

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ, БІОЛОГІЇ І БІОТЕХНОЛОГІЙ
КАФЕДРА НЕОРГАНІЧНОЇ, ОРГАНІЧНОЇ ТА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ.
Частина 1. ВУГЛЕВОДНІ

Навчальний посібник

Вінниця
2024

УДК 547 (075.8)

О-644

*Рекомендовано Вченою радою ДонНУ імені Василя Стуса
(протокол № 1 від 01.09.2023 р.)*

Автори: *Швед О. М.*, д-р хім. наук, професор;
Ютілова К. С., канд. хім. наук, доцент;
Лісова Л. С., старший лаборант;
Бахалова Є. А., викладач.

Рецензенти: *Ранський А. П.*, д-р хім. наук, проф., професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля Вінницького національного технічного університету;
Розанцев Г. М., д-р хім. наук, проф., завідувач кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії ДонНУ імені Василя Стуса.

О-644 Органічна хімія. Частина 1. Вуглеводні: навч. посіб. / О. М. Швед, К. С. Ютілова, Л. С. Лісова, Є. А. Бахалова. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2024. 196 с.

ISBN 978-617-8406-27-1

Навчальний посібник присвячений розгляду одного з базових розділів органічної хімії – вуглеводні, що включає підрозділи теорії будови органічних сполук, алканів, алкенів, алкадієнів, алкінів, аліциклічних і ароматичних сполук. Матеріал посібника складається з програми курсу, лекцій, прикладів розв'язання задач, комплекту завдань для самостійної роботи.

Посібник призначений для студентів ОС «Бакалавр», а також буде корисний для школярів, що поглиблено вивчають окремі розділи хімії, студентів ОС «Магістр», ОС «Доктор філософії», викладачів, наукових співробітників.

УДК 547 (075.8)

© Швед О. М., 2024

© Ютілова К. С., 2024

© Лісова Л. С., 2024

© Бахалова Є. А., 2024

© ДонНУ імені Василя Стуса, 2024

ISBN 978-617-8406-27-1

ЗМІСТ

ВСТУП	4
ПРОГРАМА КУРСУ	5
1. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА	9
1.1. ВСТУП В ОРГАНІЧНУ ХІМІЮ	9
1.2. АЛКАНИ.....	19
1.3. АЛКЕНИ.....	33
1.4. АЛКАДІЄНИ.....	50
1.4.1. Алкадієни-1,2	50
1.4.2. Алкадієни-1,3	52
1.5. АЛКІНИ	59
1.6. АЛІЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ.....	68
1.7. АРОМАТИЧНІ СПОЛУКИ	81
1.7.1 Одноядерні арени.....	81
1.7.2. Багатоядерні поліциклічні арени з ізольованими (неконденсованими) ядрами	95
1.7.3. Арени з конденсованими циклами.....	104
2. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ.....	115
2.1. АЛКАНИ.....	115
2.2 АЛКЕНИ ТА АЛКАДІЄНИ.....	125
2.4. ЦИКЛОАЛКАНИ	147
2.5. АРОМАТИЧНІ СПОЛУКИ	159
3. ПРИКЛАД РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАВДАНЬ	171
3.1. АЛКАНИ.....	171
3.2. АЛКЕНИ ТА АЛКАДІЄНИ.....	175
3.4. ЦИКЛОАЛКАНИ	184
3.5. АРЕНИ	189
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	195

ВСТУП

Навчальний посібник призначений для студентів спеціальності 102 Хімія та включає навчальний матеріал із дисципліни «Органічна хімія». Для фундаментального засвоєння органічної хімії теми курсу розділені на три частини. В цьому посібнику подана Частина 1. Вуглеводні. Теоретичний матеріал із тем: будова органічних сполук, алкани, алкени, алкадієни, алкіни, циклічні і ароматичні сполуки доповнено комплектами завдань для самостійної роботи та алгоритмом їх розв'язання.

Теоретичний матеріал з кожної теми включає розгляд будови сполук, електронні ефекти в молекулах певного гомологічного ряду, прогнозування реакційної здатності речовин, методи добування, фізичні і хімічні властивості, механізми реакцій, застосування. З кожної теми для самостійної роботи наведено по 15 варіантів, що включають 9–10 практичних задач. Половина завдань кожного варіанта має репродуктивний характер, а друга половина – творчий. Такий баланс дає змогу досконально засвоїти матеріал лекцій і відпрацювати навички застосування теорії під час розв'язання завдань. Завдання для самостійної роботи мають стати у нагоді для активного засвоєння теоретичного матеріалу, напрацювання навичок планування органічного синтезу, прогнозування результату перетворення. Кожен комплект завдань для самостійної роботи проілюстрований прикладом розв'язання задач, який демонструє алгоритм розв'язання подібних вправ.

Посібник корисний для студентів, аспірантів, може бути довідником з основних реакцій органічних сполук різних класів.

ПРОГРАМА КУРСУ

Вступ в органічну хімію

Предмет органічної хімії. Різноманітність типів та кількісне багатство органічних сполук. Роль органічних речовин у живій природі та практичній діяльності людини. Органічна хімія серед інших наук. Історія зародження та розвитку органічної хімії та промислового органічного синтезу. Методологічне значення сучасних досягнень органічного синтезу.

Будова органічних сполук. Історичний розвиток теоретичних уявлень в органічній хімії. Теорія радикалів та теорія типів. Теорія хімічної будови О. М. Бутлерова, її основні положення та методологічні аспекти. Структурні формули. Ізомерія. Вуглеводневі радикали та функціональні групи.

Типи хімічного зв'язку в органічних сполуках. Ковалентний полярний і неполярний зв'язок. Іонний зв'язок. Квантово-механічна теорія утворення хімічного зв'язку. σ - та π -зв'язки. Типи гібридизації атома карбону, напрямленість зв'язків. Характеристики одинарного та кратного зв'язків: довжина, енергія утворення. Електронегативність атомів карбону в різному ступені гібридизації. Індукційний вплив атомів у молекулі. Ефект кон'югації: електронодонорний і електроноакцепторний вплив замісників у кон'югованій і некон'югованій системах. Резонансні структури. Ефект гіперкон'югації.

Особливості та класифікація органічних реакцій. Класифікація реакцій за їх результатом (заміщення, приєднання, відщеплення, перегрупування). Класифікація за типом розриву зв'язку: гомолітичний і гетеролітичний розрив зв'язку. Класифікація реакцій за молекулярністю. Класифікація за природою реагуючих частинок: радикальні, електрофільні і нуклеофільні реакції. Реагенти радикальні, електрофільні і нуклеофільні. Поняття про механізм реакції. Стадія, що визначає швидкість реакції. Проміжний продукт та перехідний стан (активований комплекс). Енергія активації.

Номенклатури органічних сполук: раціональна, женеvська і IUPAC.

Гомологічні ряди вуглеводнів

Алкани. Гомологічний ряд алканів. Ізомерія: структурна та просторова. Конформації. Формули Ньюмена. Поняття про конформаційний аналіз. Номенклатура. Природні джерела. Методи добування: відновлення насичених вуглеводнів із галогенпохідних (відновлення, реакція Вюрца, з магнійорганічних сполук), декарбоксілювання карбонових кислот, синтез Кольбе. Фізичні властивості алканів, закономірності їх зміни в гомологічному ряду. Хімічні властивості. Реакції радикального заміщення (галогенування, нітрування, сульфохлорування). Механізм радикального заміщення. Реакційна здатність та селективність заміщення у первинного, вторинного і третинного атомів карбону. Будова і стабільність радикалів. Реакції дегідрування, окислення, перетворення за високих температур, їх промислове значення. Використання насичених вуглеводнів в органічному синтезі та як двигунного пального.

