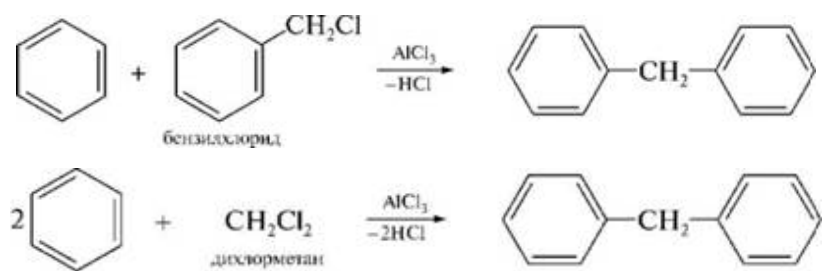


Дифенілметан



Отримання

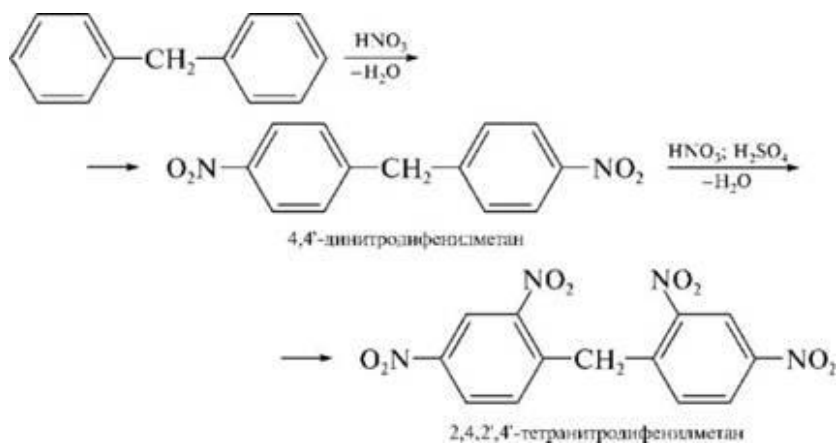
Реакції Фріделя-Крафтса алкілуванням бензолу бензилхлоридом або дихлорметаном:



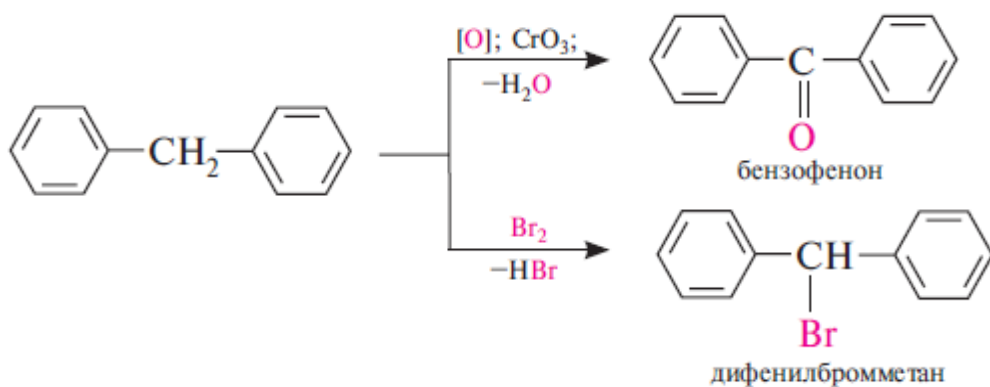
Хімічні властивості

Реакційна здатність дифенілметану обумовлена наявністю в його структурі бензольних циклів та активної метиленової групи.

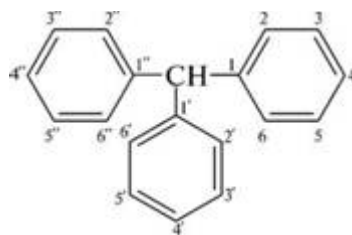
1. Вступає в характерні для аренів реакції електрофільного заміщення з утворенням 4,4'-дизаміщених та 2,4,2',4'-тетразаміщених продуктів:



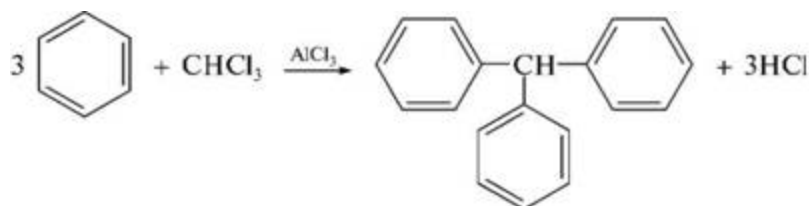
2. Реакції дифенілметану за метиленовою групою – легко протікають окислення та галогенування:



Трифенілметан



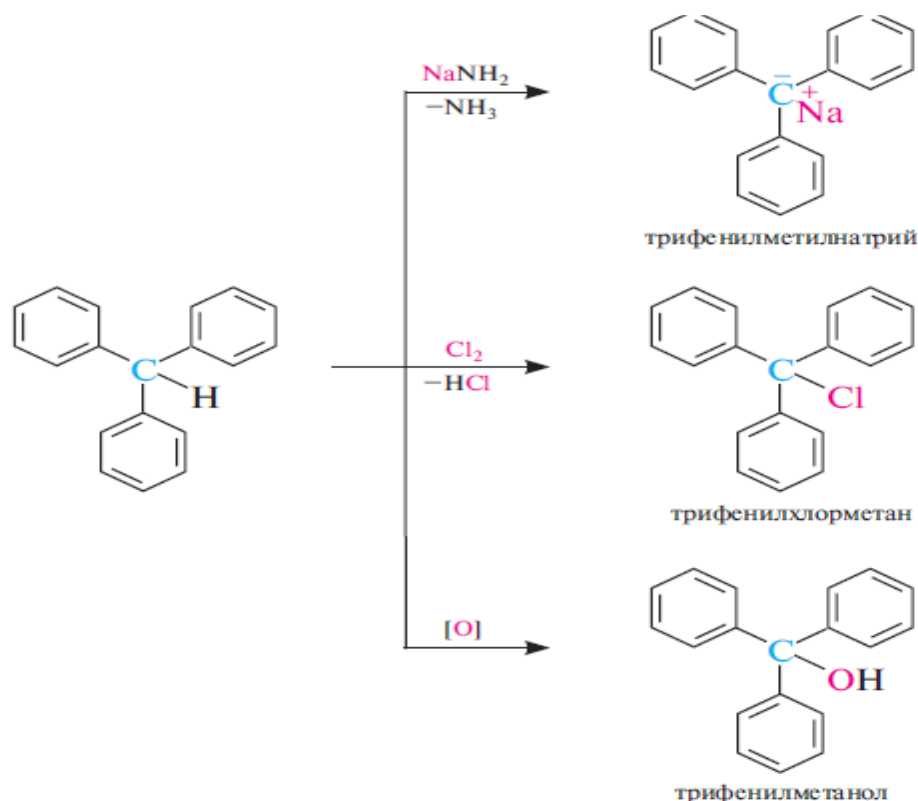
Отримання. Отримують за реакцією Фріделя-Крафтса (алкілуванням бензолу хлороформом):



Хімічні властивості

За хімічними властивостями трифенілметан нагадує дифенілметан: для нього характерні реакції електрофільного заміщення за участю бензольних циклів, які йдуть головним чином у *para*-положення:

Фенільні радикали, виявляючи електроноакцепторні властивості, зміщують він електронну щільність з атома вуглецю СН-групи, унаслідок чого атом водню цієї групи набуває рухливості і легко заміщається на метали і галогени. За рахунок метильної групи трифенілметан легко окислюється:



Ситуаційні задачі за темою: «Ароматичні вуглеводні (Арени). Багатоядерні арени»

1. Напишіть структурні формули наступних сполук:

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1) <i>m</i> -диметилнафталін | 7) фенантрен |
| 2) 2,6-диметоксинафталін | 8) 4,4'-дибром-2,2'-динітродифеніл |
| 3) β -ізопропілнафталін | 9) дифенілметан |
| 4) β -нафтол | 10) 4''-аміно-3,3'-дигідрокситрифенілметан |
| 5) 1-нафтиламін-4-сульфо кислота | |
| 6) 9-йодантрацен | |

2. Виходячи з бензолу та інших необхідних реагентів, запропонуйте схеми синтезу наступних сполук:

- | | |
|---------------------------------|----------------------------------|
| 1) <i>пері</i> -динітронафталін | 4) бензофенон (дифенілкетон); |
| 2) 9-бромантрацен | 5) 3,3',3''-трихлортрифенілметан |
| 3) 4,4'-диметилдифеніл | |

3. Отримайте багатоядерні арени, використовуючи як вихідні такі з'єднання:

- | | |
|-------------|-----------------|
| 1) ацетилен | 2) 1-фенілбутан |
|-------------|-----------------|

3) 9,10-антрахінон

6) бензол та фенілхлорметан

4) бензол

7) бензол та трихлорметан

5) йодбензол

4. В якому порядку слід запроваджувати заступники в молекулу при отриманні наступних сполук:

1) 1-метил-4-нітронафталін

4) 5-нітронафталін-2-

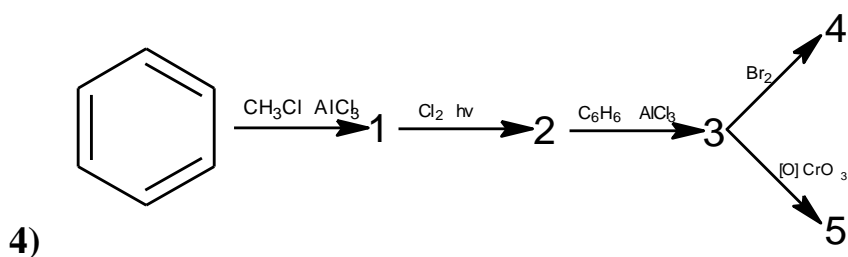
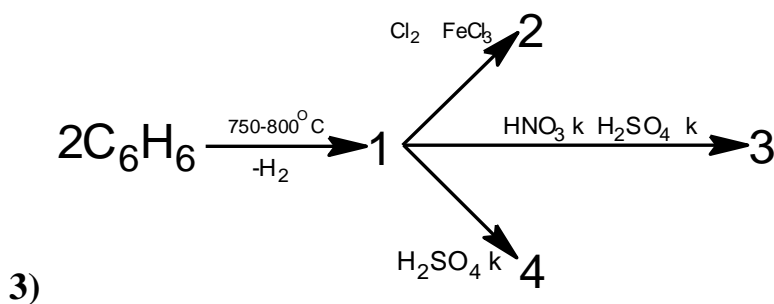
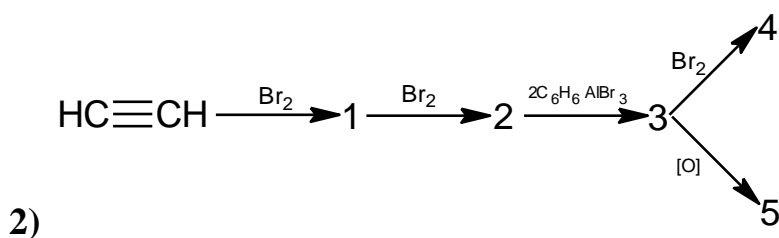
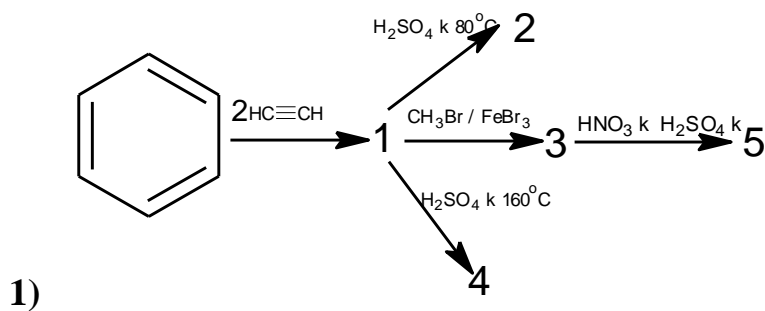
2) 1-хлор-2-етилнафталін

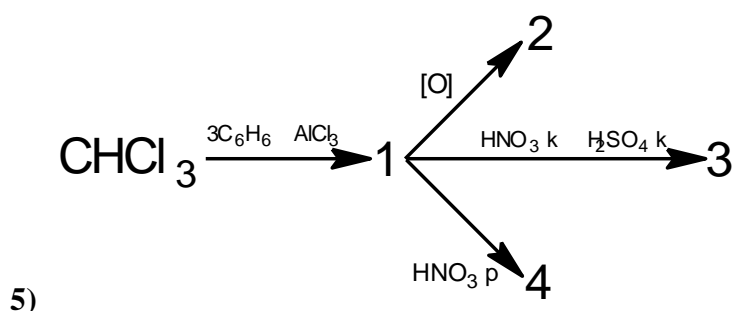
сульфо кислота

3) 1-бром-5-нітронафталін

5. На прикладі реакції нітрування α -метилнафталіну та β -нітронафталіну пояснити правила орієнтації в ядрі нафталіну.

6. Здійсніть ланцюжок перетворень.





III. ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

10. Галогенпохідні вуглеводнів

Галогеноалкани

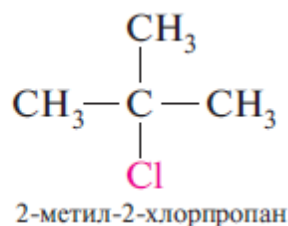
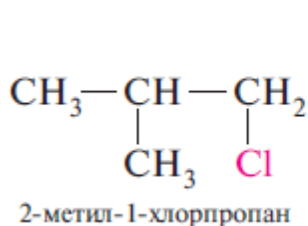
Галогенопохідними вуглеводнів називають продукти заміщення у вуглеводнях одного або декількох атомів водню атомами галогенів.

Залежно від природи вуглеводневого радикалу галогенопохідні поділяються на аліфатичні, аліциклічні та ароматичні. Серед аліфатичних розрізняють насичені (галогеноалкани) та ненасичені (галогеноалкени, галогеноалкіни). Ароматичні галогенопохідні ділять на галогеноарени (атом галогену безпосередньо пов'язаний з ароматичним ядром) та арилалкілгалогеніди (атом галогену – у боковому ланцюзі). За кількістю атомів галогену в молекулі розрізняють моно-, ді-, три-і полігалогенопохідні вуглеводнів.

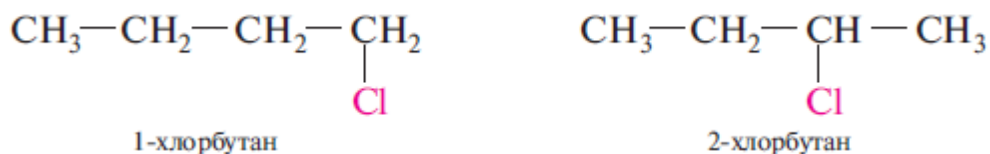
Номенклатура - назви галогенпохідних вуглеводнів становлять, додаючи до назви атомів галогенів назву родоначальної структури. За родоначальну структуру в аліфатичних галогенопохідних приймають головний вуглецевий ланцюг, в аліциклічних та ароматичних – цикл.

Ізомерія:

1. *Структурна* - різна будова вуглецевого скелета.



2. *Ізомерія положення* – різне положення атомів галогенів у ланцюзі.



Дигалогенпохідні утворюють ізомери, що відрізняються місцем прикріплення атомів галогенів у ланцюжку.

3. *Геометрична* – з'являється за наявності двох різних заступників, при атомах карбону мають подвійний зв'язок.

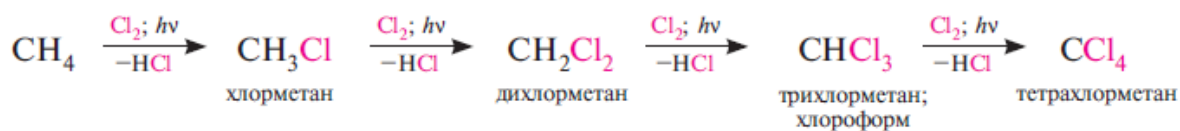


4. *Оптична* – для галогенпохідних містять асиметричний атом карбону.

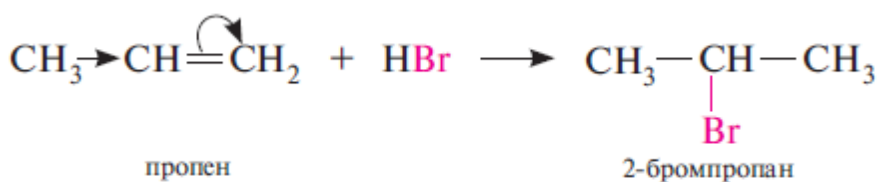


Отримання

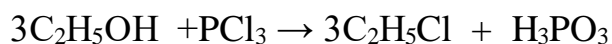
1. *Галогенування алканів* (при УФ-опроміненні, цим методом одержують хлор- та бромалкани):



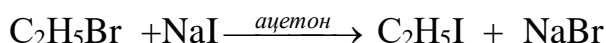
2. *Приєднання галогеноводородів до алкенів* (можна отримувати фтор-, хлор-, бром-, йодалкани):



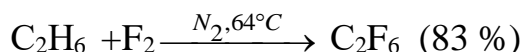
3. *Одержання зі спиртів:*



4. *Взаємодія галогеноалканів із солями галогеноводородних кислот (реакція Фінкельштейну, зазвичай використовується для отримання йодалканів):*



5. *Отримання перфторалканів шляхом прямого фторування алканів:*



Фізичні властивості. За звичайних умов нижчі галогеноалкани – безбарвні гази чи рідини зі своєрідним солодкуватим запахом, середні – рідини, вищі – тверді речовини. Температура кипіння зростає із збільшенням атомної маси галогену, числа атомів галогену (за винятком фторпохідних) та довжини вуглецевого ланцюга молекули. Деякі з галогеноалканів є добрими розчинниками.

Хімічні властивості. Для галогеноалканів найбільш характерні реакції нуклеофільного заміщення (S_N) та відщеплення (E). Залежно від будови галогеноалкану, природи нуклеофіла та розчинника реакції нуклеофільного заміщення протікають за двома основними механізмами: $\text{S}_\text{N}2$ (бімолекулярне нуклеофільне заміщення) та $\text{S}_\text{N}1$ (мономолекулярне нуклеофільне заміщення).

За механізмом $\text{S}_\text{N}2$ реакція протікає в одну стадію через тригонально-біпірамідальний перехідний стан, що формується з молекули галогеноалкану та нуклеофільного реагенту:



Важливе значення при реалізації механізму $\text{S}_\text{N}2$ мають стеричні ефекти замісників у атома вуглецю, пов'язаного з галогеном (трудність в утворенні перехідного стану через просторові перешкоди), тому за механізмом $\text{S}_\text{N}2$ легко

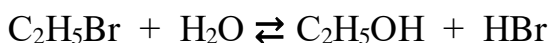
реагують первинні і дещо важче – вторинні алкілгалогеніди. Третичні похідні реакції заміщення по зазначеному механізму не вступають. Ще один важливий фактор – нуклеофільність реагенту: чим вища нуклеофільність, тим легше протікає реакція за механізмом S_N2 .

За механізмом S_N1 реакція протікає у дві стадії: на першій стадії відбувається іонізація молекули галогеноалкану з утворенням карбокатиону і галогенід-іону (визначає швидкість реакції), на другій – катіон, що утворився, швидко взаємодіє з нуклеофільним реагентом з утворенням кінцевого продукту реакції:

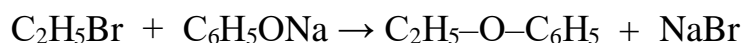
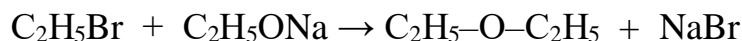
До факторів, що сприяють перебігу реакції за механізмом S_N1 , відносяться здатність сполуки утворювати стійкі карбокатиони і висока іонізуюча та сольватуюча здатність розчинника. За механізмом S_N1 відбувається нуклеофільне заміщення у третинних та за певних умов – у вторинних галогеноалканах.

1. Реакції нуклеофільного заміщення, багато з яких мають важливе синтетичне значення.

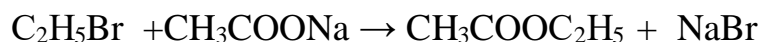
Гідроліз галогеноалканів:



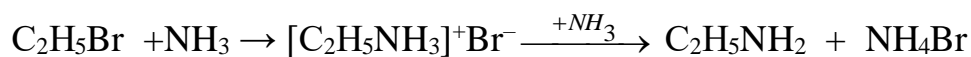
Взаємодія з алкоголями та фенолями (реакція Вільямсона), отримання етерів:



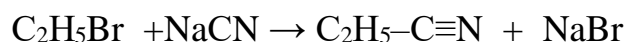
Взаємодія із солями карбонових кислот:



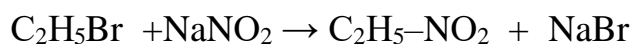
Взаємодія з аміаком, алкіл- та ариламінами:



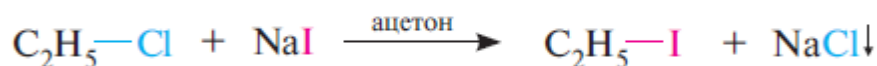
Взаємодія із солями ціановодневої кислоти:



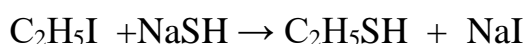
Взаємодія із солями азотистої кислоти:



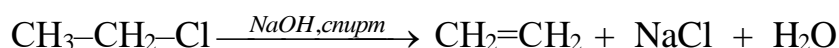
Взаємодія з солями галогеноводородних кислот (реакція Фінкельштейна – має практичне значення для отримання первинних фтор- та йодалканів з більш доступних хлорбромпохідних).



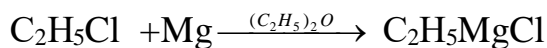
Взаємодія з гідросульфідами та сульфідами лужних металів:



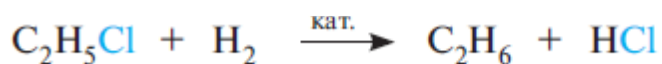
2. Реакції елімінування, (у присутності спиртового розчину лугу)



3. Взаємодія із металами. Отримання реактивів Гриньяра:



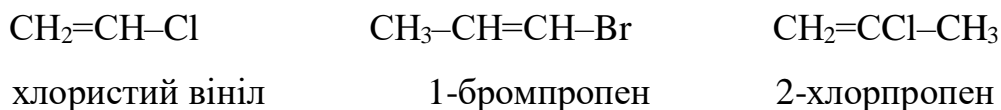
4. Відновлення:



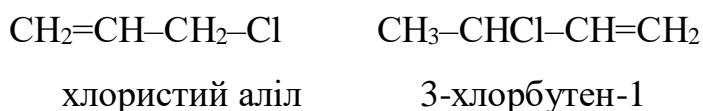
Галогеноалкени

Галогеноалкенами називають похідні алкенів, у яких один або кілька атомів водню заміщені атомами галогенів.

1. *Вінілгалогеніди* – сполуки, що містять атом галогену у вуглецю, що утворює подвійний зв'язок:



2. *Алілгалогеніди* – сполуки, в яких атом галогену знаходиться в α -положенні до вуглецю, що утворює подвійний зв'язок:

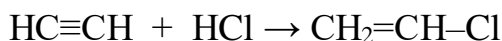


3. Сполуки, в яких атом галогену та атом вуглецю, що утворює подвійний зв'язок, розділені двома і більш простими С-З зв'язками:

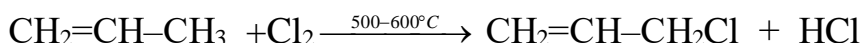


Отримання

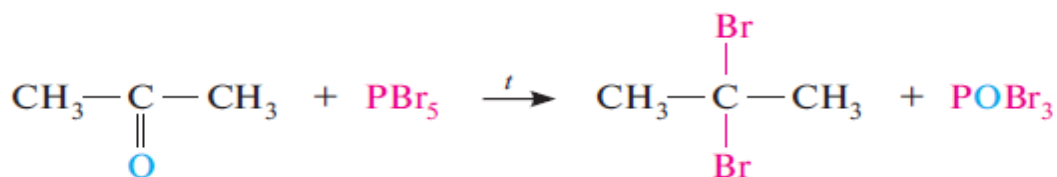
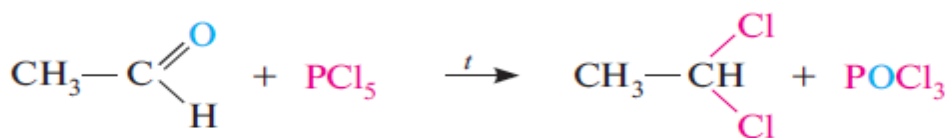
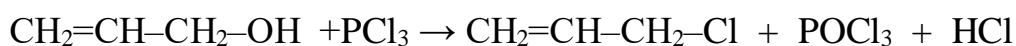
1. *Гідрогалогенування алкінів:*



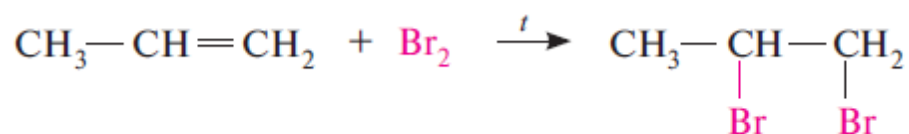
2. *Галогенування алкенів в алільне положення:*



3. *Дія галогенуючих реагентів* (PCl_3 , PCl_5 , SOCl_2) на ненасичені спирти, альдегіди, кетони:



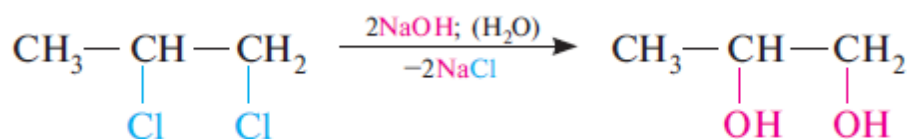
4. *Взаємодія галогенів із алкенами:*



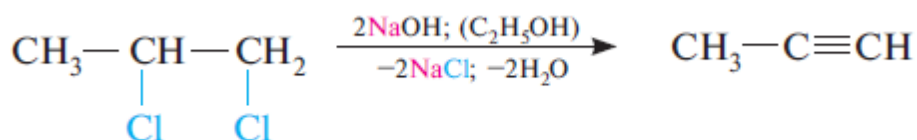
Хімічні властивості. Реакційна здатність галогеналкенів значною мірою залежить від взаємного розташування подвійного зв'язку та атома галогену в молекулі: якщо вони досить віддалені один від одного (розділені двома і більше С-З зв'язками), то кожна з цих груп поведуться незалежно одна від одної. Водночас у вінілгалогенідах внаслідок взаємного впливу С=C та С-Hal зв'язків вони характеризуються низькою реакційною здатністю: важче протікають реакції приєднання електрофільних реагентів та реакції нуклеофільного заміщення галогену. Приєднання галогеноводородів іде за правилом Марковникова:

Віціальні галогенпохідні

1. Лужний гідроліз:

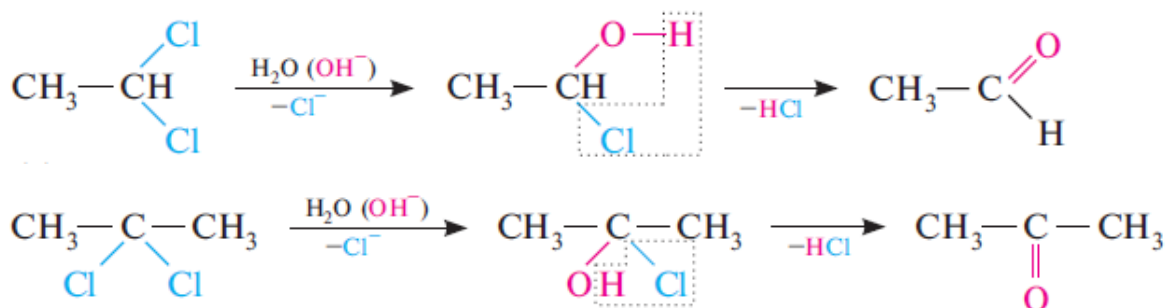


2. Спиртовий гідроліз:



Гемінальні галогенпроизводные

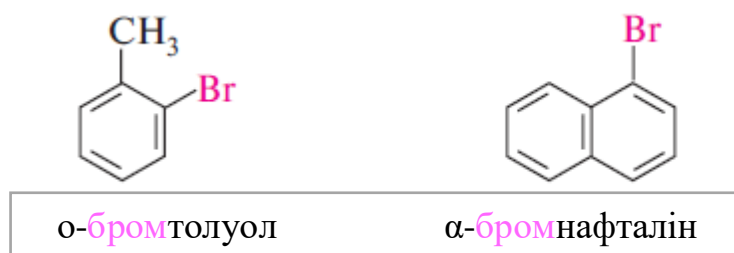
Лужний гідроліз:



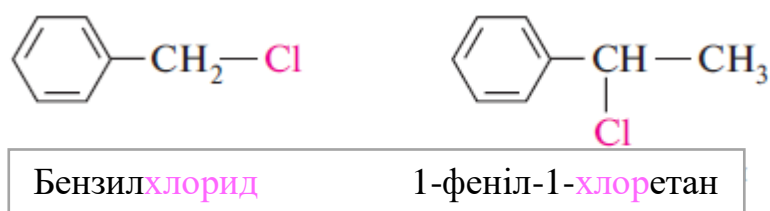
Ароматичні галогенопохідні

Ароматичними галогенопохідними називають похідні ароматичних вуглеводнів, в яких один або кілька атомів водню заміщені атомами галогенів.

Залежно від положення атомів галогену, ароматичні галогенопохідні поділяються на галогеноарени – сполуки, в яких атоми галогену безпосередньо пов'язані з ароматичним ядром.

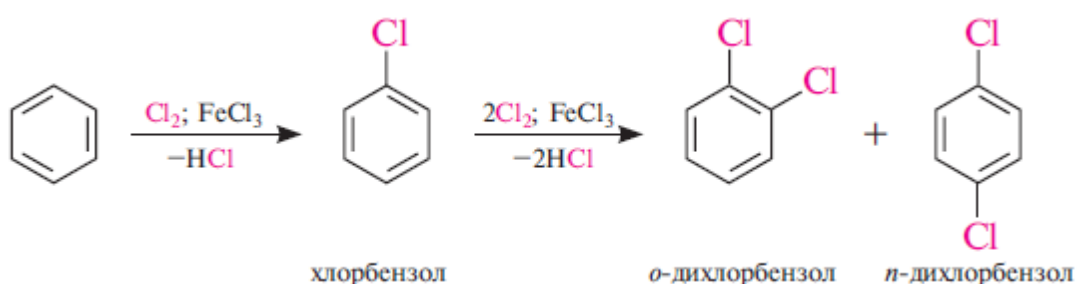


Арилалкілгалогеніди – сполуки, що містять атоми галогену у боковому ланцюзі.

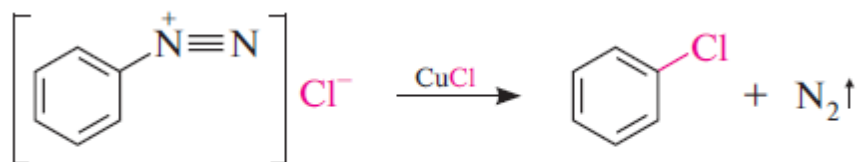


Отримання

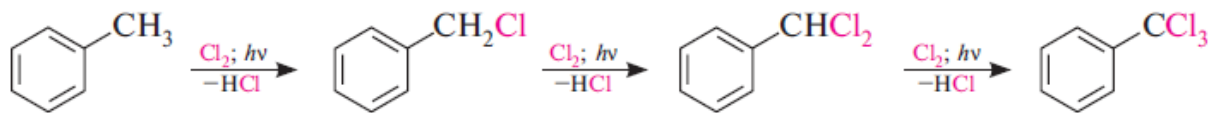
1. *Пряме галогенування ароматичних вуглеводнів* (механізм S_E , при надлишку галогену утворюються ди-і тригалогенарени):



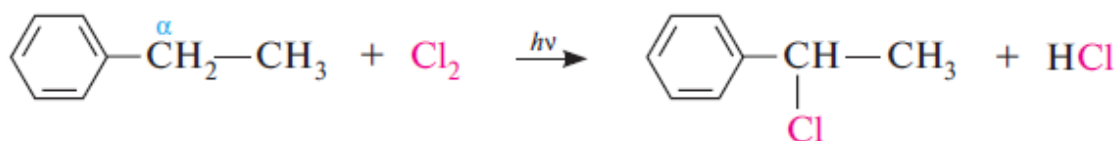
2. *Заміщення діазогрупи* в солях арилдіазонію на галоген (реакція Зандмейєра):



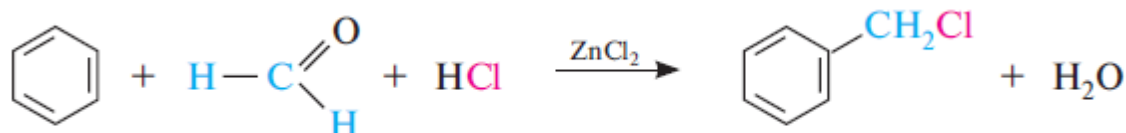
3. Галогенування алкіларенів, у присутності кванта світла та температури.



4. Галогенування в бічний ланцюг, (в положення альфа).

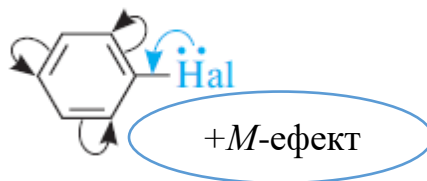


5. Хлорметилування:

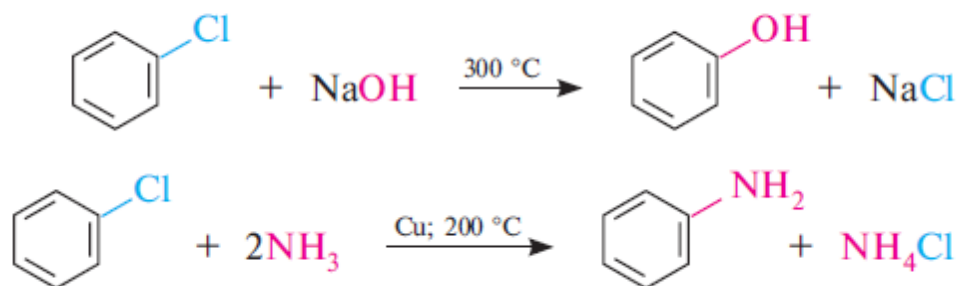


Фізичні властивості. Арилгалогеніди є рідинами або кристалічними речовинами. Температури кипіння зростають у ряді фтор-, хлор-, бром-, йодпохідних. Всі арилгалогеніди не розчиняються у воді, проте легко розчиняються в органічних розчинниках. Галогенпохідні з атомом галогену в α -положенні бічного ланцюга мають подразнюючу дію на слизові оболонки, викликаючи сльозотечу.

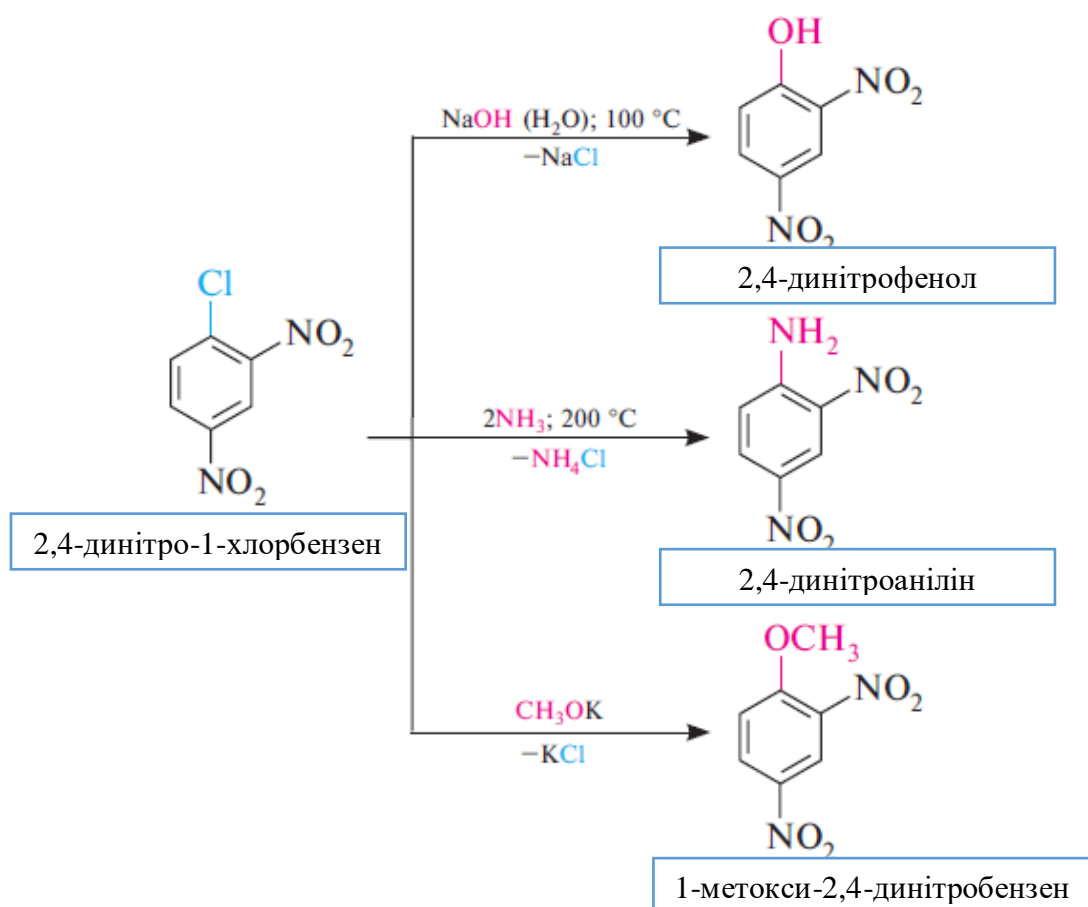
Хімічні властивості. Характерні реакції нуклеофільного заміщення за участю зв'язку C-Hal, реакції електрофільного заміщення по ароматичному ядру та реакції з металами.



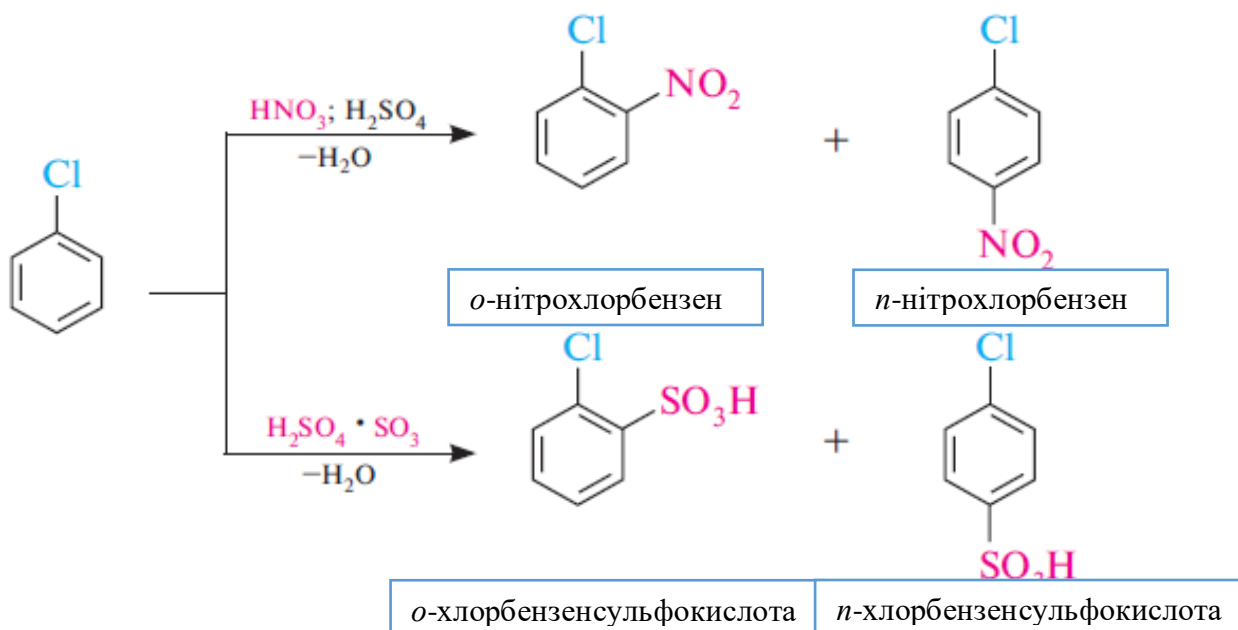
1. Реакції нуклеофільного заміщення, галогену безпосередньо пов'язаного з бензольним кільцем, протікають у жорстких умовах внаслідок сполучення НЕП галогену з π -електронною системою кільця:



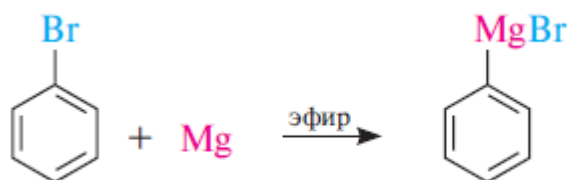
Рухливість атома галогену в арилгалогенідах різко зростає за наявності в *орто*- або *пара*-положенні до галогену сильно електронегативних заступників, наприклад, NO₂, CN, COOH, SO₃H.



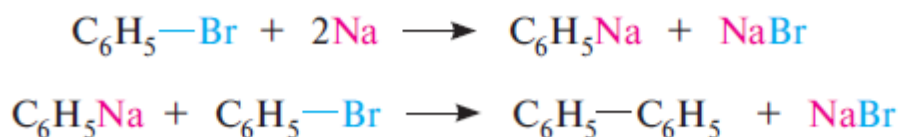
2. Реакції електрофільного заміщення по ароматичному ядру.



3. Реакції металування, отримання реактивів Гриньяра:



У реакції з натрієм металоорганічна сполука утворюється як проміжний продукт (реакція Вюрца-Фіттіга):



Ситуаційні задачі за темою: «Галогенпохідні вуглеводнів»

1. Напишіть структурні формули наступних сполук:

- | | |
|-------------------------------|------------------------------|
| 1) 1-йод-2-хлорпропан | 6) Бензилбромід |
| 2) 3-бром-2,2диметилбутан | 7) <i>гем</i> -дихлоретан |
| 3) Бромоформ | 8) <i>n</i> -нітрохлорбензол |
| 4) <i>цис</i> -1,2-дифторетен | 9) Тетрабромметан |
| 5) <i>віц</i> -диброметан | |

2. Отримайте 2-бромпропан з наступних сполук:

- | | |
|------------|------------|
| 1) Пропана | 2) Пропена |
|------------|------------|

- 3) Пропіна
4) Пропанол-1

5) Пропанол-2

3. Отримайте похідні дигалогену з наступних сполук:

- 1) Пропаналя
2) Ацетона
3) Пропіна
- 4) Пропена
5) Пропандіола-1,3

4. Здійсніть перетворення:

- 1) Бензол → фенілхлорметан
2) Метан → фенілхлорметан
3) Метан → 1,1-дихлорпропан
- 4) Ацетилен → 1,1-дихлорпропан

5. Напишіть та назвіть ізомери $C_4H_6Cl_2$.