Алкени. Гомологічний ряд алкенів. Ізомерія. Номенклатура. Методи добування: дегідрування та крекінг алканів, дегідратація спиртів, дегідрогалогенування віцинальних і гемінальних дигалогенпохідних, часткове гідрування алкінів. Електрофільне приєднання його механізм. Поняття про π - та σ -комплекси. Карбкатиони, їх стабільність. Правило Марковникова. Приєднання галогенів, гіпогалогідних кислот, галогеноводнів, сульфатної кислоти, води. Перекисний ефект Караша. Радикальне приєднання до алкенів бромоводню, тетрахлориду карбону. Гідрування і гідроборування алкенів. Циклоприєднання за подвійним зв'язком аліфатичних діазосполук, карбенів, озону, окислення за Прилежаєвим. Деструктивне окислення подвійного зв'язку, його використання для встановлення будови алкенів. Стереорегулярні полімери, умови їх добування (каталізатор Циглера–Натта). Поліетилен, поліізопропілен, поліізобутилен. Димеризація ізобутилену. Реакції алкілування алкенами. Ізомеризація етиленових вуглеводнів. Реакції в алільне положення: галогенування (Львов, Циглер), окислення. Застосування в промисловості.

Алкадієни. Класифікація. Ізомерія, номенклатура. Кон'юговані дієни: бутадієн, ізопрен. Добування: зі спирту (Лебедєв), ацетилену, дегідруванням бутану та ізобутану, з ізобутилену і формальдегіду. Електронна будова, стереохімія. Вплив π, π -кон'югації на фізичні та хімічні властивості. 1,2- і 1,4-приєднання галогенів і галогеноводнів за електрофільним механізмом. Приєднання водню. Дієновий синтез Дільса–Альдера. Синтетичний і природний каучук. Полімеризація кон'югованих дієнів та методи їх ініціювання. Бутадієновий і ізопреновий каучук. Синтетичний і природний каучук, його будова. Стереоспецифічна полімеризація ізопрену. Бутилкаучук, хлоропреновий каучук. Кополімеризація бутадієну зі стиролом. Вулканізація каучуку. Гума.

Алкіни. Гомологічний ряд. Ізомерія. Номенклатура. Методи добування: карбідний метод, крекінг метану. Синтез гомологів ацетилену дегідрогалогенуванням віцинальних і гемінальних дигалогенпохідних алканів, алкілуванням ацетиленідів. Природа потрійного зв'язку. Приєднання до алкінів: галогенів, галогеноводнів, води (реакція Кучерова), спиртів, ціанистого водню, карбонових кислот. Реакція вінілювання. Промислове значення цих реакцій. Механізм електрофільного і нуклеофільного приєднання. Гідрування алкінів. С-Н-кислотність ацетилену, утворення ацетиленідів і магнійорганічних похідних (реактив Йоцича). Реакції ацетилену з альдегідами і кетонами. Ди-, три- і тетрамеризація ацетилену. Ізомеризація в ряду алкінів. Промислове використання ацетилену.

Аліциклічні вуглеводні (циклоалкани, циклоалкени, циклоалкадієни). Класифікація. Будова аліциклічних вуглеводнів. Теорія напруження Баєра. Гіпотеза Заксе–Мора. Оцінка напруження циклів за теплотами згоряння. Сучасні уявлення про будову і стійкість циклоалканів. Кутове та торсійне напруження. Конформація циклів. Аксиальні та екваторіальні зв'язки.

Циклоалкани. Ізомерія. Номенклатура. Методи добування: з дигалогенпохідних алканів, солей дикарбонових кислот, складноефірна (Дікман) та ацилоїнова конденсація ефірів дикарбонових кислот. Добування циклогексану та його похідних каталітичною гідрогенізацією ароматичних сполук. Природні джерела аліциклічних вуглеводнів. Хімічні властивості: реакції заміщення, окислення до дикарбонових кислот, гідрування та дегідрування до ароматичних сполук (Зелінський, Казанський). Ізомеризація циклів. Розширення та звужування циклів (Дем'янов). Специфічні реакції малих циклів: приєднання галогенів і галогеноводнів. Циклогексан, циклогексанон, добування, застосування. Тетраедричні аліцикли (призман, кубан, адамантан).

Циклоалкени і циклоалкадієни. Ізомерія. Номенклатура. Методи добування, властивості. «Необоротний» каталіз Зелінського. Циклопентадієн, його властивості. Циклогексан, його природні похідні. Поняття про терпени.

Арени. Класифікація. Сучасні уявлення про природу та критерії ароматичності. Правило Хюккеля. Небензойні ароматичні системи. Класифікація. Циклопропеніл-катіон. Циклопентадієнільний аніон та його похідні. Ферроцен. Циклогептатриєніл-катіон (катіон тропілію). Азулен.

Одноядерні арени. Гомологічний ряд бензолу. Ізомерія, номенклатура. Промислові методи добування ароматичних вуглеводнів: ароматизація нафти та коксування кам'яного вугілля. Синтетичні методи добування: конденсація аліциклічних сполук, реакції Фріделя–Крафтса та Вюрца–Фіттіга. Особливості фізичних і хімічних властивостей бензолу та його похідних. Розвиток уявлень про будову бензолу. Енергія утворення та теплота гідрування бензолу. Енергія резонансної стабілізації. Характер С-С-зв'язків у бензолі. Реакції електрофільного

заміщення у бензольному ядрі: алкілювання, ацилювання (реакція Фріделя–Крафтса), галогенування, нітрування, сульфурування. Механізм цих реакцій, π - та σ -комплекси. Вплив замісників у бензольному ядрі на його реакційну здатність та орієнтацію заміщення. Правила орієнтації. Реакції приєднання у бензолі: гідрування, галогенування. Озоноліз бензолу, окиснення його в малеїновий ангідрид, ізомеризація за умови освітлення. Реакції за участю бічних ланцюгів аренів: галогенування, нітрування, окиснення, дегідрування. Шляхи промислового застосування бензолу та його гомологів.

Багатоядерні ароматичні вуглеводні з неконденсованими ядрами: дифеніл, сполуки ди- та трифенілметанового ряду. Ізомеризація похідних дифенілу. Методи добування, властивості. Реакції в ядро та за метановим атомом вуглецю. Солі трифенілкарбінолу (галохромія). Трифенілметильний радикал, катіон і аніон. Причини, що визначають їх стабільність. Барвники трифенілметанового ряду: основні (парафуксін, малахітовий зелений, кристалічний фіолетовий) та кислотні (фенолфталеїн, флуоресцеїн). Зв'язок будови з забарвленням. Індикаторні властивості фенолфталеїну.

Ароматичні вуглеводні з конденсованими ядрами. Ізометрія та номенклатура похідних. Промислове добування. Вуглеводні лінійної та ангулярної будови. Порівнювальна оцінка ароматичного характеру бензолу, нафталіну, фенантрени та їх енергії делокалізації. Нафталін. Його будова. Синтез зі сполук ряду бензолу. Реакції електрофільного заміщення та приєднання в ряду нафталіну. Сульфурування, нітрування, галогенування та ацилювання нафталіну. Правила орієнтації за умови електрофільного заміщення в нафталіні та його похідних. Окиснення і гідрування нафталіну. Синтез нафтолів та нафтиламінів. Значення похідних нафталіну в промисловості. Антрацен та фенантрен. Будова, ізометрія, номенклатура. Методи добування. Особливості реакції електрофільного заміщення. Реакції приєднання, окиснення та відновлення. Антрахінон та фенантренхінон. Дифенова кислота. Алізарин. Протравне фарбування. Лаки. Природні сполуки з фенантреновим скелетом. Вищі конденсовані системи. Поняття про канцерогенні речовини.

1. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1.1. ВСТУП В ОРГАНІЧНУ ХІМІЮ

Предмет органічної хімії. Основні дати історії органічної хімії

Органічна хімія вивчає сполуки, до складу яких входить елемент карбон. Це вуглеводні та їх похідні. Крім карбону і гідрогену, органічні сполуки можуть включати майже всі елементи періодичної системи. Предметом органічної хімії є органічні сполуки, а саме способи їх добування, будова, властивості, шляхи практичного застосування та закономірності перетворення.

Виділення органічної хімії в самостійну дисципліну зумовлено великою кількістю та різноманітністю сполук карбону, наявністю специфічних властивостей, що відрізняють їх від сполук інших елементів та, нарешті, їх виключним значенням у житті людини.

Відомо декілька мільйонів органічних сполук, та чисельність їх безперервно зростає, і водночас відомо лише кілька десятків тисяч неорганічних сполук.

Перетворення органічних сполук підпорядковані загальним законам хімії та мають специфічні закономірності. Органічні сполуки зазвичай менш стійкі, ніж неорганічні, легше окислюються (зокрема горять).

Органічна хімія вивчає більш розвинену матерію, ніж неорганічна хімія, і тісно зв'язана з біологією – органічні речовини є носіями життєдіяльності рослин, організмів тварин та людини.

Органічні сполуки є основою багатьох галузей хімічної промисловості та широко застосовуються у виробництві пластичних мас, синтетичного каучуку і гуми, моторного палива та мастильних матеріалів, розчинників, лаків і пігментів, барвників для волокна, медикаментів, вибухових речовин, текстильних, шкіряних і харчових матеріалів та ін.

Із давніх часів люди використовували природні органічні речовини та отримували з них продукти: вино, пиво, мед, оцет, органічні барвники (пурпур, індиго, алізарин), ефірні олії, цукор та ін. (табл. 1.1). Пізніше навчились видозмінювати ці речовини та відтворювати природні процеси в розширених масштабах та умовах, що відмінні від природних. І лише значно пізніше стали виготовляти синтетичні матеріали, що не існують у природі, вивчати механізми хімічних процесів.

Окремі речовини, що надходять до складу живого організму, були виділені пізніше, за винятком сечовини, що виявлена в сечі І. М. Руеллем у 1773 р.

У середині XVIII ст. була вже відкрита велика кількість нових сполук рослинного та тваринного походження. За властивостями та складом вони значно відрізнялись від уже відомих «мінеральних» речовин.

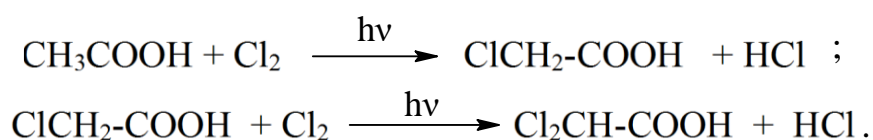
Таблиця 1.1 – Карбонові кислоти, що виділені з природних продуктів

Формула	Назва
HOOC-COOH	щавлева
HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	бурштинова
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	яблучна
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	винна
C ₆ H ₅ COOH	бензойна

Вперше термін «органічна хімія» запропонував Єнс Якоб фон Берцеліус у 1806 р. в курсі хімії.

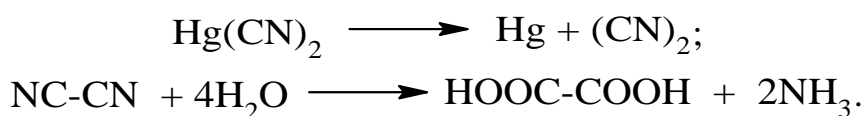
Розвиток хімії показав, що немає принципової різниці між речовинами рослинного та тваринного походження. Так, у 1818 р. під час окислення рослинної речовини – цукру – було отримано мурашину кислоту, що відома як речовина тваринного походження (вперше була отримана під час обробки мурашок паром). Жири також були виділені і з рослин, і з тварин. У 1819 р. Є. Я. Берцеліус виклав основні положення електрохімічної теорії спорідненості, яка більш відома під назвою дуалістичної теорії. Згідно з цією теорією хімічні сполуки утворюються завдяки електростатичному притяганню різнойменно заряджених частинок. В органічних сполуках, на думку Берцеліуса, електропозитивним елементом є органічні радикали, а електронегативним елементом кисень.

Відкрита в 1838 р. Жан Батистом Дюма реакція металепсії не мала пояснення в межах теорії дуалізму. Наприклад, хлорування оцтової кислоти:

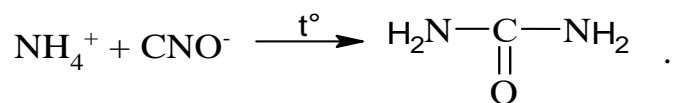


У цій реакції електронегативний хлор витісняє електропозитивний водень, хоча хімічна природа реакції була та ж сама, що й вихідної речовини.

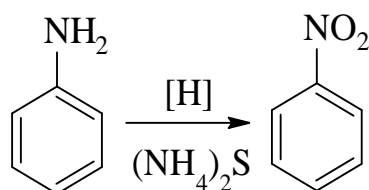
У XIX ст. починається бурхливий розвиток експериментальної органічної хімії. У 1824 р. молодий талановитий викладач Берлінського технічного училища Фрідріх Вьолер (1800–1882) з диціану здобув щавлеву кислоту:



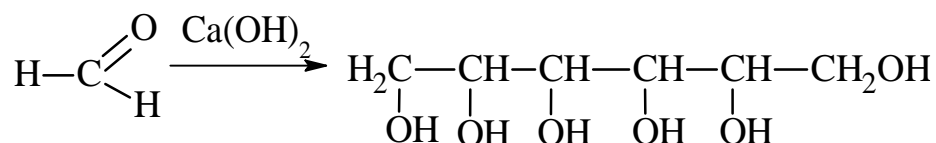
Чотирма роками пізніше (1828 р.) Вьолер здобув сечовину з ціанату амонію під час нагрівання його водного розчину:



Серія блискучих експериментів була продовжена іншими вченими того часу. М. М. Зінін у 1842 р. здобув анілін під час відновлення нітробензолу сульфідом амонію:

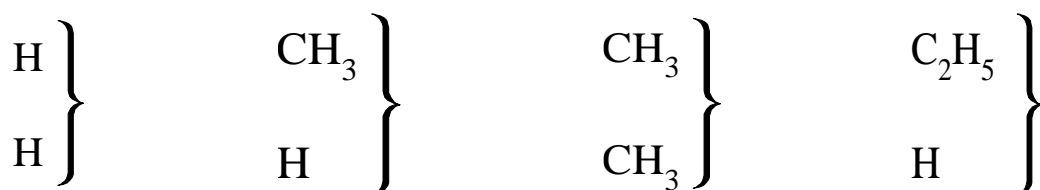


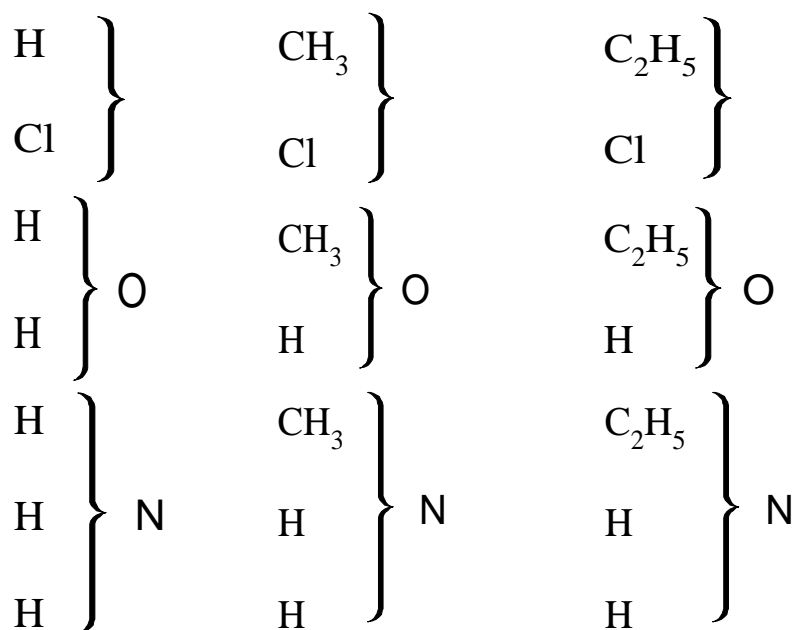
У 1845 р. німецький вчений А. В. Г. Кольбе синтезував оцтову кислоту, у 1854 р. М. Бертелло – вуглеводи конденсацією мурашиного альдегіду у присутності вапнякової або баритової води:



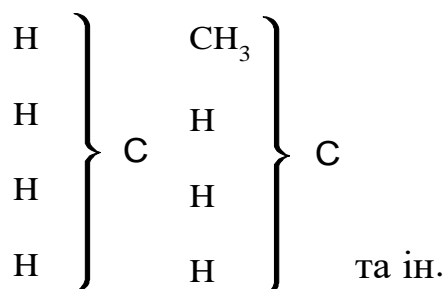
Дослідники помічали все більше закономірностей у перетвореннях одних речовин в інші. Видатний вчений свого часу Юстус Лібіх (1803–1873), з олії гіркого мигдалю здобув ряд речовин, що мали бензоїльний радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ (бензальдегід), $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ (бензоїлхлорид), $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (бензойна кислота) та ін.