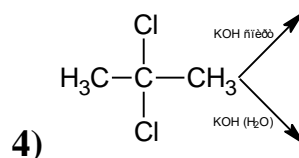
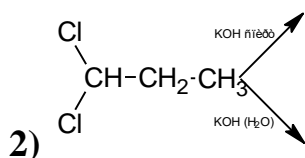
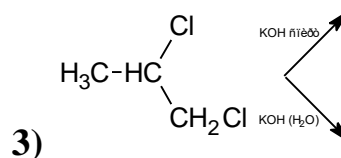
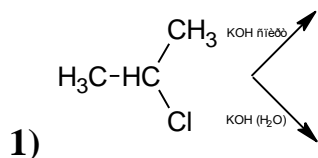
6. Які речовини реагують при н.у. (Нормальні умови), с $NaOH$ і NH_3 :

- 1) 3-хлорпропен
2) 2-бром-3-метилбутен
3) Бромбензен
- 4) Вінілхлорид
5) 2-нітрохлорбензол

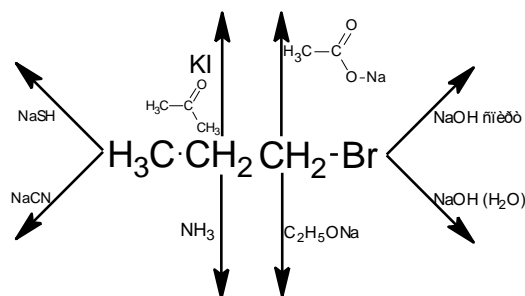
7. Напишіть рівняння реакцій, що протікають при взаємодії спиртового розчину гідроксиду калію з наступними сполуками:

- 1) 2-бром-2-метилбутан
2) 1-феніл-1-хлоретан
- 3) 2,2-дихлорбутан
4) 2,3-дибромпентан

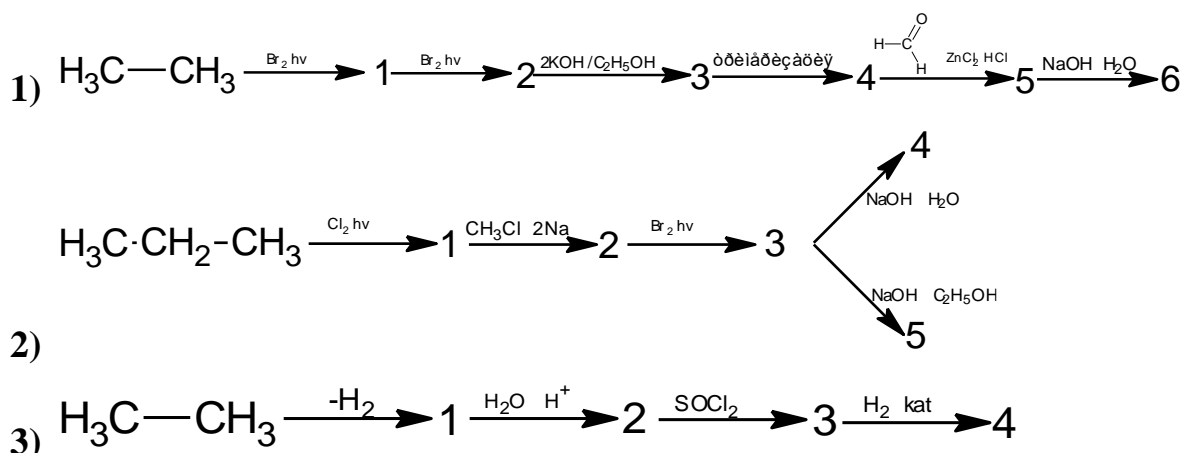
8. Напишіть та назвіть продукти реакцій:



9. Напишіть та назвіть продукти реакцій:



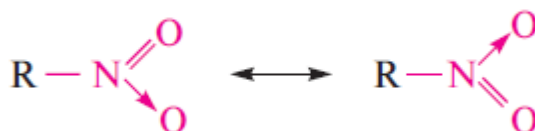
10. Здійсніть ланцюжок перетворень.



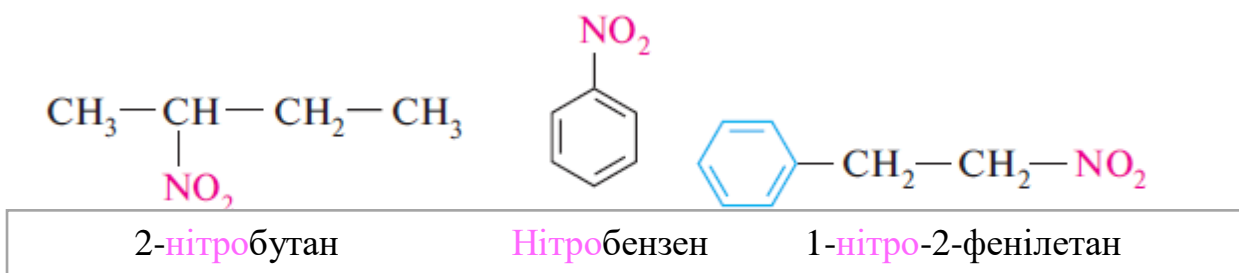
11. Нітросполуки

Нітросполуками називають похідні вуглеводнів, що містять у своєму складі одну або кілька нітрогруп $-\text{NO}_2$.

Нітрогрупа має планарну будову; атоми азоту та кисню перебувають у стані sp^2 -гібридизації. Електронну будову нітрогрупи можна уявити за допомогою двох граничних структур, у яких один з атомів кисню утворює з атомом азоту подвійний, а інший – семиполярний зв'язок.



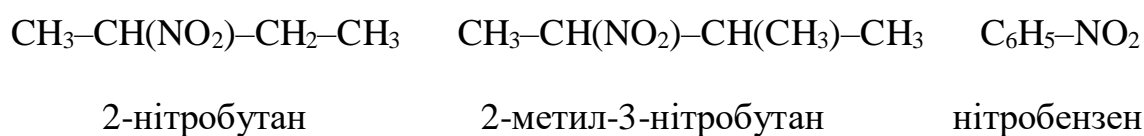
Залежно від природи вуглеводневого радикала, з яким пов'язана нітрогрупа, розрізняють **аліфатичні** та **ароматичні** нітросполуки (нітроарени). Нітросполуки з нітрогрупою в бічному ланцюгу (нітроалкіларени), що містять ароматичне кільце відносять до нітроалканів.



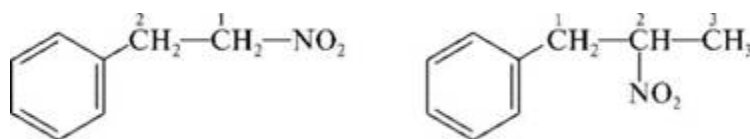
Аліфатичні можуть бути насиченими (нітроалкани) та ненасиченими (нітроалкени, нітроалкіни).

За розташуванням нітрогрупи у вуглецевому ланцюгу нітроалкани і нітроарени з нітрогрупою в бічному ланцюгу поділяють на первинні (1-нітроетан), вторинні (2-нітроетан) та третинні (2-метил-2-нітропропан):

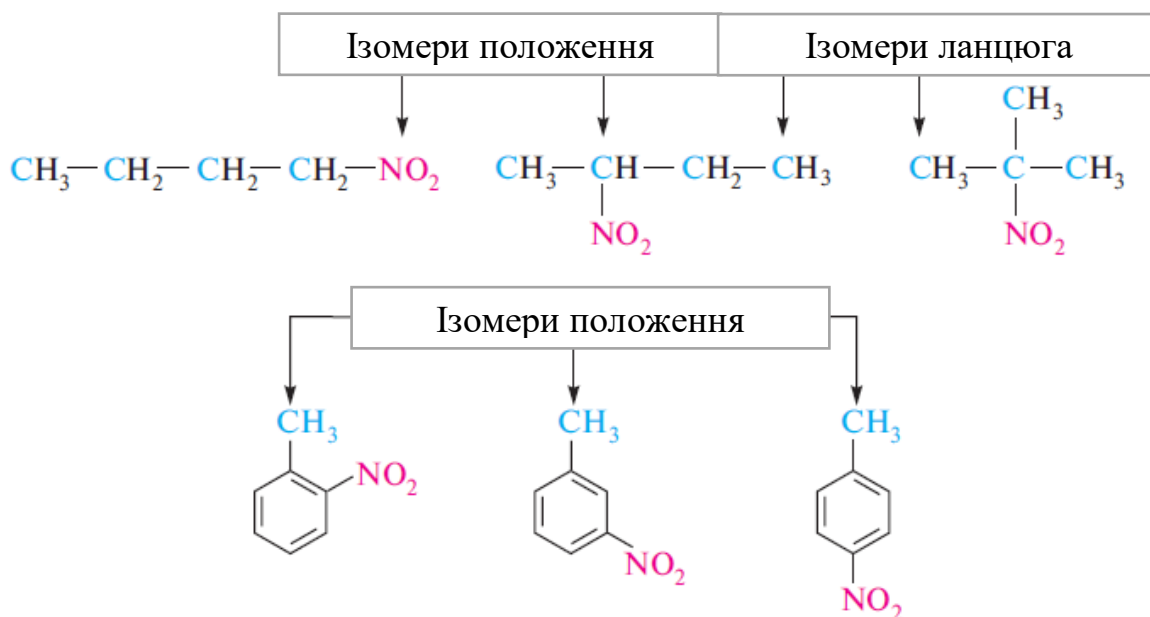
Номенклатура. За замісною номенклатурою назви нітроалканів і нитросполук з нітрогрупою в бензольному кільці утворюють додаванням префікса нітро- до назви родоначального вуглеводню із зазначенням положення нітрогрупи в вуглецевому ланцюгу:



Нітросполуки з нітрогрупою в бічному ланцюгу розглядаються як похідні нітроалканів, що містять як заступник ароматичний радикал:

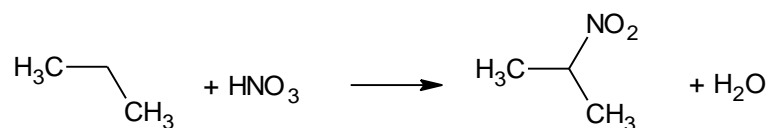


Ізомерія нітросполук може бути обумовлена різною структурою вуглецевого скелета (ізомерія ланцюга) та різним положенням нітрогрупи у вуглецевому ланцюгу (ізомерія положення).

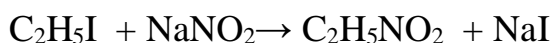


Отримання

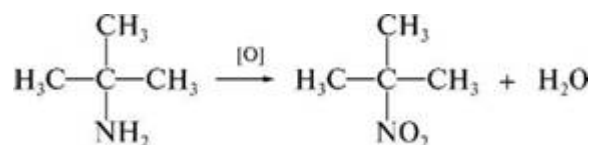
1. *Нітрування алканів* (реакція Коновалова), здійснюється при дії на алкани розведеної азотної кислоти (10 – 25 %) при підвищених температурі та тиску:



2. *Взаємодія галогеналканів із солями азотистої кислоти:*



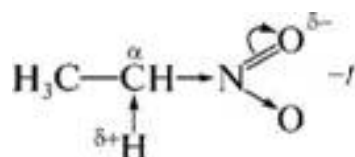
3. *Окислення трет-алкіламінів:*



Фізичні властивості. Нітроалкани - безбарвні або злегка жовті рідини з приємним запахом, отруйні. Малорозчинні у воді, розчинні в більшості органічних розчинників, є полярними сполуками з великими дипольними моментами (3,15 - 3,7 Д).

Хімічні властивості

Хімічні перетворення нітроалканів протікають за участю нітрогрупи та α -вуглецевого атома:



1. *Таутомерія та утворення солей.* Первинні та вторинні нітроалкани є таутомерними речовинами, в яких нітроформа (нітроалкан) знаходиться в рівновазі з ацінітроформою (нітроною кислотою):

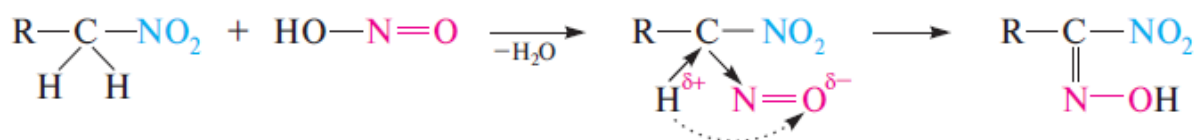


Така таутомерія називається *аці-нітро-таутомерією*. У нейтральному середовищі рівновага зазвичай майже повністю зміщена у бік *нітроформи*, у лужному середовищі рівновага зміщується у бік *аці-нітроформи*:

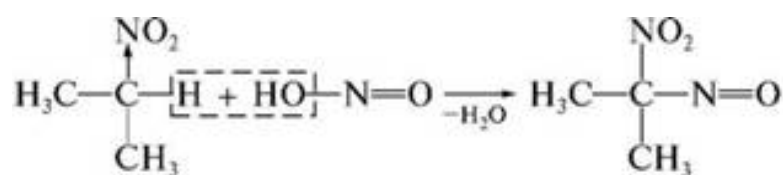


Реакція з азотистою кислотою, якісна реакція на первинні, вторинні та третинні нітросполуки.

Первинні нітроалкани реагують з азотистою кислотою з утворенням алкілнітролових кислот (розчини пофарбовані в червоний колір):

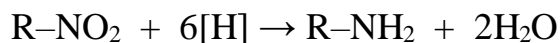


Вторинні нітроалкани дають з азотистою кислотою псевдонітроли (розчини та розплави пофарбовані в синій колір):

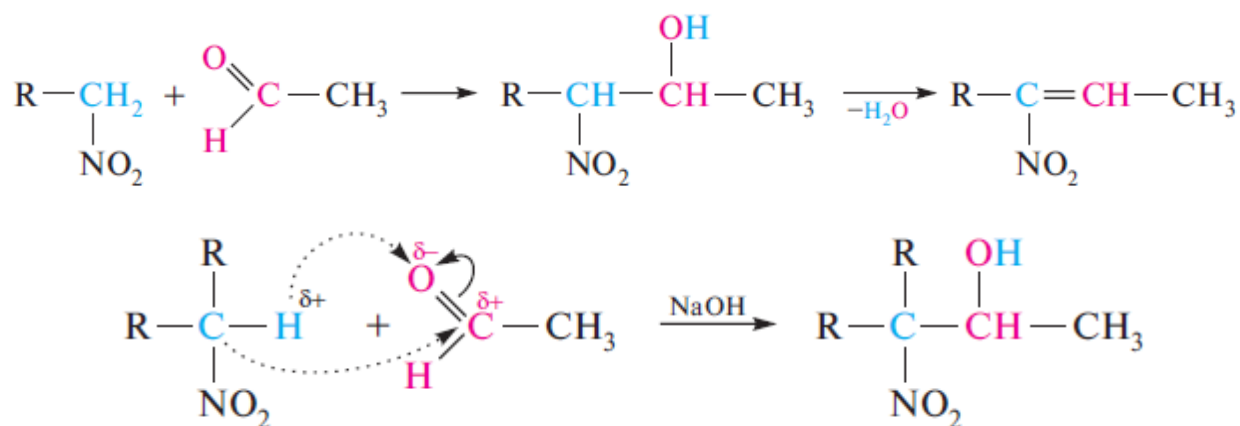


Третинні нітроалкани з азотистою кислотою не реагують.

2. Відновлення нітроалканів (відновники – хлорид олова (II), залізо + HCl, сульфід лужних металів):



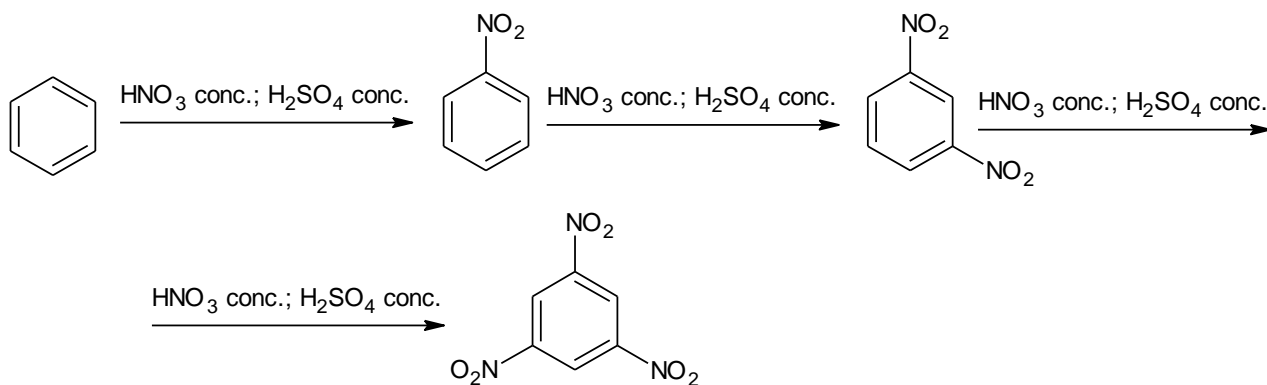
3. Первинні та вторинні нітросполуки вступають у реакції конденсації з альдегідами та кетонами:



Ароматичні нітросполуки

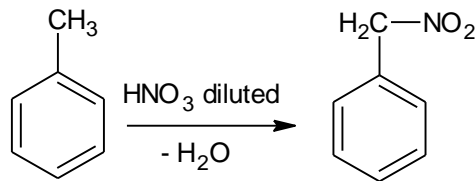
Отримання

1. Нітрування аренів:



Для введення другої нітрогрупи потрібні жорсткіші умови: висока температура, концентровані кислоти, тривале нагрівання. Введення третьої нітрогрупи відбувається насилу.

Введення нітрогрупи в бічний ланцюг арена здійснюється за реакцією Коновалова:

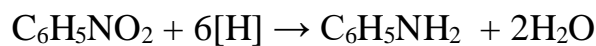


За наявності в ядрі електродонорних заступників реакція нітрування значно полегшується, що ілюструє синтез 2,4,6-тринітротолуолу у звичайних умовах.

Фізичні властивості. Нітроарени - рідини або кристалічні речовини, безбарвні або блідо-жовті, нерозчинні у воді, мають запах гірко-мигдалю. Нітроарени, що містять кілька нітрогруп, – кристалічні речовини жовтого кольору, вибухові.

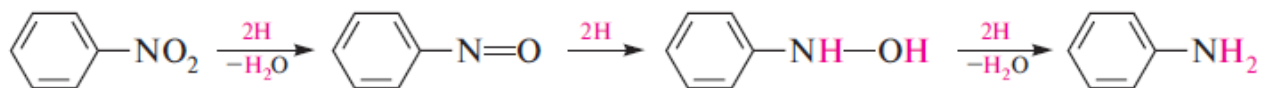
Хімічні властивості

1. Відновлення нітроаренів (реакція Зініна):



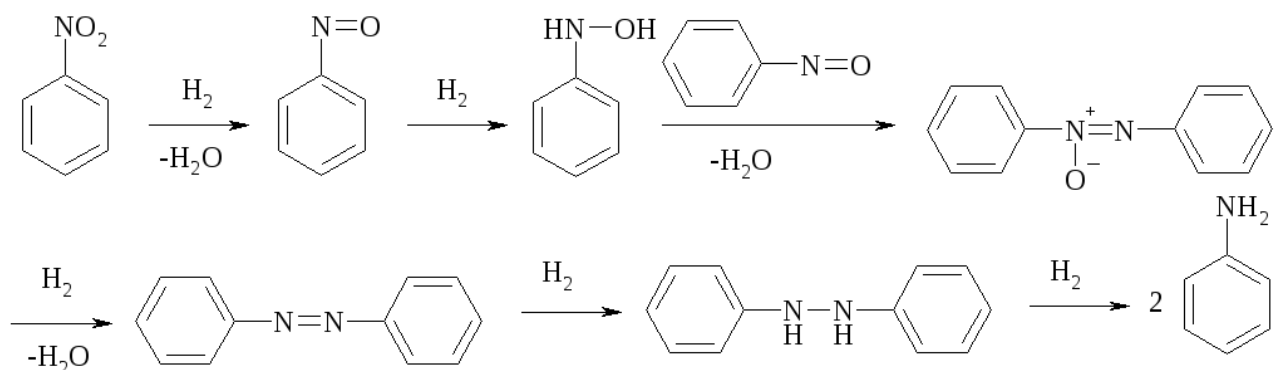
Залежно від рН реакційного середовища, процес відновлення може йти за двома напрямками.

У нейтральному та кислому середовищі:



При відновленні в нейтральному середовищі реакцію можна зупинити будь-якої стадії. У кислому середовищі виділити проміжні продукти неможливо.

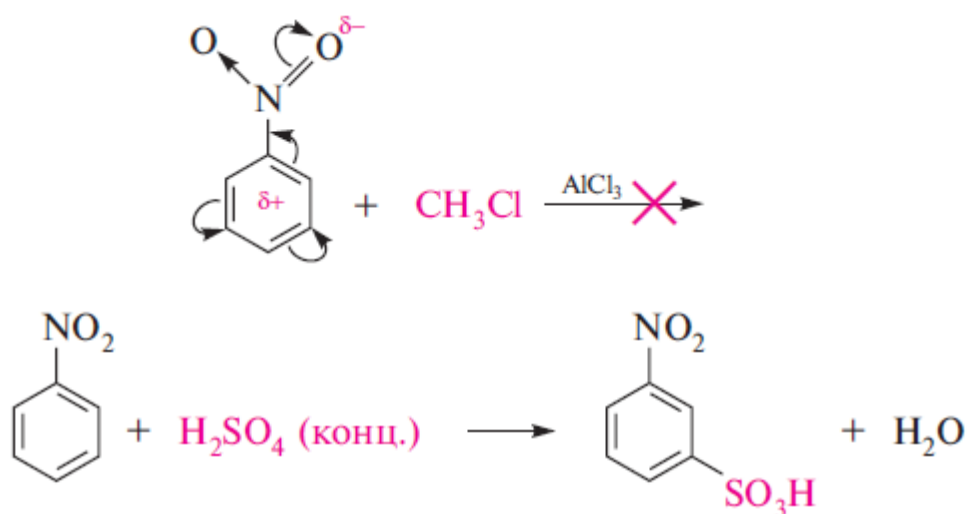
У лужному середовищі:



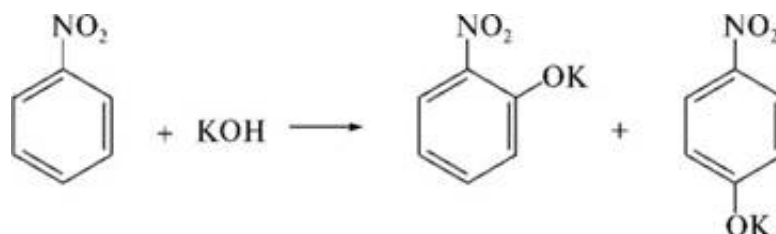
Реакцію відновлення нітроаренів у лужному середовищі можна зупинити на будь-якій з наведених стадій. Вона служить основним способом отримання азо- та гідразосполук.

2. Реакції з ароматичного ядра.