Теорію радикалів змінила більш досконала унітарна теорія типів, яку запропонував Шарль Жерар (1852). Згідно з цією теорією органічні речовини походять від чотирьох типів: H_2 , H_2O , NH_3 , HCl . Вони утворюються заміщенням у цих молекулах атомів гідрогену на радикали. Тобто органічні сполуки можна зобразити такими рядами:



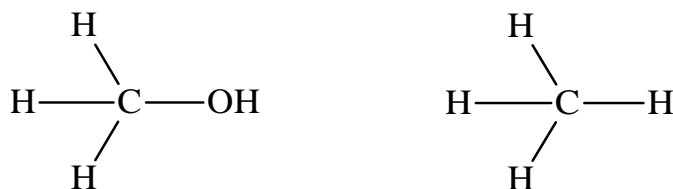


Важливе доповнення до теорії типів зробив німецький хімік Ф. А. Кекуле, який додав до відомих типів ще новий тип метану, а у 1858 р. встановив чотиривалентність карбону:



Заслугою теорії типів є утворення понять про гомологічні ряди та хімічні функції.

У цьому ж 1858 р. шотландський вчений Арчибальд Купер запропонував вид сучасного зображення формул, у яких зв'язок зображується рисою:



Але ці вчені також, як і їх попередники Лоран і Жерар, керувались тим, що визначити будову речовини шляхом експерименту неможливо. Унітарна теорія не давала можливості передбачити та запропонувати шляхи синтезу органічних сполук невідомих класів.

Теорія хімічної будови

Подальший розвиток науки вимагав створення нової, більш прогресивної теорії органічної хімії. Нова епоха настала з виникненням теорії хімічної будови. Головна роль у створенні, обґрунтуванні теорії хімічної будови належить славетному вченому О. М. Бутлерову. В основі цієї теорії лежать ідеї, які О. М. Бутлеров навів у своїй роботі «Про хімічну будову речовин». Вихідними умовами, на яких базується теорія Бутлерова, є:

- 1) атоми та побудовані з них молекули існують реально;
- 2) будова молекул речовини може бути визначена експериментально.

З огляду на передумови було сформульовано **основні положення теорії хімічної будови** (1861 р.):

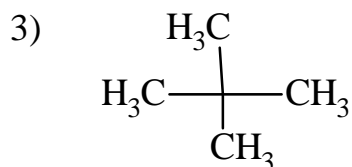
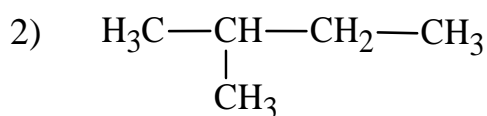
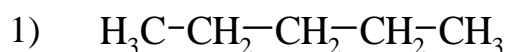
1. Атоми в молекулах сполучені між собою у відповідній послідовності згідно з їх валентністю. Порядок з'єднання атомів між собою називають **хімічною будовою**.

2. Властивості речовини залежать не тільки від того, які атоми і в якій кількості входять до складу молекули, але й від того, в якій послідовності вони сполучені між собою, тобто **властивості речовин залежать від хімічної й просторової будови молекул**.

3. Атоми або групи атомів, що утворюють молекулу, **взаємно впливають** один на одного, від чого залежить реакційна здатність молекули.

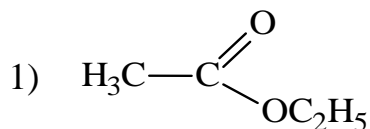
З теорії хімічної будови зроблено важливі **висновки**:

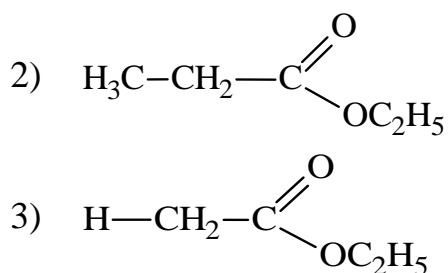
1. Теорія хімічної будови дала змогу пояснити поняття **гомології** та **ізомерії**. Так, C_5H_{12} має три ізомери:



Ізомерія була відома ще з 1830 р.

Ізомери – це сполуки, що мають однаковий склад та молекулярну масу, але різну хімічну будову. Наприклад, $C_3H_6O_2$:



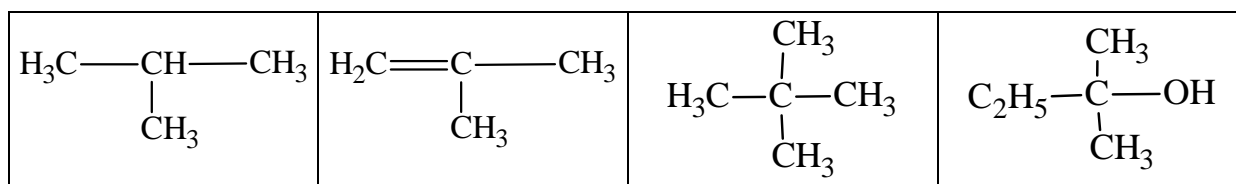


Сполуки, що подібні за хімічними властивостями і склад яких відрізняється між собою на групу CH_2 , називають *гомологами*. Гомологи, які розташовані у порядку зростання їх молекулярної маси, утворюють гомологічний ряд. Група CH_2 називається *гомологічною різницею*. У табл. 1.2 наведені брутто-формули перших представників гомологічних рядів алканів, алкенів.

Таблиця 1.2 – Гомологи ряду алканів, алкенів

n у брутто-формулі	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	C_nH_{2n}	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$
1	CH_4	–	–
2	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2
3	C_3H_8	C_3H_6	C_3H_4
4	C_4H_{10}	C_4H_8	C_4H_6

2. Теорія хімічної будови дає змогу передбачити нові органічні сполуки та їх властивості. Так були синтезовані передбачені теорією хімічної будови ізобутан, ізобутилен, третинні спирти:

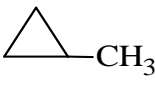


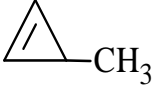



3. Теорія хімічної будови дала змогу зробити єдину наукову класифікацію органічних сполук.

4. Згідно з теорією хімічної будови для написання формули будь-якої органічної сполуки використовують чотири основні властивості карбону (табл. 1.3):

- чотиривалентність карбону;
- здатність атомів карбону з'єднуватися в ланцюги лінійної і розгалуженої будови;
- здатність атомів карбону утворювати подвійний та потрійний зв'язок;
- здатність атомів карбону утворювати цикли.

Таблиця 1.3 – Вуглеводні лінійної (1, 2, 3, 5, 6, 7, 8), розгалуженої (4, 9), циклічної (10, 11, 12, 13, 14) будови з кратними зв'язками (2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 13, 14)

1		2		3	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	
4		5		6	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$		$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	
7		8		9	
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$		$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$		$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
10	11	12	13	14	
					

Залежно від кількості зв'язків С-С-атоми карбону поділяються на:

- первинні, де атом С має 1 безпосередній зв'язок з іншими атомами С;
- вторинні, де атом С має 2 безпосередні зв'язки з іншими атомами С;
- третинні, де атом С має 3 безпосередні зв'язки з іншими атомами С;
- четвертинні, де атом С має 4 безпосередні зв'язки з іншими атомами С.

Інші висновки з теорії хімічної будови будуть розглянуті у відповідних розділах курсу.

Сtereохімічна теорія

Важливим внеском у розвиток теорії хімічної будови стала стереохімічна теорія Вант-Гоффа (1852–1911) та Лебеля (1847–1930). Найважливішим у цій теорії є положення, що чотиривалентні зв'язки атому С розташовані не в одній площині, а спрямовані до вершин тетраедра, в центрі якого міститься атом карбону.

Зараз під хімічною будовою розуміють порядок з'єднання атомів між собою та їх просторове розташування в молекулі.

Типи хімічного зв'язку в органічних сполуках.

Квантово-хімічна теорія утворення хімічного зв'язку

Хімічний зв'язок – це утворення підвищеної електронної густини між ядрами двох атомів, яке супроводжується виділенням енергії (рис. 1.1).

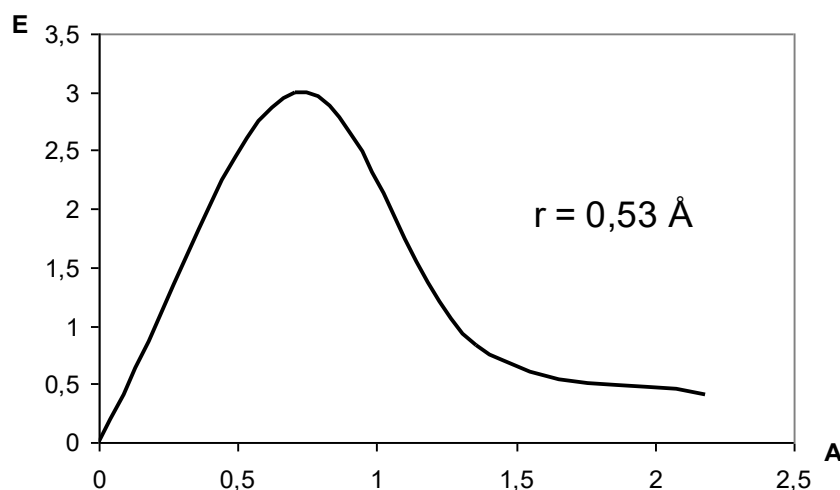


Рисунок 1.1. Енергія, яка виділяється під час наближення двох атомів H на відстань 0,53 Å, що супроводжується утворенням зв'язку H-H

Основні типи хімічного зв'язку: ковалентний полярний і неполярний, йонний, водневий та металічний. В органічних сполуках існує насамперед зв'язок ковалентний полярний (C-H, C-O) і неполярний (C-C), значно меншою мірою реалізуються йонний ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$) і водневий зв'язок внутрішньо- і міжмолекулярний (схема 1.1): вторинна структура білків.

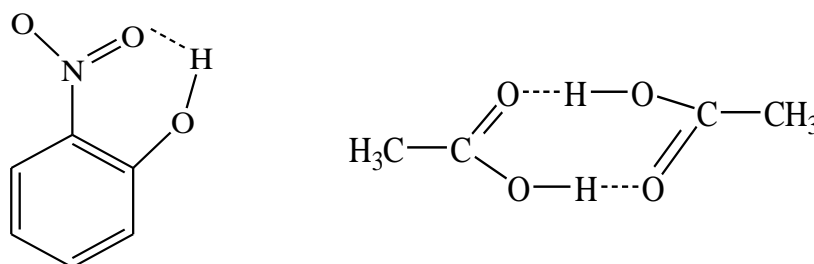
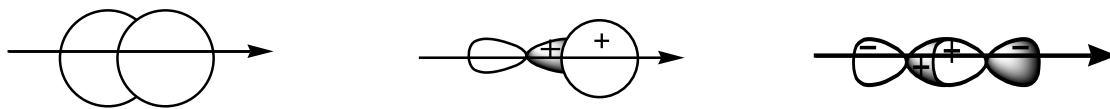


Схема 1.1. Структури з внутрішньо- і міжмолекулярним водневим зв'язком

Основу органічних сполук складають атоми карбону та гідрогену, будова яких сприяє утворенню великої кількості різноманітних комбінацій, а отже, – утворенню великої кількості сполук. Атоми карбону та гідрогену мають однакову кількість валентних електронів і валентних орбіталей, тобто в органічних сполуках атоми C та H валентно насичені. Відсутність неподілених електронних пар значно зменшує міжатомне відштовхування, що дає змогу атомам наблизитися на відносно невелику відстань один до одного. Цьому ж сприяє невеликий розмір атомів карбону, порівняно, наприклад, з атомами силіцію. Карбон може утворювати досить великі лінійні угруповання, а також цикли.

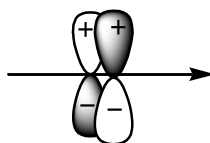
Під час утворення зв'язку орбіталі можуть перекриватися двома способами з утворенням σ -зв'язку і π -зв'язку.

σ -зв'язок – це зв'язок, що утворюється під час перекриття електронних орбіталей вздовж лінії, яка з'єднує центри двох атомів:



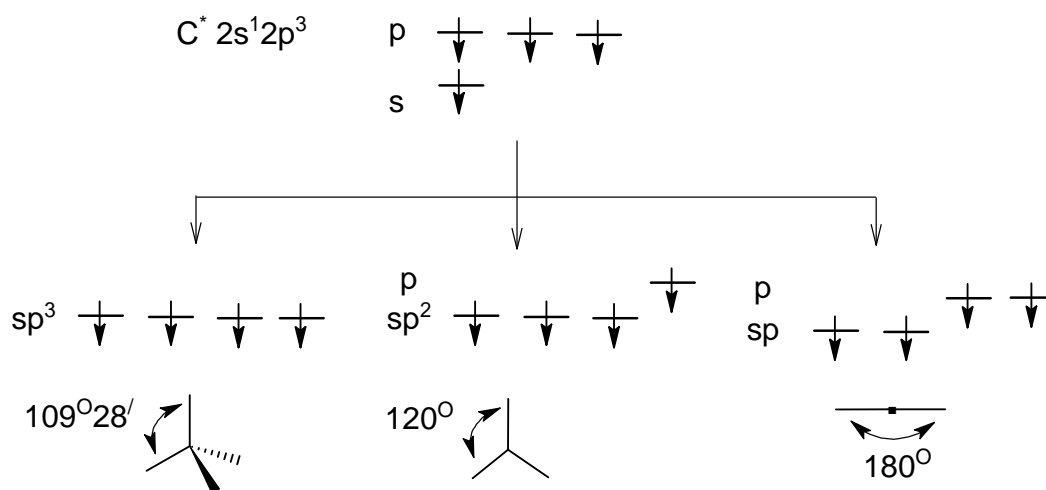
перекриття s - s -орбіталей перекриття s - p -орбіталей перекриття p - p -орбіталей

π -зв'язок – це зв'язок, що утворюється під час перекриття електронних орбіталей над та під лінією, що з'єднує центри двох атомів. В органічних молекулах відбувається перекриття p - p -орбіталей:



Насамперед між атомами утворюється σ -зв'язок (одинарний), а потім π -зв'язок, оскільки утворення σ -зв'язку супроводжується більшим виділенням енергії, ніж π -зв'язку. Тобто одинарний зв'язок – це завжди σ -зв'язок. Другий чи третій зв'язок між двома атомами буде вже π -зв'язком. Якщо між атомами утворюється 1 σ - і 1 π -зв'язок, то зв'язок називається подвійним, якщо 1 σ - та 2 π -зв'язки, то потрійним.

Якщо атом С утворює декілька σ -зв'язків, то вони повинні мати однакову енергію. Це означає, що вони утворюються не індивідуальними s - і p -орбіталами, а орбіталами, які мають однакову форму і енергію – здійснюється процес гібридизації орбіталей:



σ -зв'язки в органічних сполуках завжди утворюються гібридними орбіталами, а π -зв'язки чистими p -орбіталами. Тому тип гібридизації і геометричну конфігурацію молекули можна визначити за кількістю σ - та π -зв'язків (табл. 1.4).

Таблиця 1.4 – Взаємозв'язок між типом гібридизації атомів карбону та просторою будовою сполук

Кількість σ - і π -зв'язків	Тип гібридизації	Валентний кут	Просторова конфігурація	Приклади сполук
4 σ - і 0 π -	sp^3	109° 28'	тетраедрична	CH ₄
3 σ - і 1 π -	sp^2	120°	трикутна	CH ₂ =CH ₂
2 σ - і 2 π -	sp	180°	лінійна	CH ₂ =C=CH ₂ HC≡CH

Одинарні, подвійні, потрійні зв'язки відрізняються за енергією і мають різну довжину (табл. 1.5).