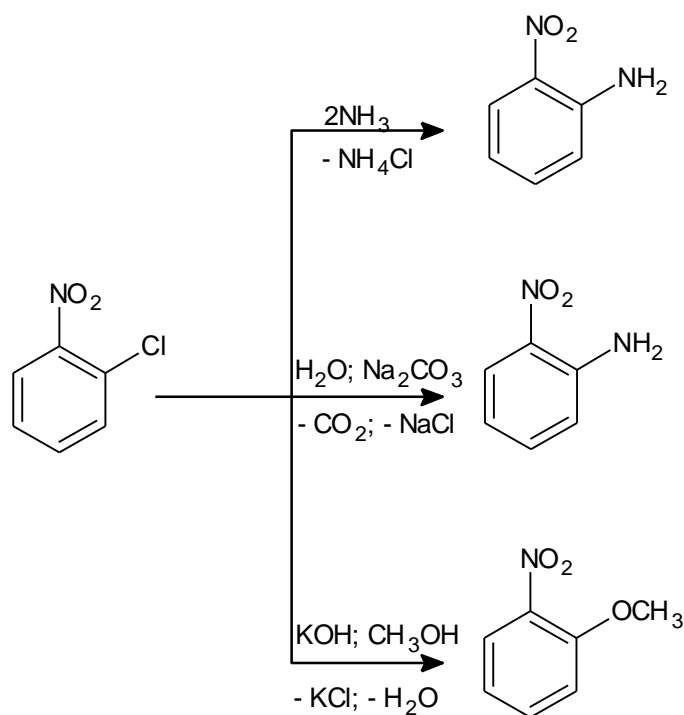
Реакція електрофільного заміщення (S_E). Нітрогрупа, що має електроноакцепторні властивості, дезактивує бензольне ядро в S_N -реакціях. Так, нітробензол не алкілюється в умовах реакції Фріделя-Крафтса, проте може вступати в реакції нітрування, сульфування, галогенування з утворенням відповідних *мета*-заміщених, наприклад:



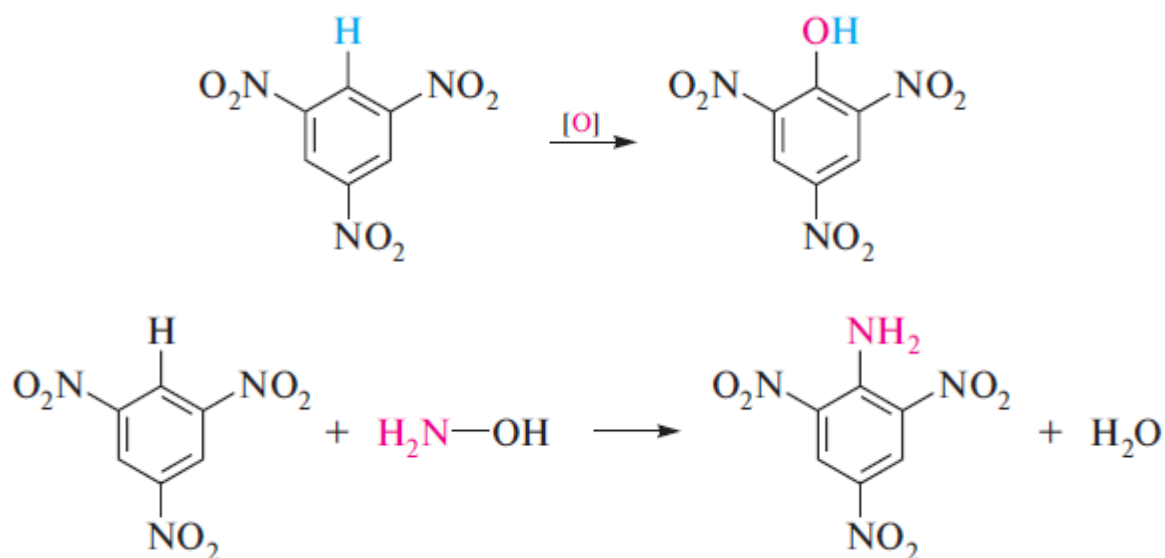
Реакція нуклеофільного заміщення (S_N). Електроноакцепторний вплив нітрогрупи створює можливість для протікання S_N -реакцій, причому нітрогрупа направляє заступник в орто-і пара-положення. Наприклад, при нагріванні нітробензолу з твердим KOH отримують суміш про- і п-нітрофенолятів калію:



Знижуючи електронну щільність у ядрі, нітрогрупа збільшує рухливість заступників, що у *орто*- чи *пара*-положенні стосовно неї. Це дозволяє отримувати різні нітропохідні ароматичного ряду:



Наявність у бензольному кільці трьох нітро груп різко збільшує рухливість атома водню у бензольному ядрі.



Ситуаційні задачі за темою: «Нітросполуки»

1. Напишіть структурні формули таких сполук. Вкажіть серед наведених структур первинні, вторинні та третинні нітросполуки.

- | | |
|----------------------------|---------------------------|
| 1) 2-нітропропан | 4) метилнітролова кислота |
| 2) 2-метил-2-нітробутан | 5) Фенілнітрометан |
| 3) <i>m</i> -динітробензол | 6) 2,4,6-тринітротолуол |

7) 1-нітро-2-фенілетан

2. Напишіть схеми отримання таких сполук. Вкажіть умови реакцій.

- 1) з *n*-бутану → 2-нітробутан;
- 2) з 1-бромпропану → 1-нітропропан
- 3) з бензолу → 2,4,6-тринітротолуол
- 4) з бензолу → фенілнітрометан

3. Вкажіть, для яких із наведених сполук характерна нітро-аці-нітромаутомерія. Напишіть відповідні таутомірні перетворення.

- 1) 1-нітропропан
- 2) 2-нітробутан
- 3) 2-метил-2-нітробутан
- 4) Фенілнітрометан
- 5) *n*-нітротолуол

4. Якими хімічними реакціями можна відрізнити первинні, вторинні та третинні нітросполуки? Напишіть відповідні рівняння реакцій.

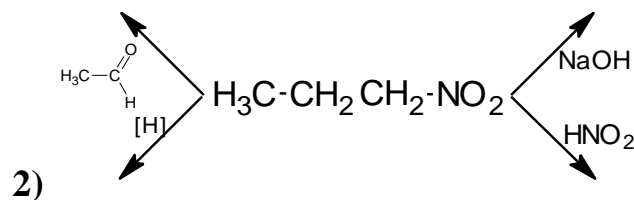
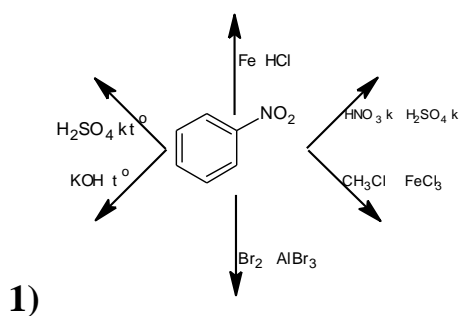
5. Запропонуйте схеми реакцій, за допомогою яких можна відрізнити:

- 1) 1-нітропропан та 2-нітропропан
- 2) Нітробензол та фенілнітрометан
- 3) 2-метил-2-нітропропан та 1-нітро-2-фенілетан

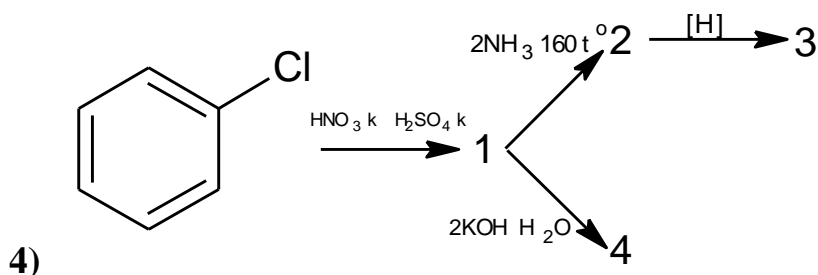
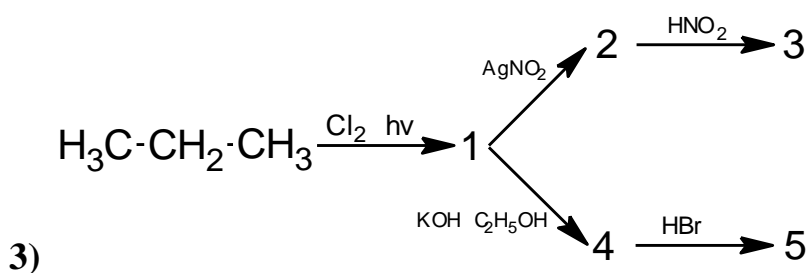
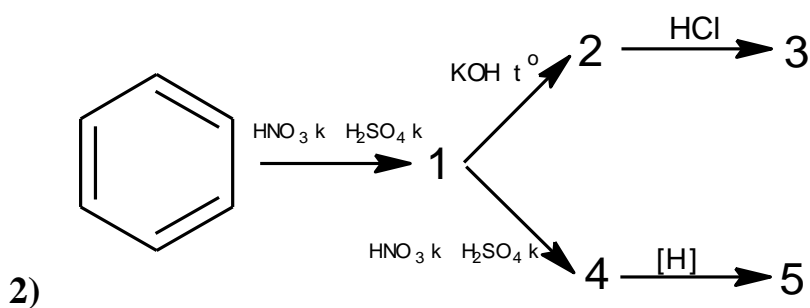
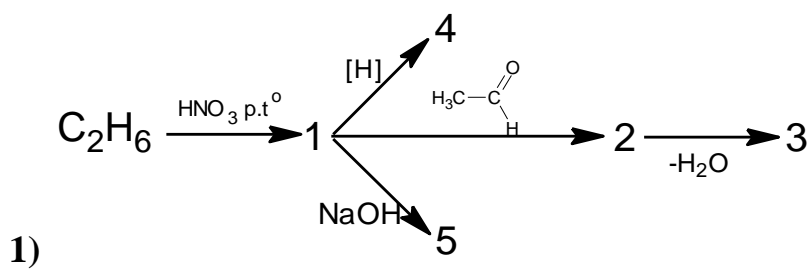
6. Вкажіть, які з наведених сполук розчиняться у водному розчині натрію гідроксиду. Напишіть відповідні рівняння реакцій.

- 1) 2-метил-3-нітропентан
- 2) 1-нітро-4-етилгептан
- 3) 2,2-диметил-3-нітрогексан
- 4) *n*-нітротолуол

7. Напишіть та назвіть продукти реакцій:



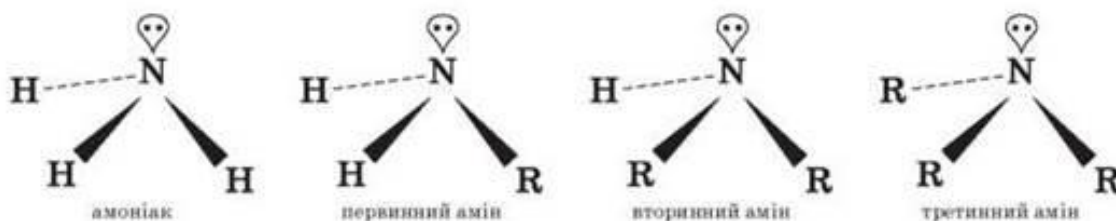
8. Здійсніть ланцюжок перетворень.



12.Аміни

Амінами називають похідні аміаку, в молекулі якого один, два або три атоми водню заміщені вуглеводневими радикалами.

Відповідно до числа вуглеводневих радикалів розрізняють первинні, вторинні та третинні аміни:

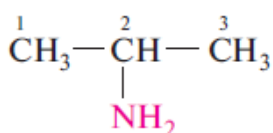


Залежно від природи вуглеводневих радикалів у N-атома аміни поділяють на аліфатичні, аліциклічні та ароматичні; аміни, у яких атом азоту пов'язаний з аліфатичним та ароматичним вуглеводневим радикалом, називають змішаними.



Номенклатура

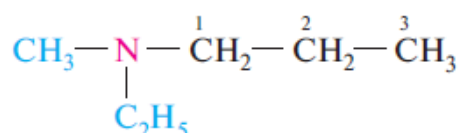
За замісною номенклатурою ІЮПАК назви первинних амінів утворюють шляхом додавання до назви вуглеводню суфіксу -амін з наступним зазначенням положення аміногрупи у вуглецевому ланцюзі. При складанні назв вторинних та третинних амінів їх розглядають як похідні первинного аміну із замісниками при атомі азоту. За вихідний первинний амін у разі приймається пов'язаний з атомом азоту найскладніший за структурою радикал.



2-пропанамін



N-метилетиламін

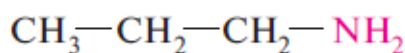


N-метил-N-етил-1-пропанамін

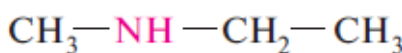
Назви первинних ароматичних амінів, а також змішаних амінів зазвичай утворюють на основі назви родоначального представника – аніліну.

Похідні толуолу, що містять аміногрупу в бензольному ядрі, називають толуїдинами (*o*-, *m*-, *p*-толуїдин).

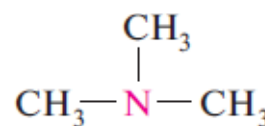
Ізомерія амінів обумовлена різною структурою вуглеводневих радикалів, різним становищем аміногрупи та метамерією. Сутність метамерії полягає в тому, що аміни з однією і тією ж брутто-формулою можуть бути первинними, вторинними та третинними. Так, метамерами є:



Пропіламін



Метилетиламін



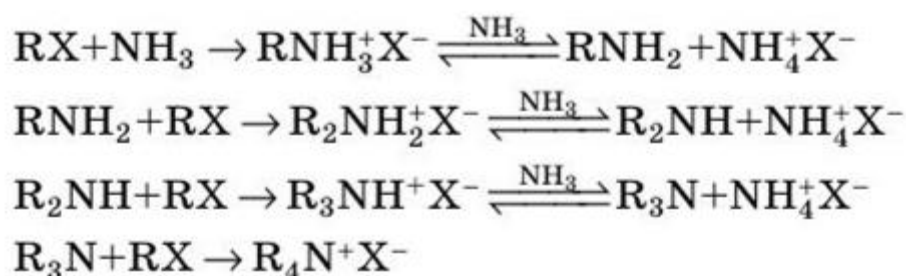
Триметиламін

Алкіламіни

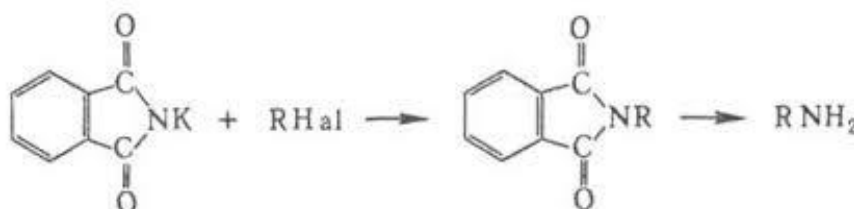
Алкіламін називають продукти заміщення одного, двох або трьох атомів водню в аміаку алкільними групами.

Способи отримання

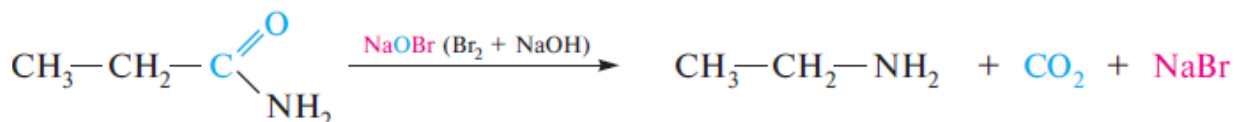
1. *Взаємодія галогеналканів із аміаком (реакція Гофмана).* При нагріванні спиртового розчину аміаку з галогеналканами утворюється суміш первинного, вторинного та третинного аміну, а також сіль четвертинної амонієвої основи:



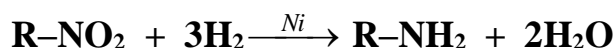
2. *Синтез Габріеля.* Дозволяє отримувати первинні алкіламіни шляхом взаємодії фталіміду калію і галогеналканів з подальшим гідролізом N-алкілфталіміду, що утворюється.:

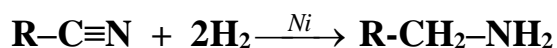


3. *Перегрупування Гофмана* – розщеплення амідів карбонових кислот гіпобромітом натрію. При цьому утворюються первинні аміни, що містять один атом вуглецю менше, ніж вихідний амід:



4. *Відновлення нітроалканів та нітрилів:*



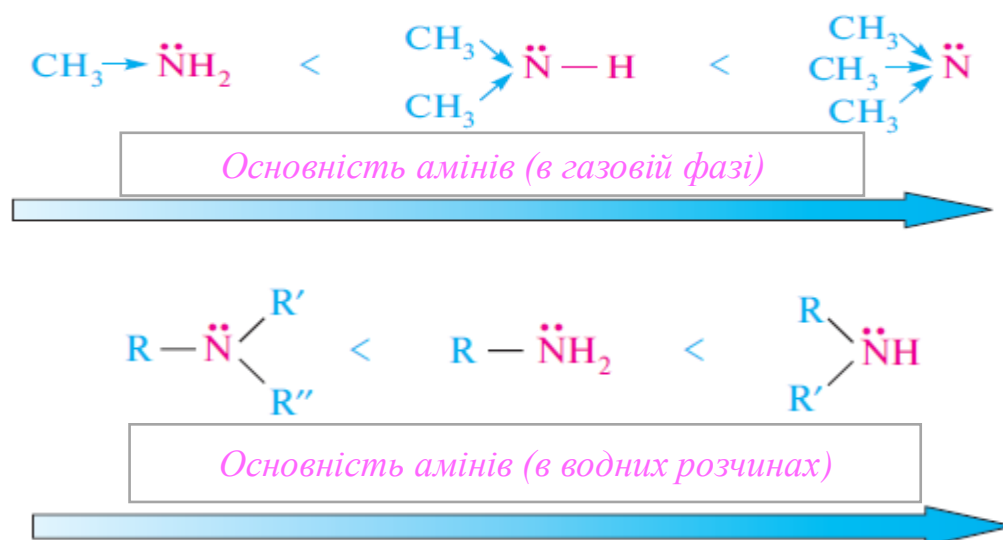


Фізичні властивості

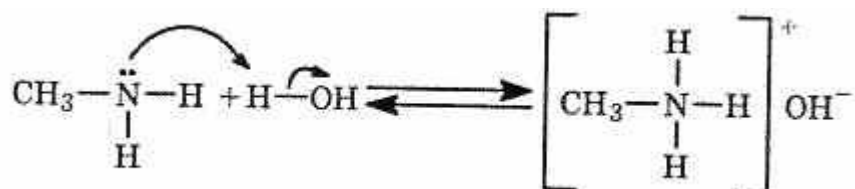
За звичайних умов метил-, диметил- та триметиламін є газами, алкіламіни з $\text{C}_4 - \text{C}_{15}$ – рідини, вищі аміни – тверді речовини. Нижчі аміни добре розчиняються у воді, зі збільшенням M розчинність знижується. Газоподібні аміни мають запах аміаку, рідкі – мають різкий неприємний запах, тверді запахи не мають. Первинні та вторинні аміни асоційовані за рахунок Н-зв'язків $\text{NH}\cdots\text{N}$.

Хімічні властивості

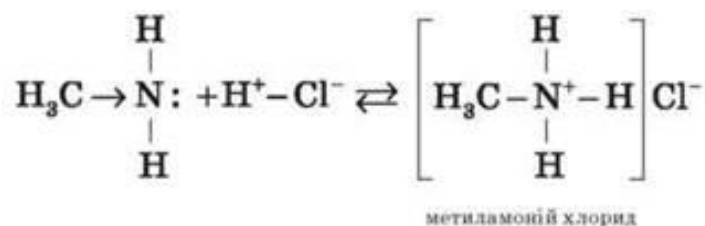
Аміни є органічними основами.



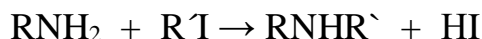
1. Водні розчини алкіламінів мають лужне середовище:



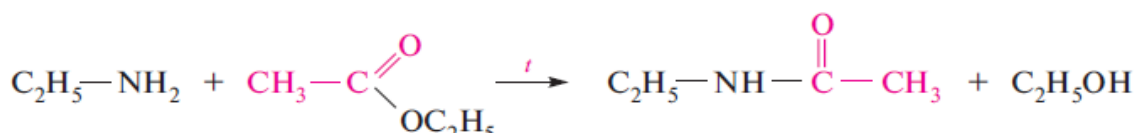
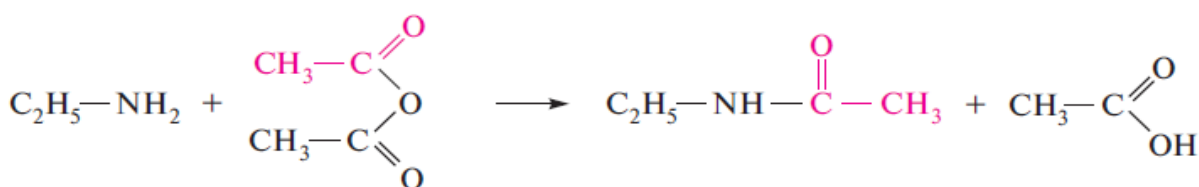
2. З кислотами алкіламіну утворюють солі алкіламонію:



3. Реакція алкілювання, (взаємодія з галогенами), дозволяє отримувати з первинних-вторинні-третинні-четвертинні аміни:

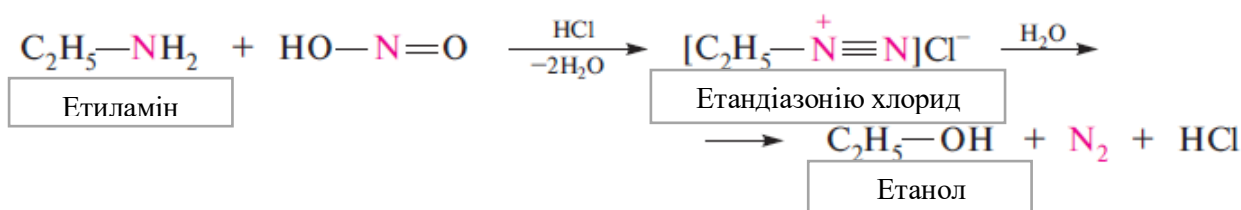


4. Ацилювання введення в молекулу ацильної групи утворюючи амід, третинні реакції ацилювання не вступають:



5. Взаємодія з азотистою кислотою (отримують безпосередньо в процесі реакції взаємодією NaNO_2 або KNO_2 з сильною мінеральною кислотою). Є якісною на первинні, вторинні та третинні аміни.