Таблиця 1.5 – Порівняльна характеристика енергії і довжини одинарного та кратних зв'язків

Кількість зв'язків C-C	Кратність зв'язку	E, кКал/моль	l _{c-c} , нм	l _{c-h} , нм
σ	одинарний	83,6	0,154	0,110
$\sigma + \pi$	подвійний	145	0,135	0,109
$\sigma + 2\pi$	потрійний	196,5	0,120	0,106

Із даних табл. 1.5 видно, що енергія σ -зв'язку C-C становить 83,6 кКал/моль. Для обчислення енергії π -зв'язку, треба з величини енергії подвійного зв'язку вирахувати енергію σ -зв'язку. Так, загальна енергія σ - і π -зв'язків в етилені становить 145 кКал/моль. З урахуванням енергії σ -зв'язку (83,6 кКал/моль) знаходимо, що різниця 61,4 кКал/моль є енергією π -зв'язку в етилені.

Довжина C-C зв'язку залежить від ступеня гібридизації атома Карбону. Чим більший внесок s -орбіталі в гібридні орбіталі, тим довжина зв'язку менша, а електронегативність атома Карбону більша. Зростання електронегативності атома Карбону відбувається в $C^{sp^3} < C^{sp^2} < C^{sp}$.

1.2. АЛКАНИ

Вуглеводні з відкритим ланцюгом, що мають тільки одинарні σ -зв'язки, називають насиченими вуглеводнями чи алканами (ІЮПАК). Алкани утворюють гомологічний ряд із загальною формулою C_nH_{2n+2} , де $n = 1, 2, 3$ тощо: CH_4 (метан), C_2H_6 (етан), C_3H_8 (пропан), C_4H_{10} (бутан), C_5H_{12} (пентан), C_6H_{14} (гексан), C_7H_{16} (гептан), C_8H_{18} (октан), C_9H_{20} (нонан), $C_{10}H_{22}$ (декан).

Будова. Ізомерія

Починаючи з бутану, для алканів можлива структурна ізомерія. Бутан має 2 ізомери, пентан – 3, декан – 75.

Крім структурних ізомерів, коли змінюється порядок з'єднання атомів карбону між собою, для алканів можливі конформації. Як зазначалось у розділі 1.1, атоми карбону в алканах знаходяться у sp^3 гібридному стані (рис. 1.1), що зумовлює тетраедричну будову атомів карбону і дає змогу вільного обертання атомів навколо зв'язку C-C.

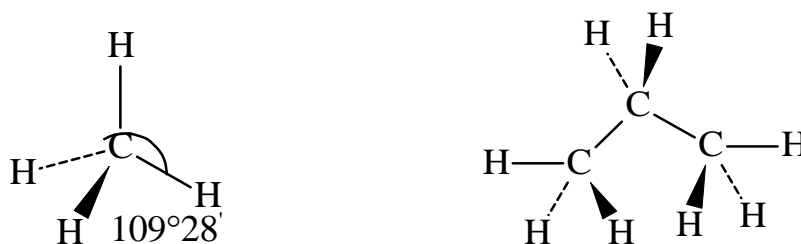


Рисунок 1.2. Просторова будова алканів

Конформація молекули визначається як будь-яке відносне розташування атомів молекули в просторі, що може бути досягнуте без порушення цілісності молекули. Одна конформація перетворюється в іншу без розриву наявних у молекулі зв'язків.

Конформації відрізняються між собою стабільністю. Більш стійкі конформації, що фіксуються фізико-хімічними методами, називаються **конформерами**.

Конформер – це молекула в конформації, в яку її атоми довільно повертаються після невеликих зсувів. Найбільш стійкими є конформації, в яких міжатомне відштовхування найменше. Їх називають загальмованими конформаціями. Якщо ж атоми розташовані близько (в алканах – атоми водню), то такі конформації нестійкі та називаються заслоненими. Різні конформації знаходяться в динамічній рівновазі. Можливість переходу однієї загальмованої конформації в іншу через заслонену визначається бар'єром обертання.

Конформації зображують як проєкції Ньюмена, що ілюструють процес обертання навколо зв'язку C-C. У проєкції Ньюмена молекулу розглядають

вздовж зв'язку, навколо якого відбувається обертання. Ближчий атом карбону – старший – зображують точкою, навколо якої під кутом 120° розташовані три замісники. Дальній атом карбону зображують колом із розташуванням замісників під кутом 120° . Наприклад, етан має дві конформації: загальмовану і заслонену (рис. 1.2), які відрізняються за енергією.

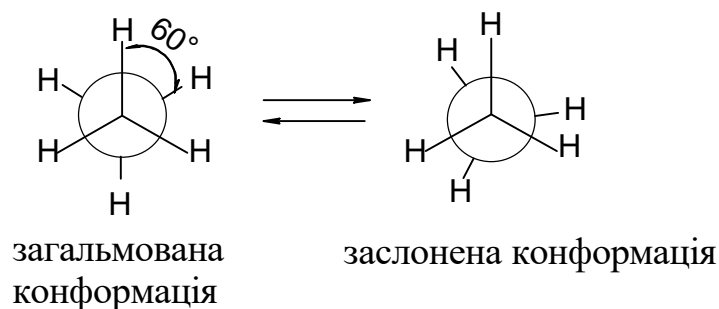


Рисунок 1.3. Конформації етану

Найнижчу енергію мають загальмовані конформації (рис. 1.3).

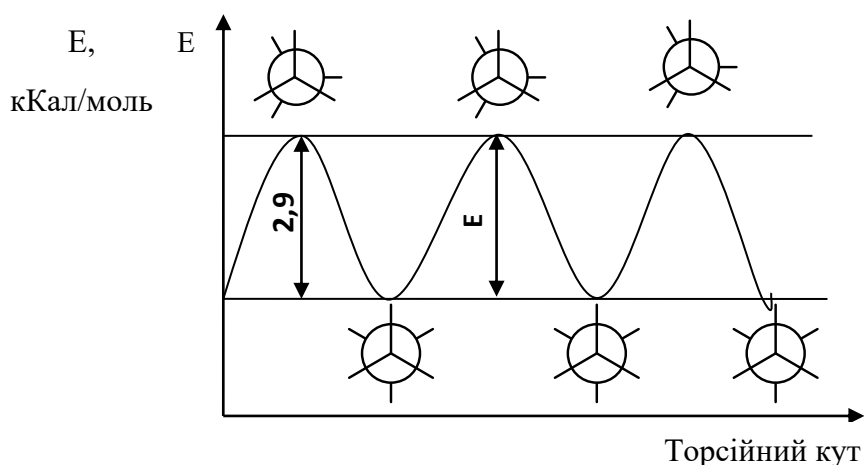


Рисунок 1.4. Енергетична діаграма конформаційних перетворень етану

Для пропану існує дві конформації (рис. 1.5), для бутану шість (рис. 1.6).

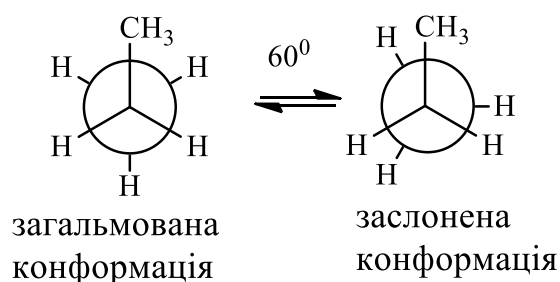


Рисунок 1.5. Конформації пропану

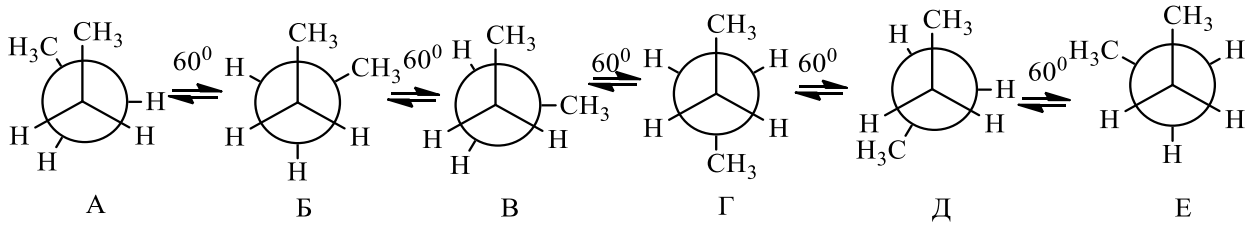


Рисунок 1.6. Конформації бутану

Визначення структури і складу конформерів та енергій обертання є завданням конформаційного аналізу.