Продуктами реакції первинних алкіламінів з HNO_2 є спирти та вільний азот:

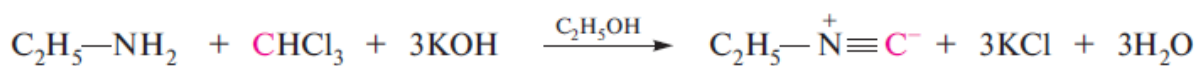


Вторинні алкіламіни у реакції з HNO_2 утворюють N-нітrosoаміни – жовті або оранжеві маслянисті рідини:



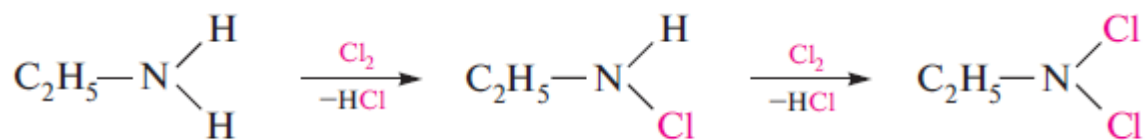
Третичні аміни за звичайних умов з азотистою кислотою не реагують.

6. Ізонітрильна реакція (карбіламінна) – характерна тільки для первинних амінів. При нагріванні первинних алкіламінів з хлороформом у присутності лугів у спиртовому середовищі утворюються ізонітрили (ізоціаніди), що мають дуже сильний неприємний запах:

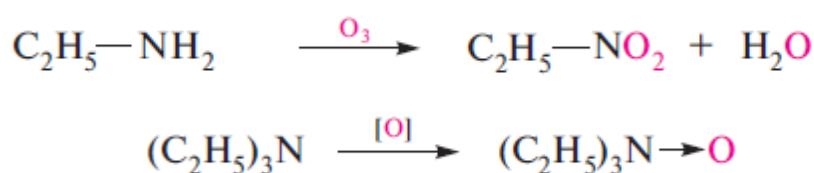


На цій властивості засновано використання ізонітрильної реакції для якісного виявлення первинних амінів.

7. *N*-галогенування, (для первинних та вторинних).



8. *Окислення*: первинні аміни окислюються до нітросполук, третинні до *N*-оксидів.

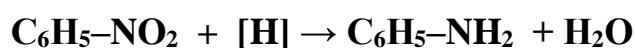


Аріламіни

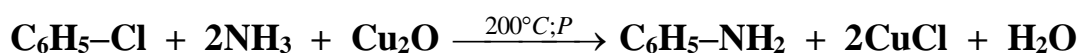
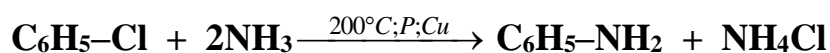
Арилами́нами називають похідні аміаку, в молекулі якого один, два або три атоми водню заміщені залишками ароматичних вуглеводнів.

Способи отримання

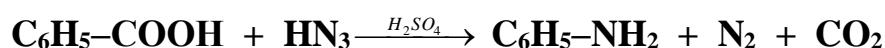
1. *Відновлення нітроаренів* (реакція Зініна):



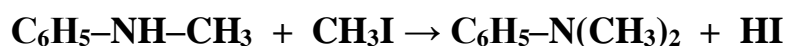
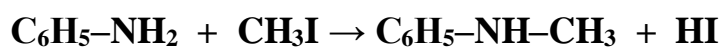
2. *Взаємодія галогенаренів з аміаком та амінами* (жорсткі умови – високі тиск і температура, каталіз міддю та її солями):



3. *Реакція Шмідта*:



4. Алкілювання первинних ариламінів (метод дозволяє отримувати змішані N-алкіл- і N,N-діалкіларіламіни; як алкілюючі агенти зазвичай використовують галогеналкани або спирти в присутності кислот:

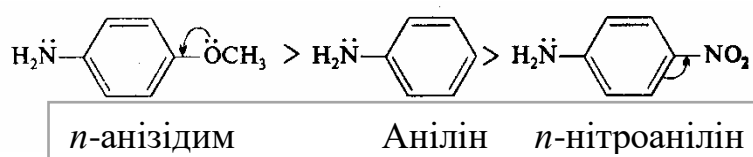


Фізичні властивості

За звичайних умов ариламіни – безбарвні висококиплячі рідини або кристалічні речовини зі слабким неприємним запахом; малорозчинні у воді, сильно токсичні, окислюються киснем повітря (внаслідок чого при зберіганні набувають жовтуватого забарвлення).

Хімічні властивості

Основність ариламінів помітно нижче за основність алкіламінів. На основність ариламінів істотно впливають заступники в бензольному кільці: електродонорні заступники збільшують основність, а електроноакцепторні – зменшують її. Наприклад, анілін є сильнішим основою, ніж *p*-нітроанілін, але менш сильним, ніж *p*-анізидин:

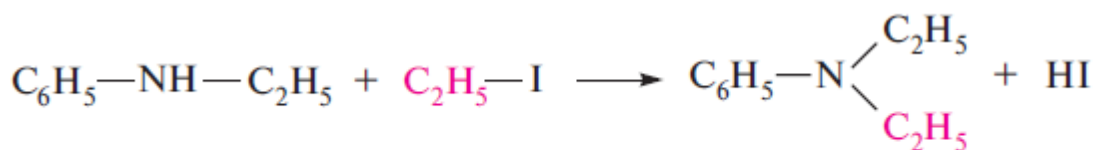


Основність ариламінів сильно знижується серед $\text{ArNH}_2 > \text{Ar}_2\text{NH} > \text{Ar}_3\text{N}$. Наприклад, трифеніламін практично не має основних властивостей.

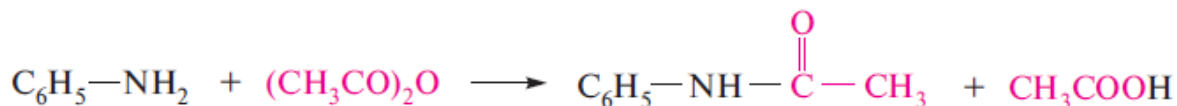
Для ариламінів характерні реакції за участю атома азоту та атомів вуглецю ароматичного циклу.

1. Реакції за участю атома азоту.

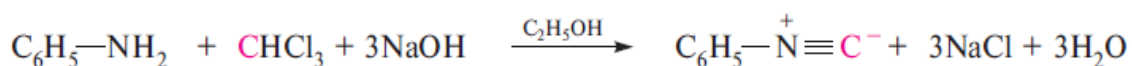
Реакції алкілювання:



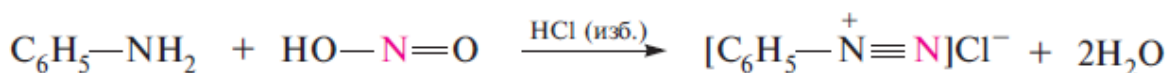
Реакції ацилювання:



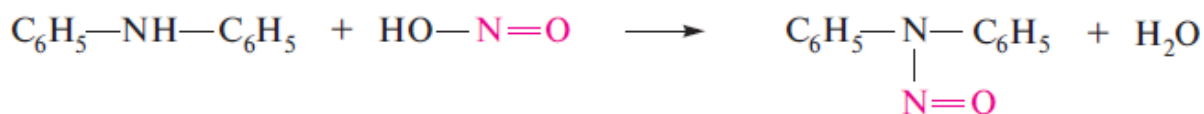
Утворення ізоціанідів. Аналогічно алкіламінам первинні ароматичні аміни при нагріванні з хлороформом і лугом у спиртовому середовищі утворюють ізоціаніди – речовини з неприємним, нудотним запахом:



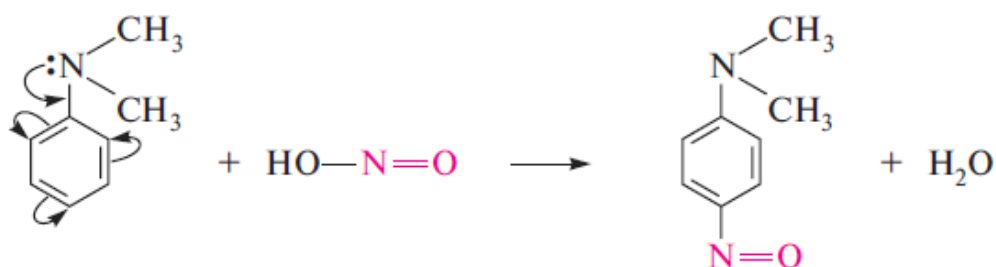
Взаємодія із азотистою кислотою. Реакцію діазотування з подальшою конденсацією солі діазонію з β-нафтолом (реакція азосполучення). При цьому утворюється азобарвник червоного кольору.



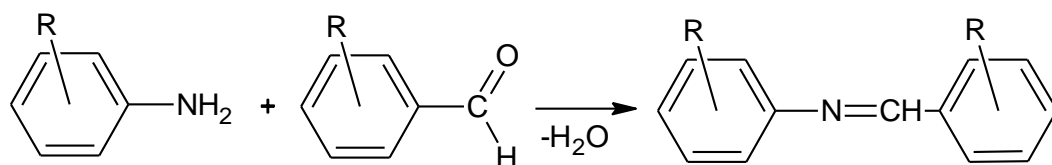
Вторинні арилами́ни та N-алкілариламіни при взаємодії з азотистою кислотою, подібно до алкіламінів, утворюють N-нітрузоаміни:



Третичні N,N-діалкіларілами́ни при дії азотистої кислоти піддаються нітрузуванню в *para*-положення бензольного кільця, а якщо воно зайняте - в *ortho*-положення:



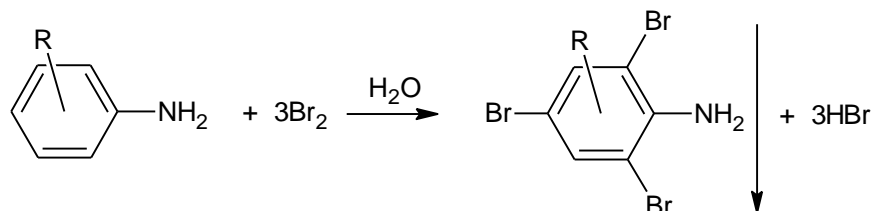
Взаємодія з ароматичними альдегідами (утворюються азометини – основи Шиффа):



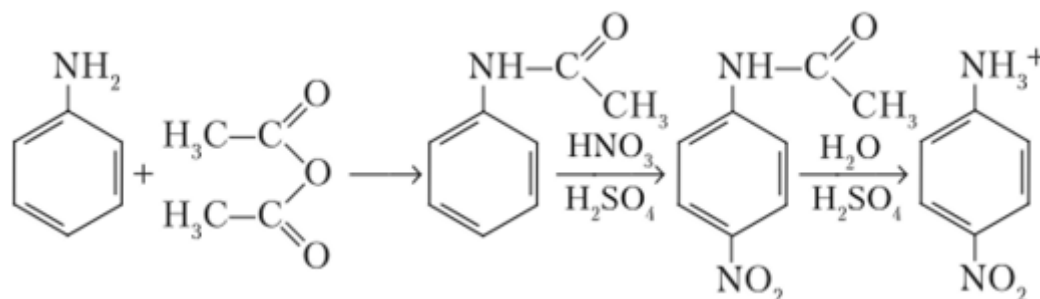
2. Реакції за участю атомів вуглецю циклу.

Для ариламінів характерні реакції електрофільного заміщення по ароматичному циклу, в яких аміногрупа як орієтант I роду направляє заступники в орто-і пара-положення.

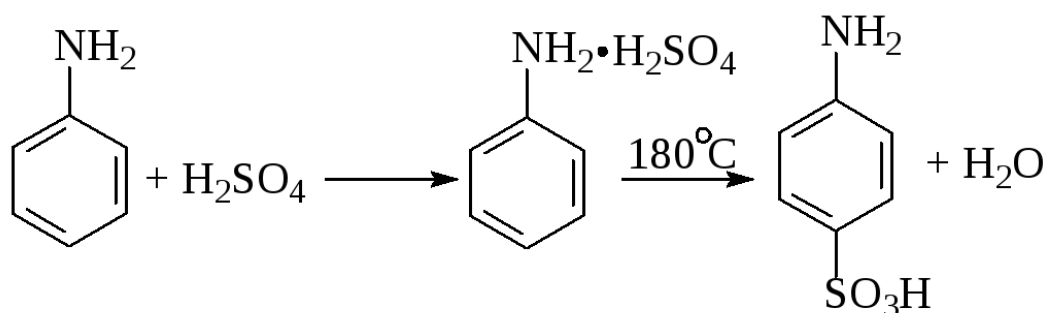
Галогенування:



Нітрування. Ариламіни легко окислюються концентрованою азотною кислотою; для захисту аміногрупи від окиснення ариламіни попередньо ацилюють. Ацетиламіногрупа орієнтує процес нітрування в орто-і пара-положення. Після нітрування N-ацильні похідні гідролізують у кислому або лужному середовищі з отриманням орто- та пара-нітроанілінів $o\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_2\text{NH}_2$ и $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_2\text{NH}_2$:



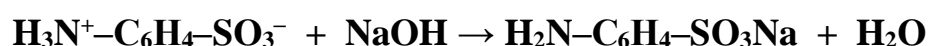
Сульфування:



Наявність у молекулі сульфанілової кислоти кислотного (група $-\text{SO}_3\text{H}$) та основного (група $-\text{NH}_2$) центрів зумовлює її існування у вигляді внутрішньої солі (біполярного іона):



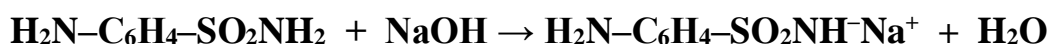
Сульфанілова кислота – досить сильна кислота, що легко реагує з основами з утворенням солей:



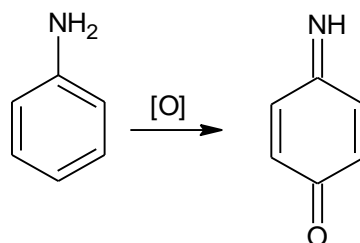
Через біполярну структуру сульфанілова кислота не утворює солей з мінеральними кислотами, тобто. незважаючи на наявність аміногрупи вона не має основних властивостей.

Сульфанілова кислота широко застосовується у виробництві барвників та лікарських засобів. Вона є структурним фрагментом великої групи лікарських препаратів – сульфаніламідів. Родоначальником сульфаніламідів є амід сульфанілової кислоти – стрептоцид: *para*- $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2$.

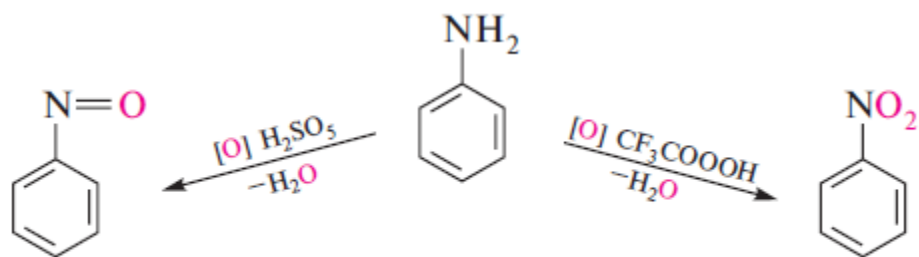
На відміну від сульфанілової кислоти, її амід є амфотерною сполукою, здатною утворювати солі як з мінеральними кислотами, так і з лугами:



Окислення, анілін на повітрі буріє (утворюється *n*-хінонімін):



Залежно від природи окислювача утворюються різні продукти.



Ситуаційні задачі за темою: «Аміни»

1. Напишіть структурні формули таких сполук. Вкажіть серед наведених структур первинні, вторинні та третинні нітросполуки.

- | | |
|-----------------------|------------------------------------|
| 1) Метилетиламін | 6) N-метиланілін |
| 2) Пентанамін-2 | 7) <i>n</i> -толуїдін |
| 3) Ізобутинамін | 8) 2,4-диметиланілін |
| 4) Циклогексиламін | 9) N,N-диметил- <i>n</i> -толуїдін |
| 5) N-етилпропанамін-2 | 10) Бензиламін |

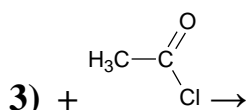
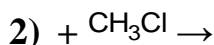
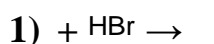
2. Отримайте амін з наступних сполук:

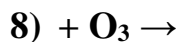
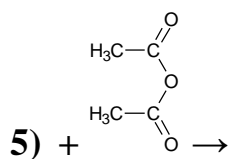
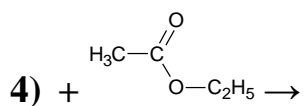
- | | |
|-----------------|-------------------------------|
| 1) Нітропропана | 4) Нітрил-пропіонової кислоти |
| 2) Пропанола-1 | 5) Амід а бутанової кислоти |
| 3) 1-брометана | |

3. Напишіть схеми отримання таких з'єднань. Вкажіть умови реакцій.

- 1) З метанола → N-метил-метиламін
- 2) З фталеміда → пропанамін-1
- 3) З толуола → бензиламін
- 4) З бензола → N,N-диметиланілін
- 5) З бензола → *n*-нітроанілін
- 6) З бензола → *o*-нітроанілін

4. Напишіть схеми реакцій метиламіну та метилетиламіну з наступними сполуками:





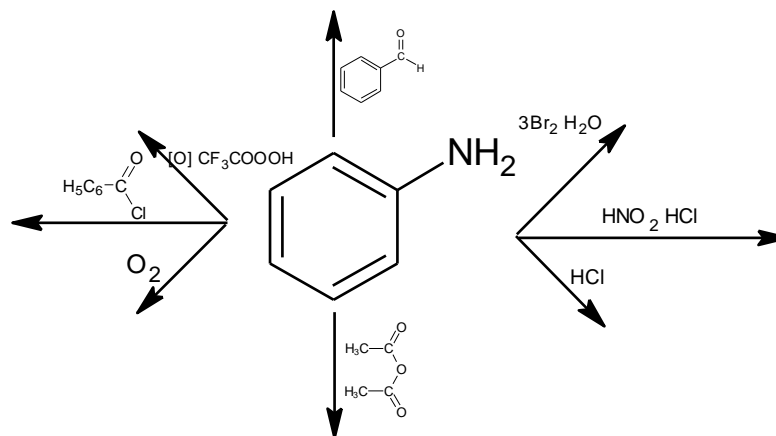
5. Отримайте відповідні аміни з наступних сполук:

1) з нітробензола

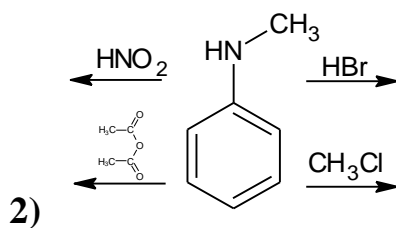
2) з хлорбензола

3) з бензаміда

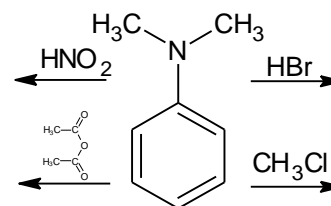
6. Напишіть та назвіть продукти реакцій:



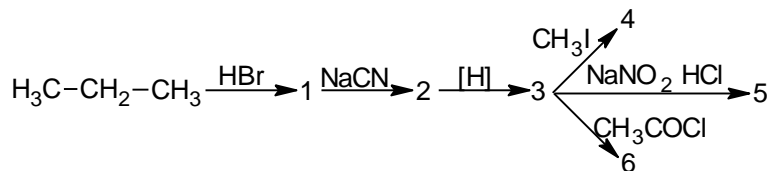
1)



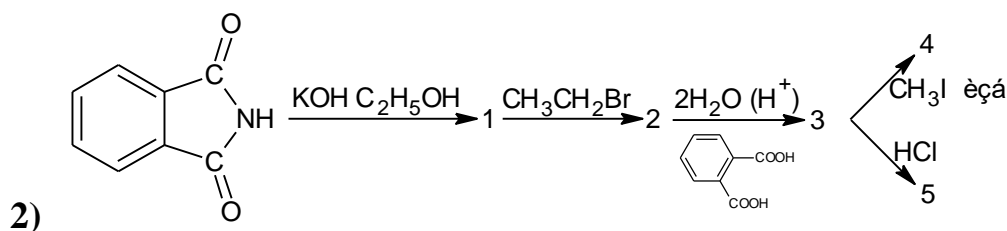
3)



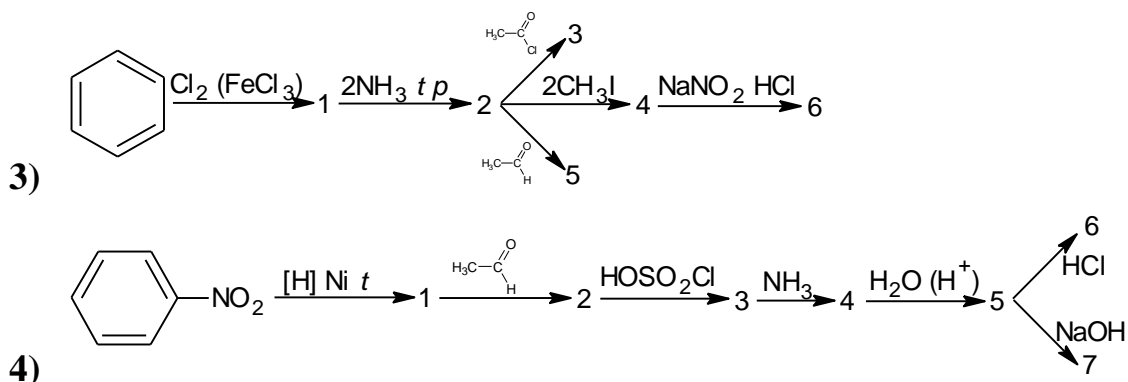
7. Здійсніть ланцюжок перетворень.



1)



2)



13. Азо- та діазосполуки

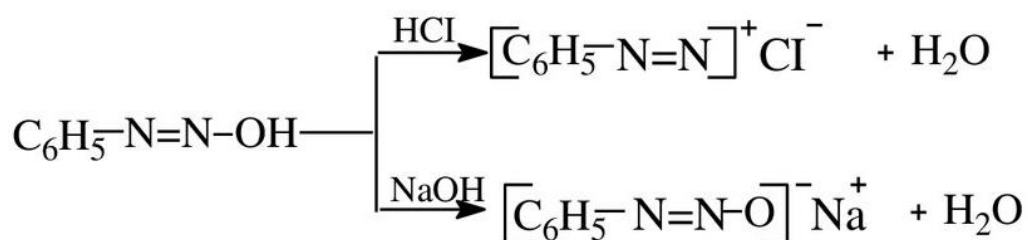
Діазосполуки

Діазосполуками називають органічні речовини, що містять у своїй структурі угруповання з двох атомів азоту, пов'язане з вуглеводневим радикалом та залишком мінеральної кислоти.

За природою вуглеводневого радикалу розрізняють аліфатичні та ароматичні діазосполуки.

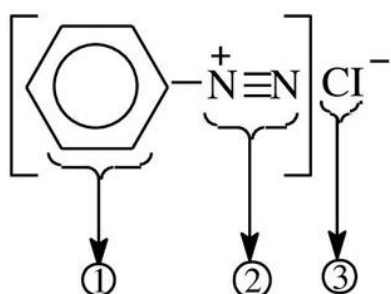
Ароматичні діазосполуки мають загальну формулу ArN_2X , де Ar – ароматичний радикал, X – кислотний залишок. Якщо X – залишок сильної мінеральної кислоти (Cl^- , Br^- , HSO_4^- , NO_3^-), діазосполуки мають іонну будову та називаються солями діазонію ($Ar-N^+ \equiv NX^-$), а якщо X – залишок слабкої мінеральної кислоти (CN^- , HSO_3^- , OH^- , SH^-), то вони мають ковалентну будову $Ar-N=N-X$. Діазосполуки загальної формули $Ar-N=N-O^-M^+$, де M – метал, називають діазотатами.

Залежно від рН середовища ці форми здатні взаємоперетворюватись. У кислому середовищі діазосполуки існують у вигляді солей діазонію, у лужній – у вигляді діазотатів, у близькій до нейтральної – у вигляді ізомерних діазогідратів.

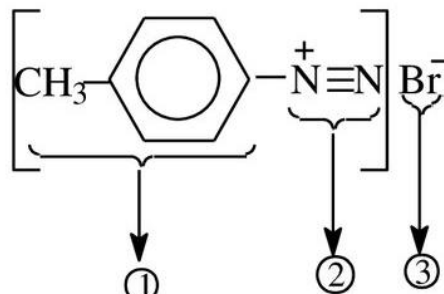


Номенклатура

За номенклатурою ІЮПАК назви ароматичних діазосполук утворюються шляхом додавання до назви вуглеводню суфікса **-діазо**, а назви **солей діазонію** - додаванням закінчення **-діазоній** з наступним зазначенням **аніону**:



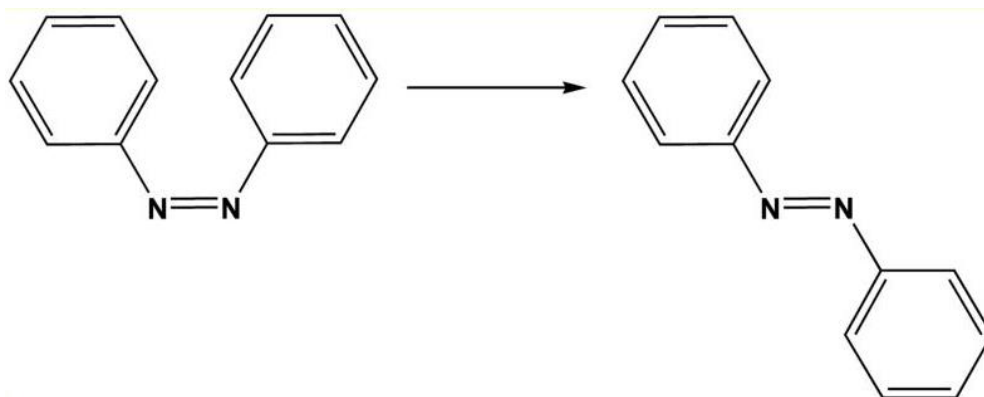
Фенілдіазонійхлорид



p-Толілдіазонійбромід

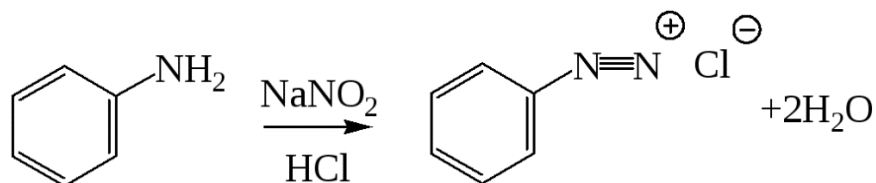
Ізомерія

Оскільки ковалентно побудовані діазосполуки у своєму складі містять подвійний зв'язок, то для них характерна геометрична ізомерія, або так звана *син-* (*цис-*) та *анти-* (*транс-*) ізомерія, наприклад:

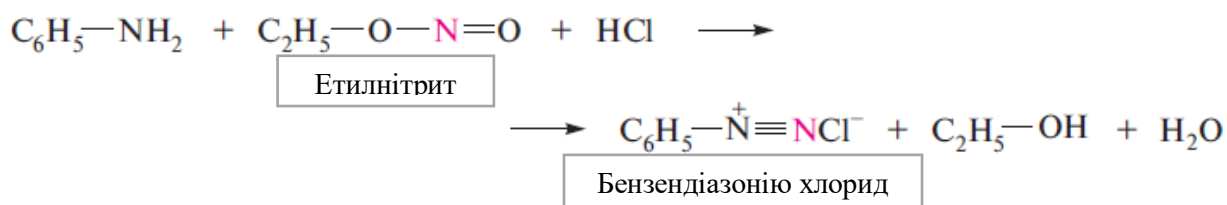


Способи отримання

1. Реакція діазоторування (П. Грісс, 1858):



2. Взаємодія первинних ароматичних амінів з алкілнітрилами:

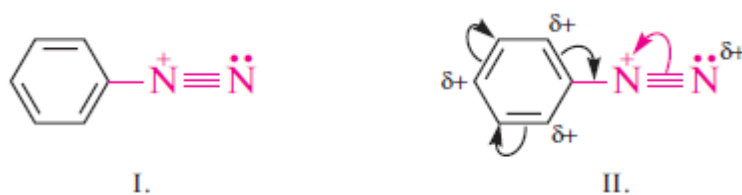


Фізичні властивості

Солі діазонію – безбарвні кристалічні речовини, легко розчинні у воді, нестабільні, при нагріванні та механічному впливі розкладаються з вибухом. У реакціях зазвичай використовують їх свіжоотримані водні розчини.

Хімічні властивості

Солі діазонію є дуже реакційноздатними сполуками. Їхня активність у хімічних перетвореннях пов'язана з наявністю діазокатіону. Атоми азоту в діазокатіоні перебувають у стані sp-гібридизації. Один з них має не поділену електронну пару, а другий містить позитивний заряд, який розподіляється в основному між двома атомами азоту та частково за π-електронною системою бензольного кільця. За рахунок діалізації кожен атом азоту набуває часткового позитивного заряду, що можна представити у вигляді резонансних структур:

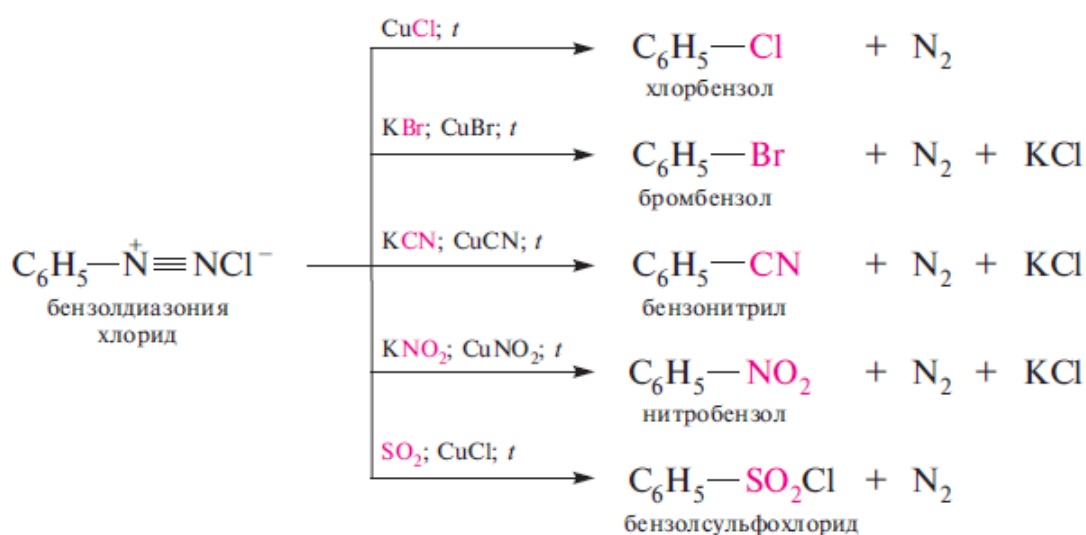


Всі реакції солей діазонію можна розділити на дві групи: з виділенням та без виділення азоту.

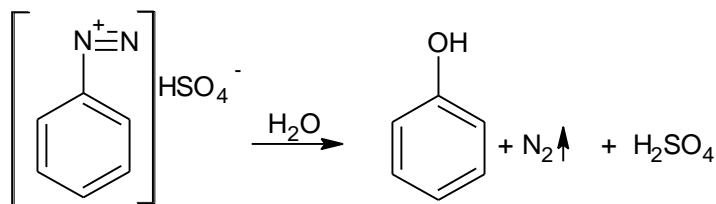
1. Реакції із виділенням азоту:

Ці реакції супроводжуються розривом зв'язку C–N та заміщенням діазогрупи на інші атомні групи.

Реакція Зандмейєра (каталізується солями міді(I), діазогрупа заміщається на атоми хлору, бром, нітро-, ціано-, хлорсульфонільну та інші групи):

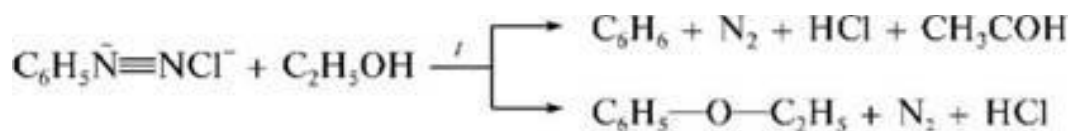


Заміщення діазогрупи на гідроксильну групу (приводить до фенолів):

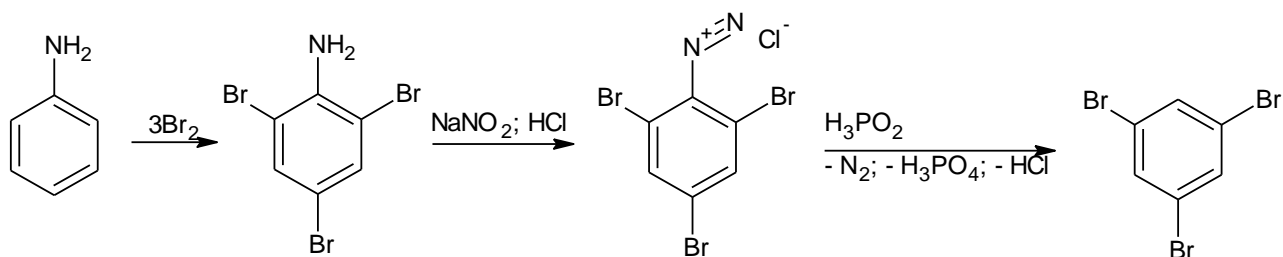


Заміщення діазогрупи на атом водню (у присутності агентів, що відновлюють).

При використанні як відновник спиртів поряд з відновленням відбувається побічний процес з утворенням простих ефірів:

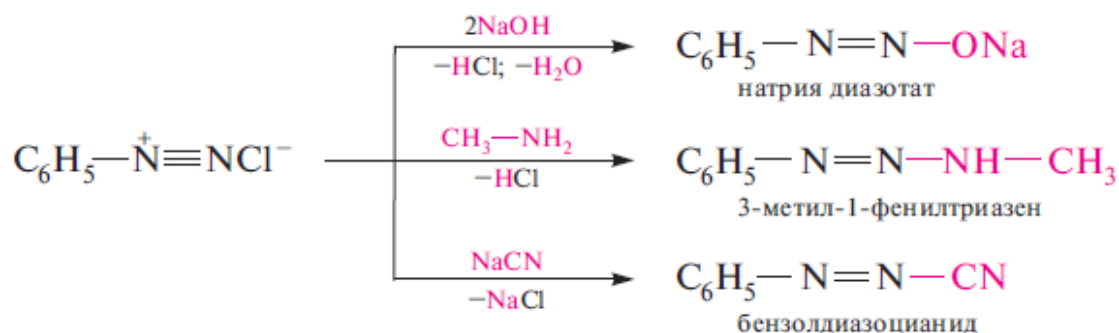


Реакція заміщення діазогрупи на атом водню застосовується для синтезу похідних бензолу, які в інший спосіб отримати не вдається. Наприклад:

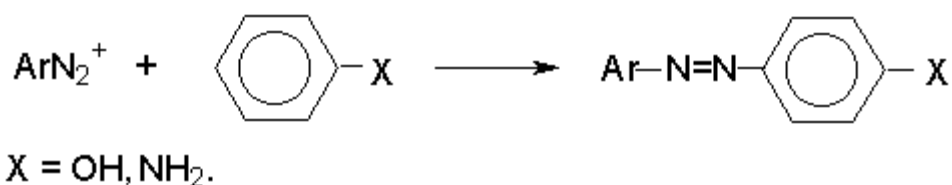


2. Реакції без виділення азоту:

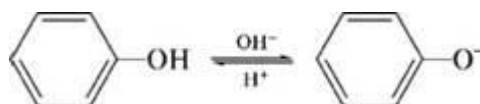
Утворення діазопохідних. Будучи електрофільними реагентами, солі діазонію вступають у реакції з нуклеофільними реагентами, утворюючи діазопохідні, наприклад:



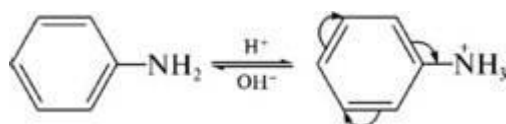
Реакція азосполучення. Солі арилдіазонію вступають у взаємодію з фенолами та ароматичними амінами, утворюючи азосполуки загальної формули $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$. Ці реакції називаються реакціями азопоєднання та протікають за механізмом електрофільного заміщення S_E :



Азосполучення з фенолами проводять у слаболужному середовищі, де вони перетворюються на більш реакційноздатні феноляти:

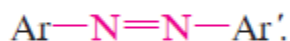


З ароматичними амінами реакцію проводять у слабокислому середовищі (рН 5 - 7). У сильнокислому середовищі реакція не йде, оскільки в цьому випадку аміногрупа перетворюється на амонійну, яка дезактивує бензольне ядро в реакціях S_E :



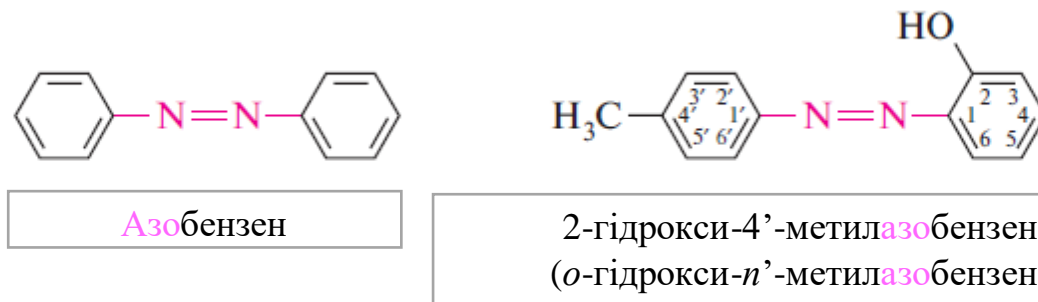
Азосполуки

Азосполуками називають органічні речовини, що містять у своєму складі угруповання $-\text{N}=\text{N}-$ (азогрупу), пов'язане з двома вуглеводневими радикалами.

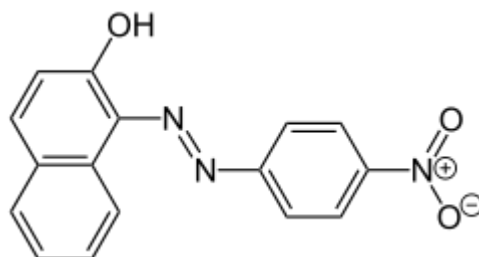


Залежно від природи вуглеводневого радикалу розрізняють аліфатичні та ароматичні азосполуки. Останні мають найважливіше значення.

Назви азосполук з однаковими радикалами складають з префіксу **азо-** та назви вуглеводню. Положення заступників позначається цифрами чи локантами *орто-*, *мета-*, *пара-*.

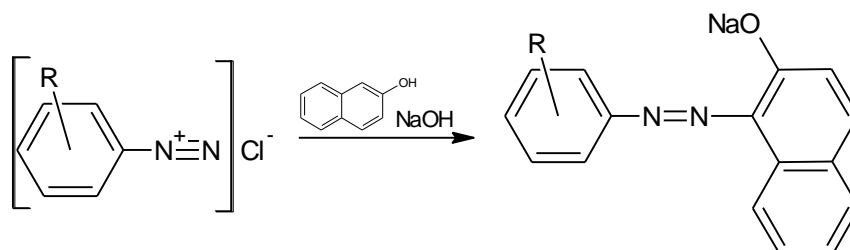


У разі різних радикалів азосполуки розглядають як похідні складнішого за структурою вуглеводню, який містить як заступника ареназогрупу $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-$:

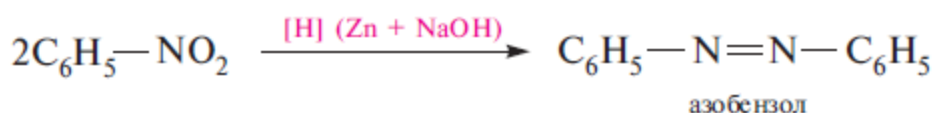


Способи отримання

1. *Реакція азосполучення* (найважливіший спосіб отримання азосполук, що широко використовується в промисловості).



2. *Відновлення нітроаренів у лужному середовищі:*



- 7) 3-гідрокси-4-метилазобензол
- 8) Азоксибензол
- 9) Діазаамінобензол (тріазен)
- 10) 1-(3-нітробензолазо)нафтол-2

2. Як впливає рН розчину на будову діазосполуки? На прикладі *n*-толїлдіазонію бромїду покажіть, як змінюється будова діазосоединення при переході від кислого до лужного середовища. Назвіть форми діазосполуків у кислому, нейтральному та лужному середовищі.

3. На прикладі *m*-метоксибензолдіазонію хлориду покажіть, як можна здійснити заміну діазогрупи на наступні групи. Напишіть рівняння реакцій та назвіть продукти.

- | | | |
|------------------------|---------|----------------------|
| 1) -H; | 4) -Cl; | 7) -CN; |
| 2) -OH; | 5) -Br; | 8) NO ₂ . |
| 3) -OCH ₃ ; | 6) -I; | |

4. Напишіть схеми отримання наступних сполук.

- 1) З *n*-нітроаніліна → *n*-нітрохлорбензол
- 2) З *n*-нітроаніліна → *n*-фторанілін
- 3) З *n*-нітроаніліна → *n*-нітрофенол
- 4) З *n*-нітроаніліна → *n*-нітробензойну кислоту
- 5) З *n*-нітроаніліна → *n*-метоксифенол

5. Напишіть схеми отримання таких сполук.

- 1) З *o*-нітротолуола → *o*-крезол
- 2) *m*-нітроаніліна → *m*-нітроанізол
- 3) *o*-толуїдіна → *o*-хлорбензойну кислоту
- 4) *n*-нітрохлорбензола → *m*-йодхлорбензол
- 5) *n*-толуїдіна → бензол-1,4-дикарбонову кислоту

6. Назвіть сполуки, що утворюються під час відновлення:

- 1) Фенїлдіазонію хлорид (SnCl₂ + HCl)
- 2) *n*-толїлдіазонію гїдросульфат (Na₂SO₃ + H₂O)

3) *m*-бромфенілдіазонію хлорид ($Zn + CH_3COOH$)

7. Виходячи з відповідних солей арендіазонію, наведіть схеми синтезу наступних діазопохідних:

- 1) Натрію 3-метилдіазотат
- 2) 4-нітробензолдіазогідротат
- 3) 4-хлорфенілдіазоцианід

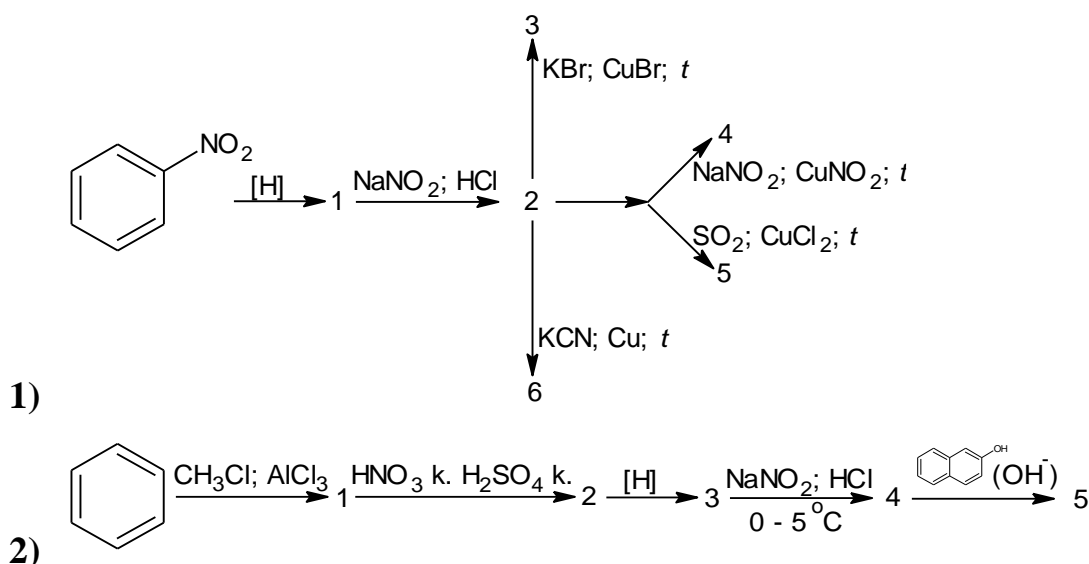
8. Поясніть, чому азосполучення з фенолами слід проводити у слаболужному, а з амінами – у слабокислому середовищі. Напишіть схеми азосполучення *p*-толїлдіазонію хлориду з фенолом та *N*-метиланіліном. Назвіть продукти.