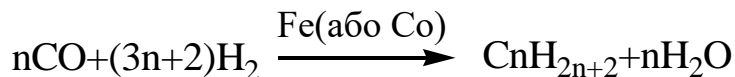
Методи добування

Промислові методи

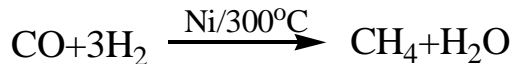
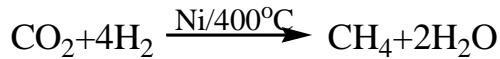
1. Фракційна перегонка:

- природного газу (CH_4 з невеликими домішками C_2H_6 , C_2H_8 , C_4H_{10});
- бензинової фракції нафти (C_5 - C_{11}).

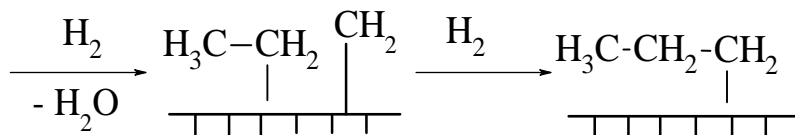
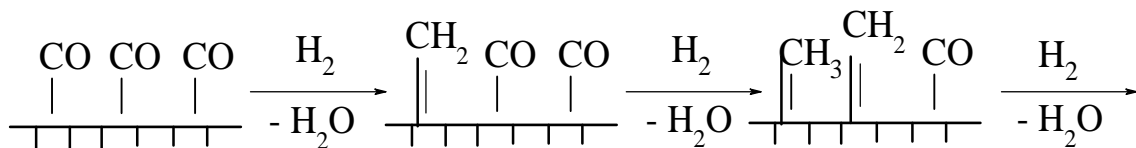
2. Каталітичне гідрування CO та CO_2 (метод Фішера–Тропша):



(П. Собатьє, А. Сандеран):



Метод Фішера–Тропша в сучасній інтерпретації використовується для добування моторного палива та окремих вуглеводнів (циклоалкани, арили). Механізм реакції складний, в основі його лежить сорбція CO на поверхні каталізатора:

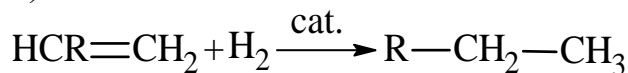


Побічні продукти – спирти, альдегіди.

Лабораторні методи

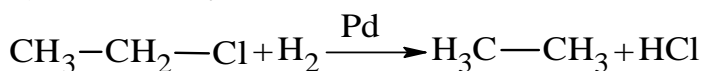
1. Каталітичне гідрування дає алкани з тією ж кількістю атомів Карбону та такою ж будовою вуглецевого ланцюга:

а) алкенів:

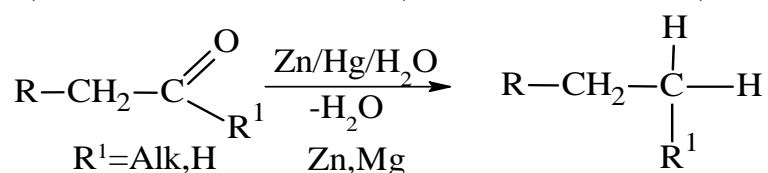


Каталізатори – Pd, Pt, Ni (колоїдні або дрібнодисперсні), $\text{Cu}(\text{CrO}_2)_2$.

б) галогеноуглеводнів:



в) альдегідів та кетонів (метод Клеменсена):

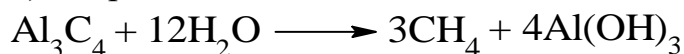


2. Реакції металоорганічних сполук з H_2O

а) відновленням магнійорганічних сполук:

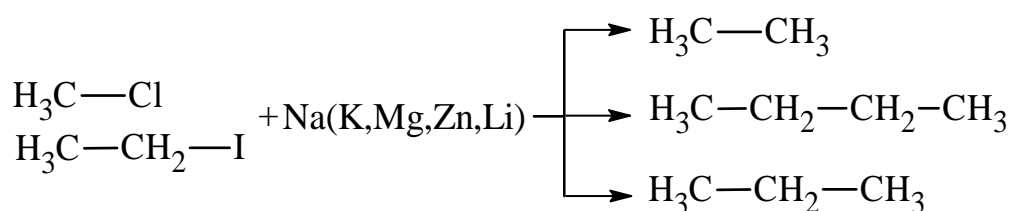


б) з карбідів:



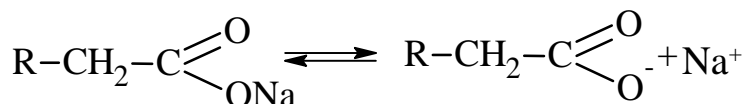
Добування зі збільшенням вуглецевого ланцюга

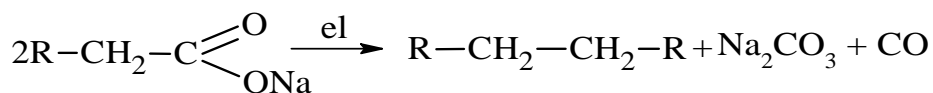
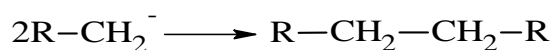
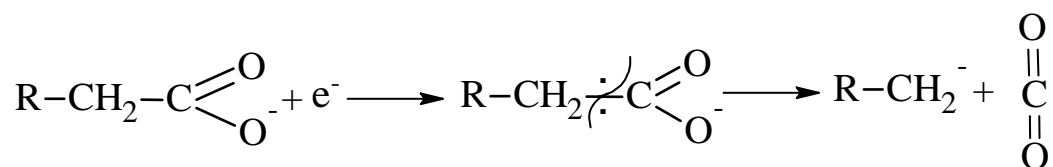
3. Реакція Вюрца (1855 р.) – насичені вуглеводні здобувають зі сполук із меншою кількістю атомів С:



Первинні галогеналкіли утворюють вуглеводні з високим виходом. У випадку третинних галогеналкілів вихід 10–20 %, навіть якщо використовувати каталізатори – сполуки ртуті та міді.

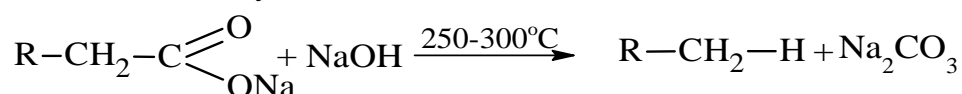
4. Електроліз солей карбонових кислот (синтез Кольбе, 1849 р.):





5. Розклад солей карбонових кислот

Нагрівання солей карбонових кислот супроводжується декарбоксілюванням і зменшенням вуглецевого ланцюга.



Фізичні властивості

Фізичні властивості насичених вуглеводнів, так само, як і інших органічних сполук, визначаються їх складом та будовою.

1. Алкани – безбарвні речовини, що мають характерний «бензиновий» запах.
2. Алкани з кількістю атомів карбону $\text{C}_1\text{-C}_4$ – гази, $\text{C}_5\text{-C}_{15}$ – рідини, C_{16} і більше – тверді.
3. Температури топлення / кипіння в гомологічному ряду зростають (рис. 1.6), водночас різниця температур топлення / кипіння найближчих гомологів весь час зменшується. Ізомери з нормальним ланцюгом киплять за вищої температури (температура кипіння н.-бутану $-0,5^\circ\text{C}$, а ізобутану -11°C). Температури топлення парних гомологів зазвичай вищі, ніж непарних.