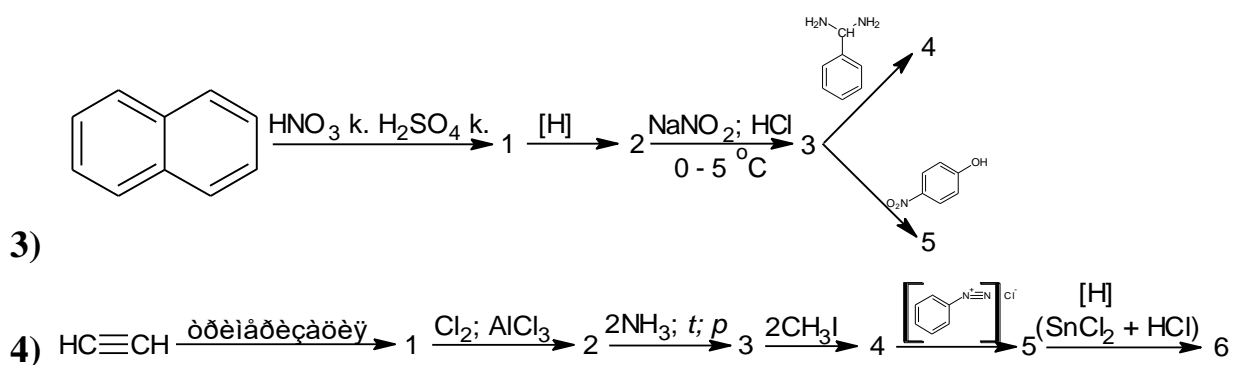
9. Напишіть схеми одержання азобарвників, виходячи з таких сполук.

Позначте хромофорні та ауксохромні групи.

- 1) *p*-толуїдін та фенол
- 2) Саліцилова (*o*-гідроксибензойна кислота) кислота та анілін
- 3) *N*, *N*-диметиланілін та 4-нітронафтіламін-1
- 4) *N*, *N*-диетиланілін та сульфанілова кислота
- 5) Антранілова (*o*-амінобензойна кислота) та *N*-метил-*N*-етиланілін

10. Здійсніть ланцюжок перетворень.





14. Моноатомні та поліатомні спирти

Залежно від типу гібридизації вуглецевого атома, безпосередньо пов'язаного з ОН-групою, гідроксильні похідні ділять на спирти (ОН-група знаходиться при С-атомі в sp^3 -гібридизації) і феноли (ОН-група розташована при sp^2 -гібридизованому С-атомі, що входить ароматичну систему). З'єднання з ОН-групою при sp^2 -гібридизованому С-атомі, що не входить в ароматичну систему, отримали назву еноли. Такі речовини, зазвичай, нестійкі. Гідроксильні похідні з ОН-групою при С-атомі в sp -гібридизації невідомі.

Залежно від числа ОН-груп у молекулі розрізняють одно-, дво-, три- та поліатомні спирти та феноли.

За розташуванням ОН-групи у вуглецевому ланцюзі спирти класифікуються на первинні (група-ОН розташована при первинному С-атомі (*н*-бутиловий спирт)), вторинні (група-ОН розташована при вторинному С-атомі (*втор*-бутиловий спирт)) і третинні (група-ОН розташована при третинному С-атомі (*трет*-бутиловий спирт)):



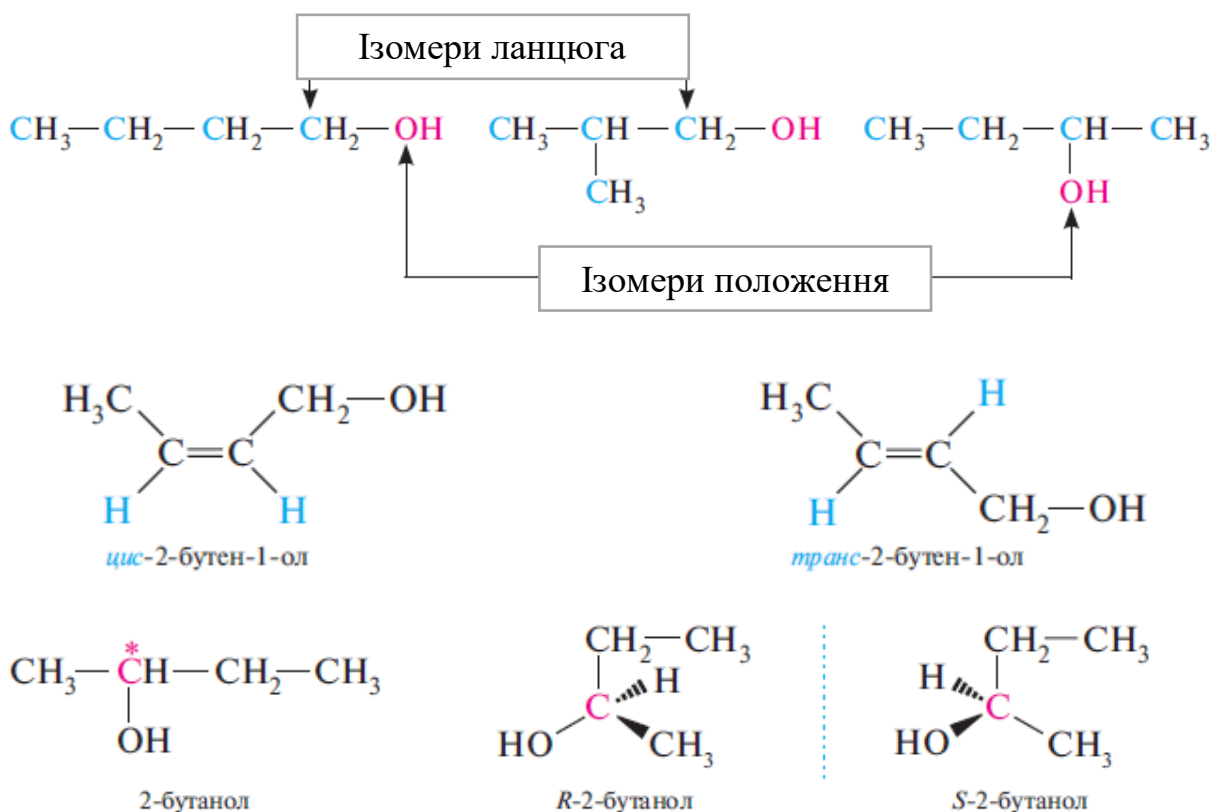
Одноатомні спирти

Одноатомними спиртами називають гідроксильні похідні вуглеводнів, що містять одну гідроксильну групу, пов'язану з атомом вуглецю в sp^3 -гібридизації.

Для назви спиртів найчастіше застосовують замісну та радикально-функціональну номенклатуру ІЮПАК. За замісною номенклатурою назву спирту утворюють з назви вуглеводню, що відповідає головному вуглеводневому ланцюгу, до якого додають суфікс-ол із зазначенням положення ОН-групи в ланцюгу вуглецевих атомів. Нумерацію головного вуглецевого ланцюга починають з того кінця, до якого ближче розташована ОН-група, наприклад: $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$ – пропанол-2, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ – 2-фенілетанол.

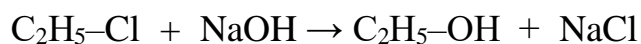
За радикально-функціональною номенклатурою назву спирту утворюють з назви вуглецевого радикалу, пов'язаного з ОН-групою, до якого додають -овий і спирт, наприклад $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ – етиловий спирт, $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$ – трет-бутиловий спирт, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$ – бензиловий спирт тощо.

Ізомерія. Для спиртів характерна структурна, геометрична та оптична ізомерія.

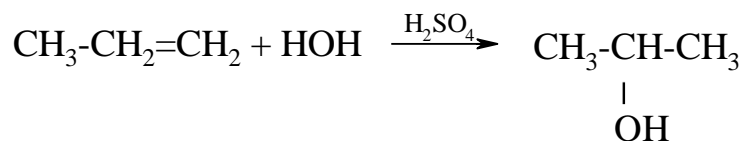


Способи отримання

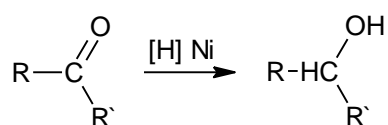
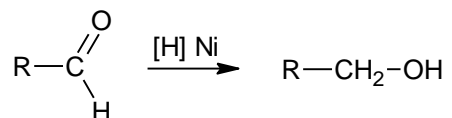
1. Гідроліз галогеноалканів:



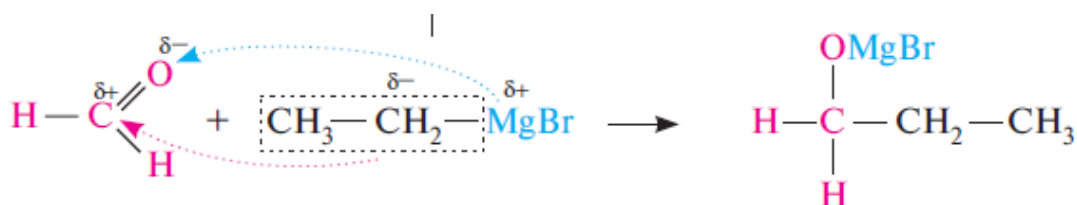
2. Гідратація алкенів:



3. Відновлення карбонільних сполук – альдегідів, кетонів, карбонових кислот та складних ефірів:



4. Взаємодія карбонільних сполук з реактивами Гриньяра:



5. Спиртове бродіння.

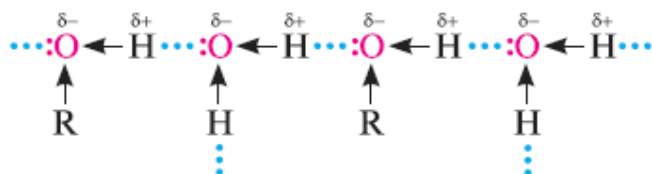


Фізичні властивості

Насичені спирти – це зазвичай безбарвні рідини або кристалічні речовини зі специфічним запахом. Нижчі члени низки мають характерний "спиртовий" запах; для бутанолів і пентанолів властивий неприємний "сивушний" запах, вищі алканоли мають приємний запах.

Спирти мають більш високі температури плавлення та кипіння, більшу розчинність у воді, ніж відповідні вуглеводні. Така різка різниця між фізичними

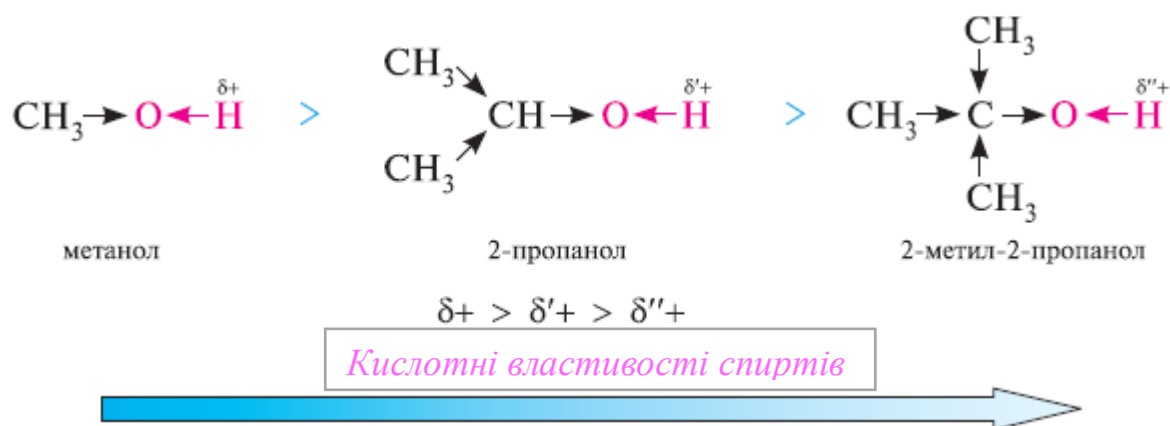
властивостями спиртів та алканів обумовлена тим, що спирти є полярними сполуками та утворюють Н-зв'язки (асоціація спиртів).



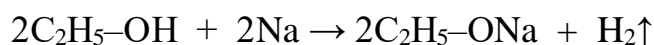
Хімічні властивості

Для спиртів характерні реакції за участю зв'язків О–Н, С–О та окислювальні реакції.

1. *Кислотно-основні характеристики.* Спирти виявляють слабкі кислотні та слабкі основні властивості, тобто. є амфотерними сполуками. Кислотні властивості спиртів обумовлені рухливістю атома водню ОН-групи (на Н-атомі – частковий позитивний заряд $O^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$); при дії сильних підстав спирти відщеплюють протон від ОН-групи, тобто. виявляють властивості ОН-кислот. Однак спирти є слабшими ОН-кислотами, ніж вода внаслідок +І-ефекту вуглеводневого радикалу при ОН-групі, що призводить до зниження полярності зв'язку О–Н. Тому при переході від первинних спиртів до вторинних та третинних кислотні властивості знижуються..



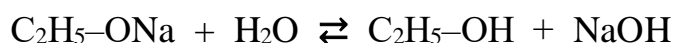
Спирти як кислоти реагують із лужними металами з утворенням алкоголятів:



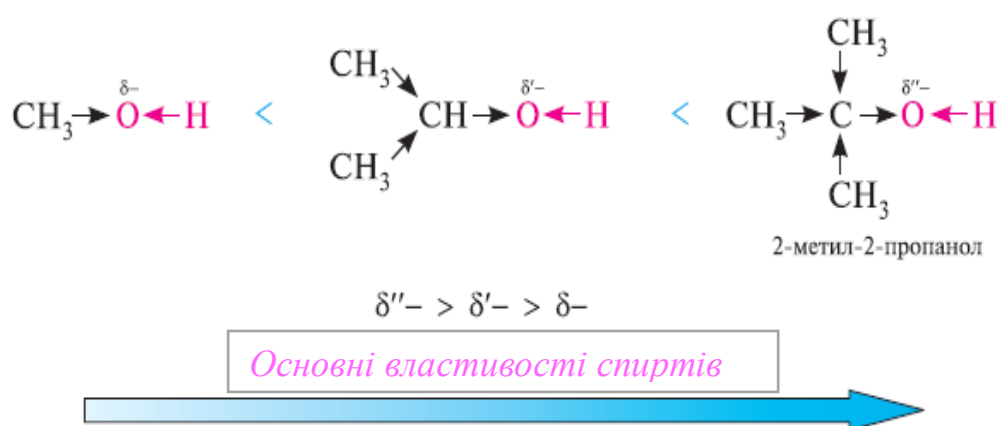
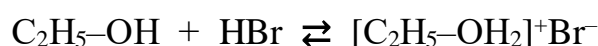
У спиртовому середовищі алкоголяти піддаються іонізації з утворенням алкоксид-аніону, що виявляє сильні нуклеофільні та основні властивості:



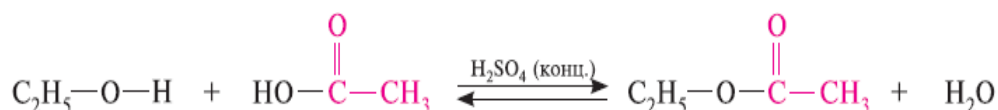
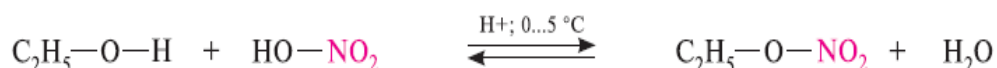
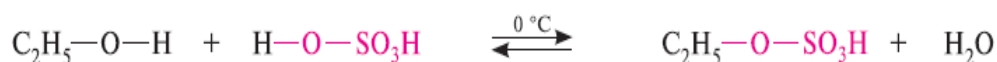
Алкоголяти легко розкладаються під дією води до вихідних спиртів, що підтверджує нижчу кислотність спиртів у порівнянні з водою:



З сильними кислотами первинні спирти як основи за рахунок НЕП атома кисню утворюють на холоді малостійкі солі алкілоксонію:

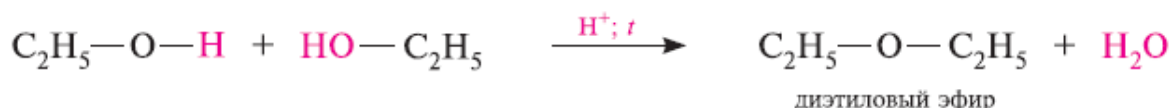
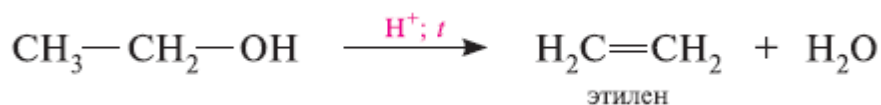


2. *Взаємодія з мінеральними та органічними кислотами.* Спирти реагують з мінеральними (сірчана, азотна, азотиста та ін.) та органічними кислотами з утворенням складних ефірів – реакція етерифікації:



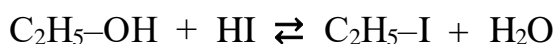
3. *Дегідратація спиртів здійснюється при нагріванні у присутності концентрованої сірчаної кислоти, безводної фосфорної кислоти або при пропусненні пар кислот над каталізатором – Al₂O₃. Залежно від природи*

спирту та умов проведення реакції дегідратація може протікати міжмолекулярно та внутрішньомолекулярно. У першому випадку утворюються прості ефіри, у другому – алкени:



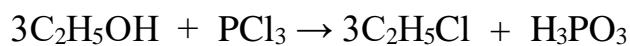
Міжмолекулярна та внутрішньомолекулярна дегідратація спиртів – конкуруючі процеси: перший домінує при нагріванні спиртів у присутності каталітичних кількостей мінеральної кислоти (спирт у надлишку) при 140 – 160 °С (механізм – **S_N1** або **S_N2**), другий – при нагріванні спиртів з надлишком мінеральної кислоти °С (механізм **E1** або **E2**). Особливо легко внутрішньомолекулярна дегідратація протікає у разі третинних спиртів.

4. *Взаємодія з галогеноводородними кислотами* (реакційна здатність по відношенню до спиртів змінюється в порядку $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$, механізм **S_N1** або **S_N2**):

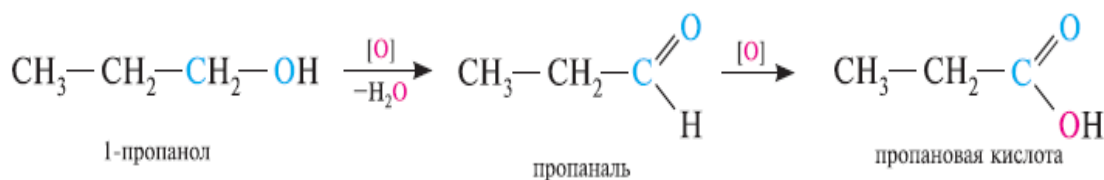


Первинні та вторинні спирти реагують з HCl лише у присутності кислоти Льюїса – ZnCl_2 .

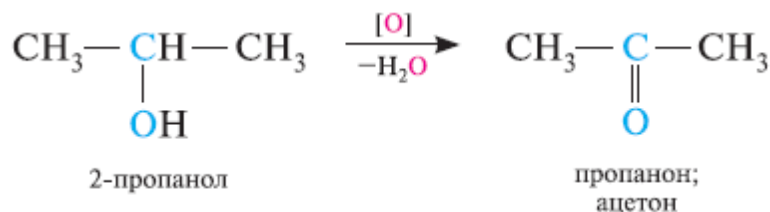
5. *Взаємодія з галогенангідрідами неорганічних кислот* (PCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 и тощо):



6. *Окислення*. Первинні спирти при окисленні спочатку утворюють альдегіди, які, своєю чергою, можуть окислюватися далі до карбонових кислот:

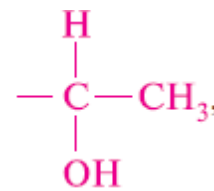


Вторинні спирти при окисненні утворюють кетони:

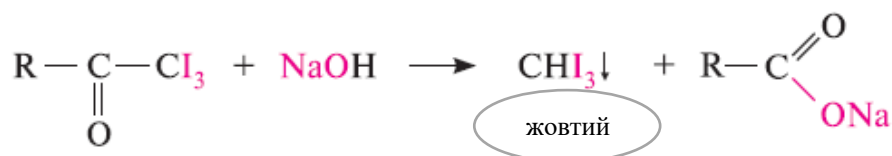
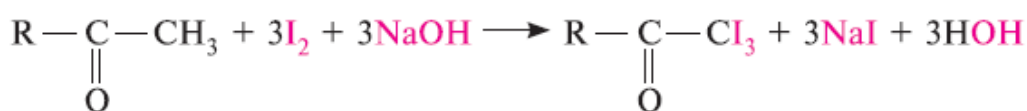
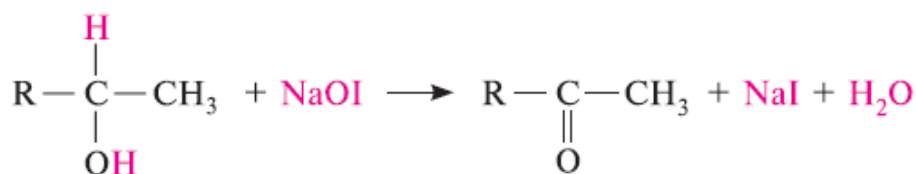


Третичні спирти стійкі до окислення, однак у жорстких умовах окислюються з розривом вуглецевого скелета та утворенням суміші кетонів та карбонових кислот.

Ідентифікація спиртів проводиться з використанням реакції утворення складних ефірів $R-C(O)OR'$, які, як правило, мають характерний приємний запах.



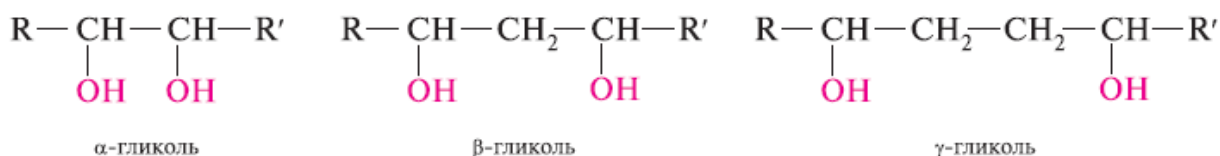
Спирти, що мають у молекулі фрагмент, дають позитивну йодоформну пробу: при обробці спирту йодом і NaOH утворюється жовтий осад йодоформу CHI_3 з різким характерним запахом.



Двух-, трех- и полиатомные спирты

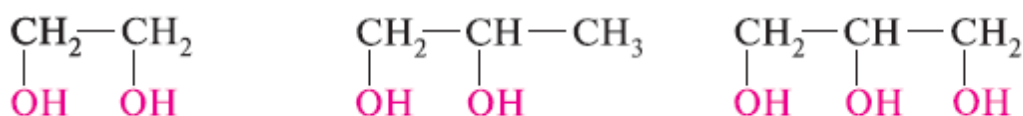
Двохатомні спирти (містять дві гідроксильні групи) називають діолами чи гліколями. Залежно від положення OH-груп у вуглецевому ланцюгу гліколі

ділять на α -гліколі (ОН-групи знаходяться у сусідніх С-атомів, тобто в положенні 1,2), β -гліколі (ОН-групи у положенні 1,3), γ -гліколі (1,4-положення) тощо:



Номенклатура. За систематичною номенклатурою ІЮПАК назви гліколів утворюють від назви відповідного вуглеводню, додаючи суфікс-діол і вказуючи положення ОН-груп у вуглецевому ланцюзі. За радикально-функціональною номенклатурою назви α -гліколів виробляють від назви відповідного двовалентного радикала, до якого додають суфікс –гліколь.

Трихатомні спирти (містять три ОН-групи) називають тріолами або гліцеридами. За замісною номенклатурою назви триатомних спиртів утворюють додаванням до назви відповідного вуглеводню суфіксу -тріол: $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$ - пропантріол-1,2,3 або гліцерин.

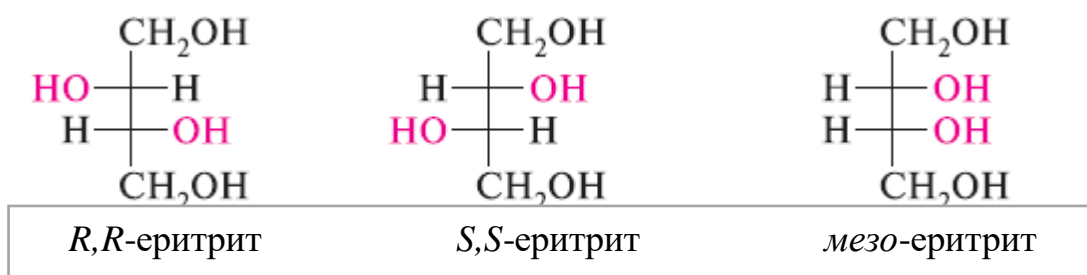


Спирти, що містять більше трьох ОН-груп, називають поліолами або багатоатомними спиртами. Чотирьохатомні спирти мають загальну назву – еритрити, п'ятиатомні – пентити, шестиатомні – гексити тощо.

Ізомерія. Структурна ізомерія двох-, трьох- та поліатомних спиртів обумовлена різною будовою вуглецевого скелета та різним розташуванням ОН-груп.

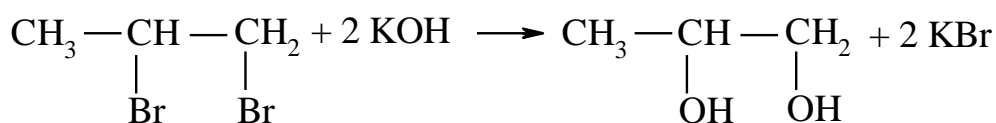


Для поліатомних спиртів характерна оптична ізомерія, обумовлена появою в їх структурі асиметричних атомів вуглецю.



Способи отримання

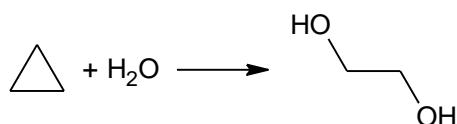
1. Гідроліз дигалогенпохідних:



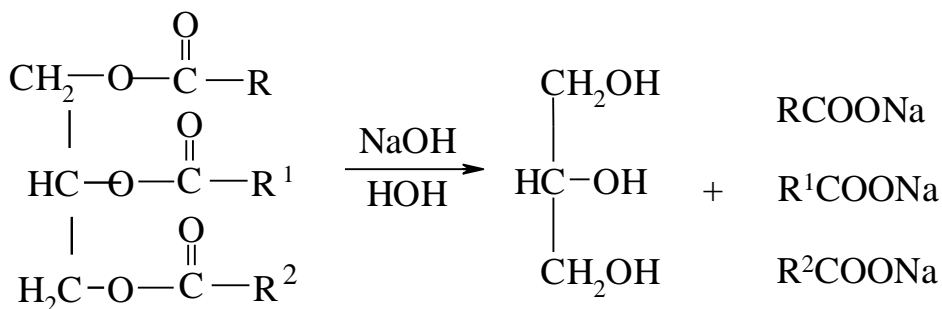
2. Гідроксилювання алкенів (реакція Вагнера):



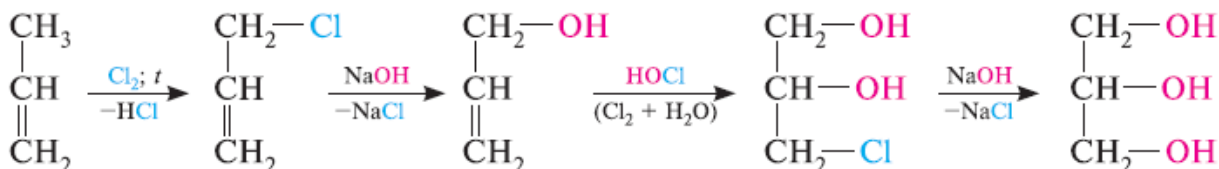
3. Гідратація оксиранів – цей спосіб використовується в промисловості для одержання етиленгліколю:



4. Найважливіший представник тріолів – гліцерин може бути отриманий шляхом кислотного або лужного гідролізу жирів:



Промисловий синтез гліцерину здійснюють з використанням пропілену:

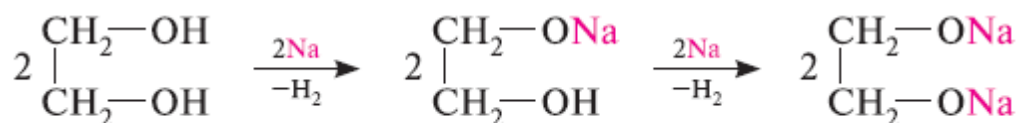


Фізичні властивості

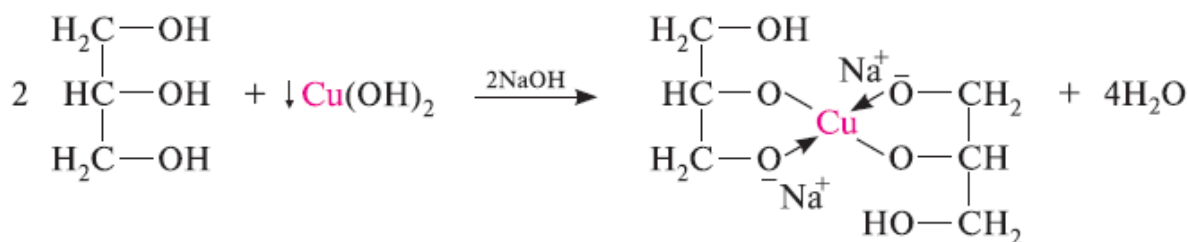
Нижчі члени гомологічного ряду діолів є в'язкі рідини, вищі - кристалічні речовини. Рідкі гліколи добре розчиняються у воді. Трихатомні спирти - в'язкі рідини або тверді речовини, що важко кристалізуються. В'язкість, розчинність у воді, температури плавлення та кипіння ОН-похідних аліфатичних вуглеводнів збільшуються у ряду: одноатомні спирти < гліколи < гліцерини. Це є наслідком посилення асоціації молекул за рахунок утворення міжмолекулярних Н-зв'язків.

Хімічні властивості

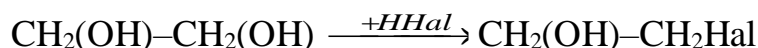
1. *Отримання алкоколятів.* Гліколи та гліцерин є сильнішими ОН-кислотами, ніж одноатомні спирти, внаслідок впливу однієї ОН-групи на інші (-I-ефект). Зі збільшенням числа ОН-груп у молекулі кислотні властивості сполуки посилюються. При взаємодії з активними металами (лужними, Al, Mg та ін.) гліколи утворюють повні та неповні гліколяти:



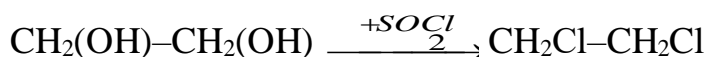
2. *Якісна реакція на альфа-гліколи,* з $\text{Cu}(\text{OH})_2$ гліколи та гліцерин утворюють комплексні сполуки синього кольору – гліколят та гліцерат міді:



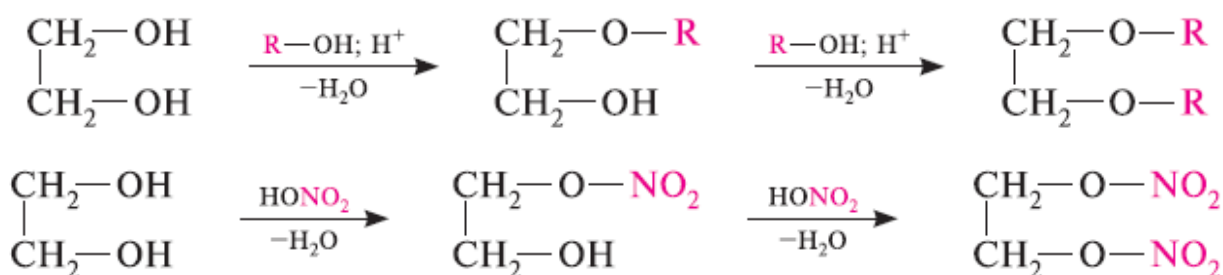
3. *Взаємодія з галогеноводородами* (утворюються хлор- або бромгідрини):



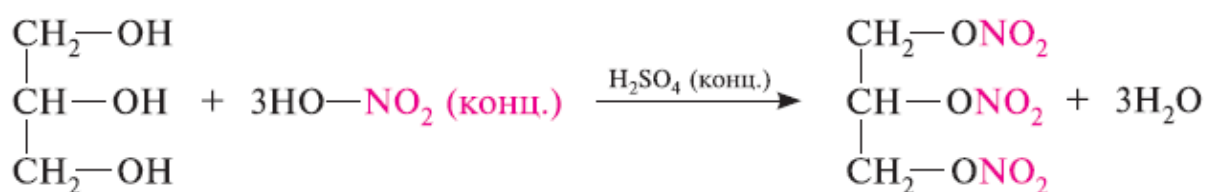
Друга ОН-група заміщається важче (краще використовувати PCl_5 або SOCl_2):



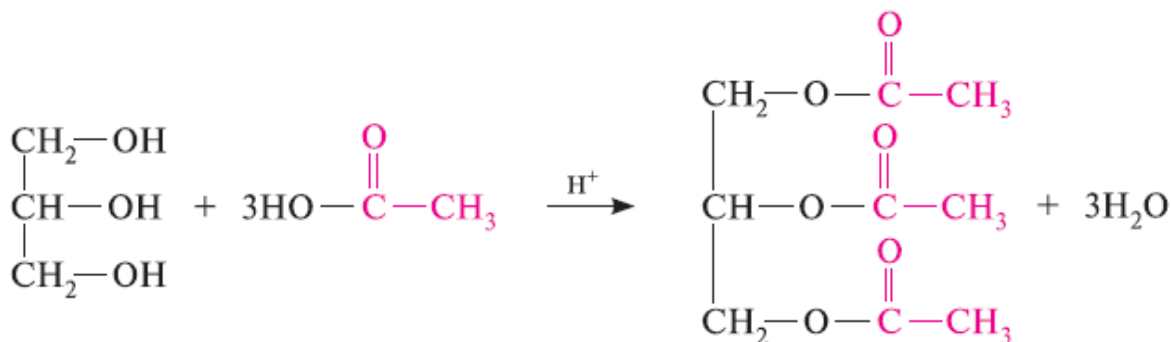
4. Утворення етерів та естерів. При взаємодії зі спиртами, мінеральними чи органічними кислотами гліколі утворюють два ряди похідних, а гліцерин – три ряди:



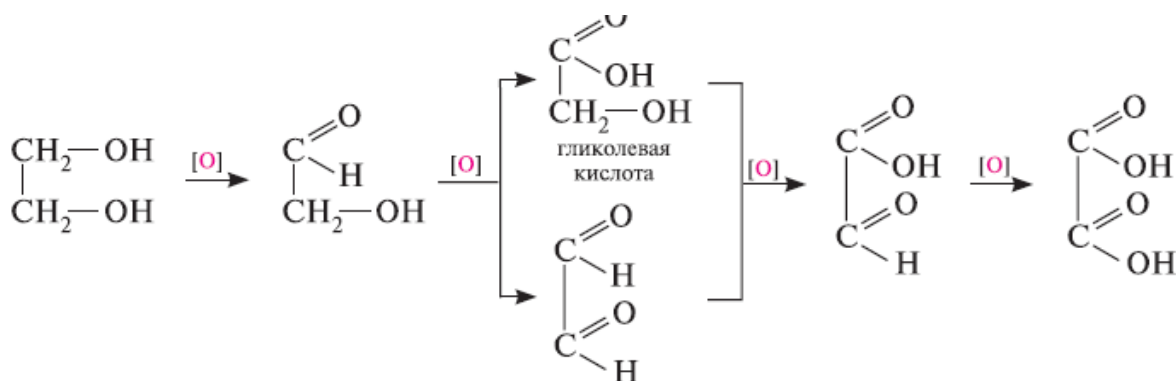
Гліцерин у жорстких умовах утворює тринітрат гліцерину (нітрогліцерин):



Аналогічно в жорстких умовах одержують і повний оцтовокислий ефір гліцерину – гліцеринтріацетат.

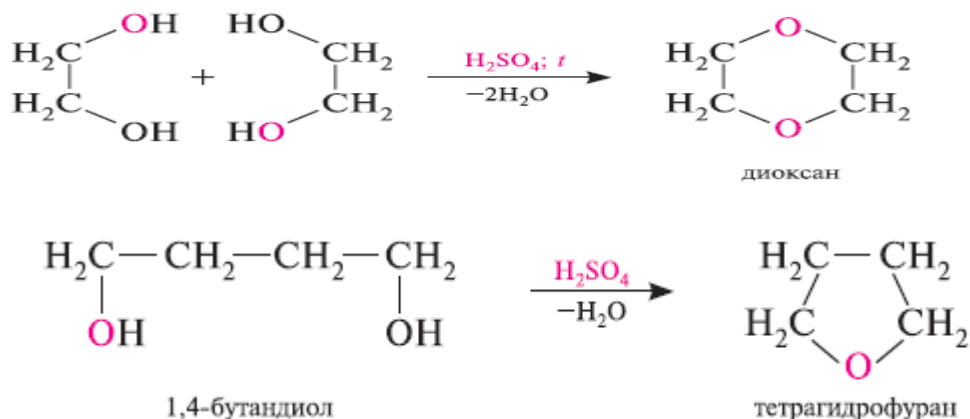


5. Окислення двох-, три- та поліатомних спиртів. При окисненні гліколів утворюється суміш продуктів окиснення:

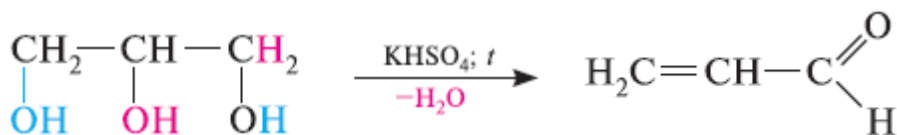


6. Дегідратація гідроксильних сполук з кількома OH-групами. При нагріванні етиленгліколю у присутності концентрованої H_2SO_4 утворюється

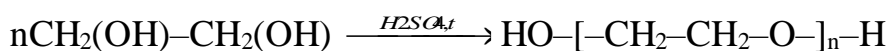
циклічний простий ефір – 1,4-діоксан, внутрішньомолекулярна дегідратація бутандіолу-1,4 призводить до тетрагідрофурану.



Продуктом внутрішньомолекулярної дегідратації гліцерину при його нагріванні з гідросульфатом калію є ненасичений альдегід – акролеїн:



7. Поліконденсація двоатомних спиртів. Продукт поліконденсації етиленгліколю – поліетиленгліколь:



Поліетиленгліколь з М до 400 застосовується у фармації як розчинник лікарських речовин, основи для мазей, а також як сполучна речовина у виробництві таблеток.

Ідентифікація діолів і тріолів може бути здійснена за реакцією з $\text{Cu}(\text{OH})_2$, що призводить до утворення пофарбованих у синій колір розчинів комплексних солей $\text{Cu}(\text{II})$.

Ситуаційні задачі за темою: «Моноатомні та поліатомні спирти»

1. Напишіть структурні формули таких сполук. Які з наведених сполук володітимуть оптичною активністю?

1) 2-метилпентанол-3

3) Пропантріол-1,2,3

2) 3-етилгександіол-2,3

4) 2,3-диметилпентанол-3

5) 2-метил-бутанол-2

7) 2,2-диметилбутанол-1

6) Бутен-3-ол

2. Напишіть рівняння реакцій, що лежать в основі промислових методів одержання метилового, етилового, ізопропілового та алілового спиртів, етиленгліколю та гліцерину.

3. Напишіть схеми одержання бутанолу-2 з наступних сполук:

1) 2-бромбутана

4) Бутіна-2

2) Бутена-2

5) *n*-бутана

3) Бутанона

6) Пропіонового альдегіда

4. Порівняйте відношення до дії окислювачів *n*-бутилового, *втор-*бутилового та *трет-*бутилового спиртів. Відповідь підтвердьте відповідними рівняннями реакцій.

5. Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються при взаємодії гліцерину з наступними реагентами. Назвіть отримані сполуки.

1) Na

5) KHSO_4 , *t*

2) CuSO_4 (NaOH)

6) CH_3COOH , H^+

3) HBr

7) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, H^+

4) HNO_3 конц., H_2SO_4 конц.

6. Напишіть схеми та назвіть отримані продукти взаємодії *n*-пропілового спирту з наступними реагентами:

1) Na

6) CH_3COOH , H^+

2) NaNH_2

7) Каталітична кількість конц.

3) CH_3MgBr

H_2SO_4 , 140°C

4) HBr

8) PCl_5

5) $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CNa}$

9) H_2SO_4 конц., 170°C

7. За допомогою яких якісних реакцій можна розрізнити такі сполуки:

1) Метанол та етиленгліколь

2) Пропандіол-1,3 та пропандіол-1,2

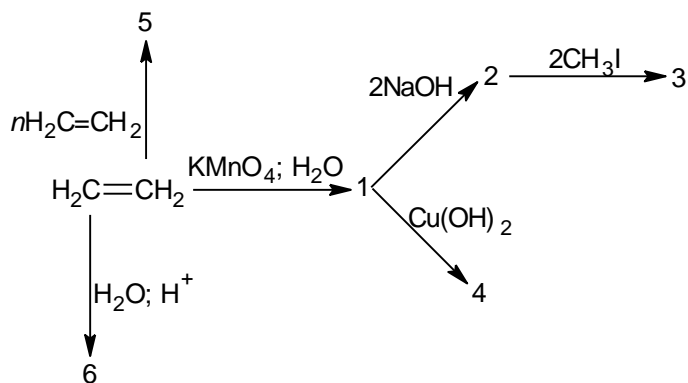
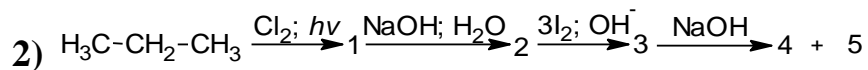
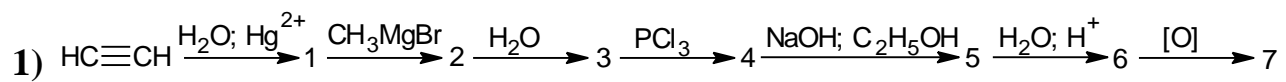
3) Етандіол-1,2 и гліцерин

4) Бутанол-1, бутанол-2 та 2-метилпропанол-2

5) Метанол та етанол

6) *n*-пропіловий та аліловий спирти

8. Здійсніть ланцюжок перетворень.



ЛІТЕРАТУРА

1. Черних В.П., Зименковський Б.С., Гриценко І.С. Органічна хімія: У 3-х кн./ За ред. В.П. Черних - Харків.: Вид-во НфаУ; Оригінал, 2008. – 752 с.
2. Загальний практикум з органічної хімії / В.П. Черних, І.С. Гриценко, М.О. Лозинський, З.І. Коваленко; За ред. В.П. Черних. – Х.: Вид-во НфаУ; Золоті сторінки, 2003. – 592 с.
3. Біологічна та біоорганічна хімія: навч. посібник для студ. вузів/А.А. Мардашко, Л.М. Миронович, Г.Ф. Степанов. - К.: Каравелла, 2008. - 248 с.
4. Чорних В.П. Лекції з органічної хімії - Х.: НФаУ; Золоті сторінки, 2005. - 480 с.
4. Грандберг І.О., Нам Н.Л. Органічна хімія. Підручник для вузів. - К.: Дрофа, 2009. - 375 с.
5. Державна фармакопея України. – 1-е вид., Доповнення 3. – Х.: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2009. – 280 с.
6. Державна фармакопея України. – 1-е вид., Доповнення 2. – Х.: Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр», 2008. – 620 с.
8. Державна фармакопея України. – 1-е вид., Доповнення 1. – Х.: РІРЕГ, 2004. – 494 с.
7. Державна фармакопея України. – 1-е вид. – Х.: РІРЕГ, 2001. – 556 с.
8. Кононський О. І. Органічна хімія / О. І. Кононський. – К. : Дакор, 2003. – 568 с.
9. Кононський О. І. Практикум з органічної хімії / О. І. Кононський. – К. : Вища школа, 2002. – 247 с.
10. Мітрясова О. П. Вступ до органічної хімії : [навчальний посібник] / О. П. Мітрясова. – К. : ВД «Професіонал», 2007. – 400 с.
11. Вороніна Л. М. Біологічна хімія / Л. М. Вороніна, В. Ф. Десенко, Н. М. Мадієвський [та ін.]. – Х. : Основа, 2000. – 608 с.
12. Мітрясова О. П. Хімічні основи екології : [навчальний посібник] / О. П. Мітрясова. – Київ ; Ірпінь : ВТФ «Перун», 1999. – 192 с.

13.Клінічна біохімія : [навч. посіб.] / [за ред. О. П. Тимошенко]. – К. : ВД «Професіонал», 2005. – 288 с. Березан О. Органічна хімія / Ольга Березан. – К. : Абрис, 2000. – 304 с.