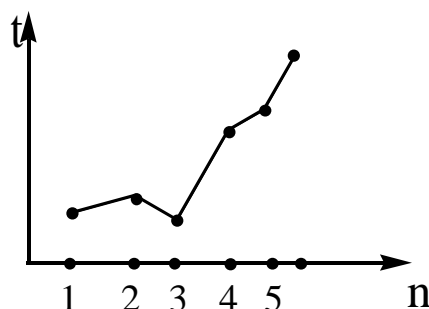


Рисунок 1.7. Зростання температури топлення / кипіння зі збільшенням кількості атомів C в молекулі

У низці випадків ізомери з більш розгалуженою структурою мають вищі температури топлення (н.-пентан $-129,8^\circ\text{C}$, ізопентан $-159,9^\circ\text{C}$, неопентан

–16,6 °С). Першим твердим вуглеводнем (температура топлення 104 °С) є один з ізоктанів – 2,2,3,3-тетраметилбутан.

Це пояснюється меншою взаємодією між молекулами розгалужених вуглеводнів. Відгалуження від головного ланцюга створюють просторові перешкоди для зближення молекул. Вуглеводні з розгалуженим ланцюгом мають меншу схильність до комплексоутворення, наприклад, із сечовиною ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$). Тому ізомери нормальної будови можна відділити від розгалужених за допомогою комплексів із сечовиною.

4. Густина алканів повільно зростає від 0,416 до 0,78 г/мл.

5. Насичені вуглеводні – неполярні та важкополярні сполуки. Розчинність їх у воді дуже мала.

6. Довжина зв'язку С-С дорівнює 0,154 нм, валентний кут – 109° 28'.

7. Алкани поглинають ультрафіолетове випромінювання в області довжин хвиль менше, ніж 200 нм. В ІЧ спектрі для них характерні смуги поглинання в області 2 800–3 000 см^{-1} (валентні коливання С-Н-зв'язку) та 1 380–1 470 см^{-1} (деформаційні коливання С-Н).

Хімічні властивості

Хімічні перетворення в алканах відбуваються або завдяки розриву С-С-зв'язків ($E = 83,6$ кКал/моль) або завдяки розриву С-Н-зв'язку ($E = 98,8$ кКал/моль), тому для алканів більш характерні реакції розщеплення та заміщення. Хімічні реакції найчастіше йдуть із розщепленням С-Н-зв'язку, бо ці зв'язки більш доступні для дії реагентів.

Розщеплення С-С- або С-Н-зв'язку з утворенням вільних радикалів потребують значної енергії активації, і тому за звичайної температури йдуть лише у присутності каталізаторів. Так, насичені вуглеводні за звичайної температури не реагують із концентрованими кислотами, сильними окислювачами.

Реакції заміщення

Місце вступу замісників у молекулу насиченого вуглеводню визначається насамперед ймовірністю утворення того чи іншого радикала, тобто міцністю С-Н-зв'язку і стабільністю радикала, що утворюється. З даних табл. 1.6 видно, що найлегше розривається зв'язок С-Н між третинним атомом карбону і гідрогеном, потім між вторинним атомом карбону і гідрогеном (рис. 1.8). З іншого боку, третинні радикали менш стійкі завдяки +I ефекту алкільних груп.

Саме тому реакції заміщення в алканах у більшості випадків відбуваються вибірково – у третинного атома карбону.

Таблиця 1.6 – Енергії С-Н-зв'язків в алканах

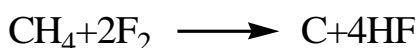
Сполука	Е _{С-Н} , кКал/моль
$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	101
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{H}$	96
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	94
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	89



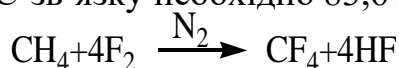
Рисунок 1.8. Схема гомолітичного розриву зв'язку (А) і утворення третинного радикала (Б)

1. Галогенування

А) Із F_2 реакція відбувається з вибухом, з розривом С-С-зв'язку:



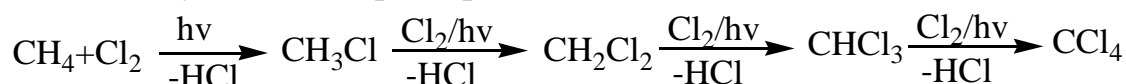
Заміщення водню в С-Н на F дає 115 кКал/моль енергії, тоді як для розриву С-С-зв'язку необхідно 83,6 кКал/моль. Під час хлорування – 23 кКал/моль.



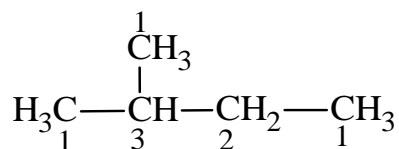
CoF_3

або

Б) З Cl_2 реакція відбувається під дією світла, за температури приблизно 300°C або в присутності каталізаторів S, I_2 , CuCl_2 , SbCl_3 , SnCl_2 та інших. Послідовно відбуваються перетворення:



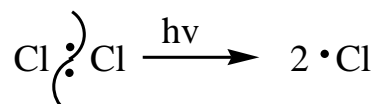
Співвідношення швидкостей заміщення гідрогену хлором (за 300°C) у первинних, вторинних і третинних дорівнює 1 : 3,25 : 4,3. Тому під час хлорування алканів враховують кількість С-Н-зв'язків кожного виду. Наприклад, 2-метилбутан має два види первинних, один вторинний і один третинний атоми карбону (кількість зв'язків С-Н відповідно 6, 3, 2 і 1):



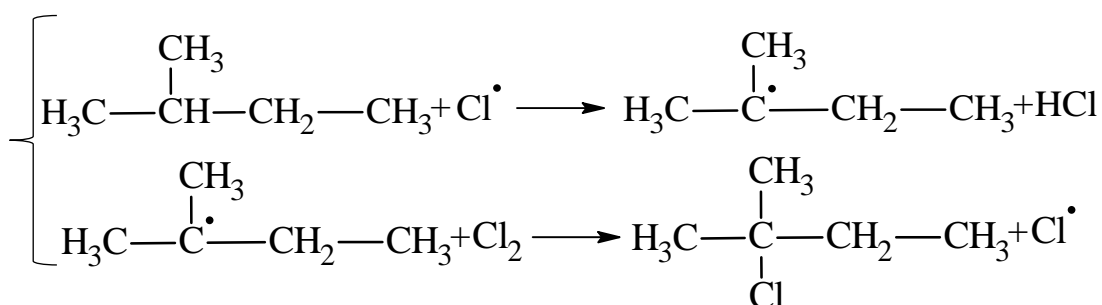
Тому кількість (моль) продуктів хлорування за первинними, вторинним і третинним атомами карбону відноситься як 6 : 3 : 6,5 : 4,3.

Реакція здійснюється за механізмом радикального заміщення S_R , що має три стадії: ініціювання, зростання ланцюга і обрив ланцюга.

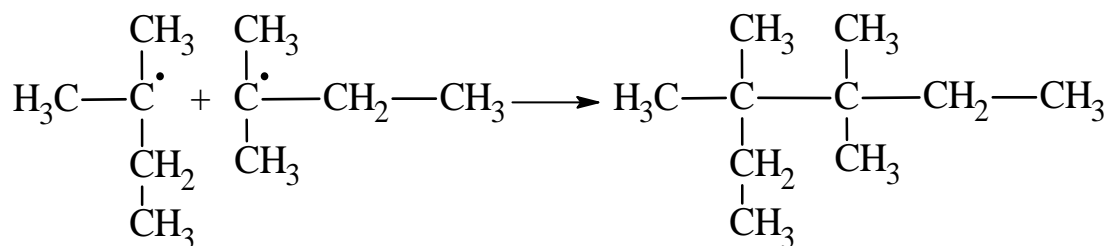
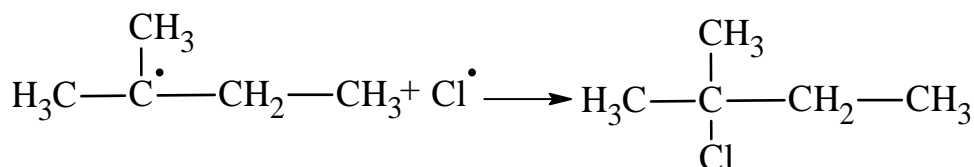
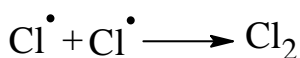
а) ініціювання:



б) зростання ланцюга (реакції повторюються):



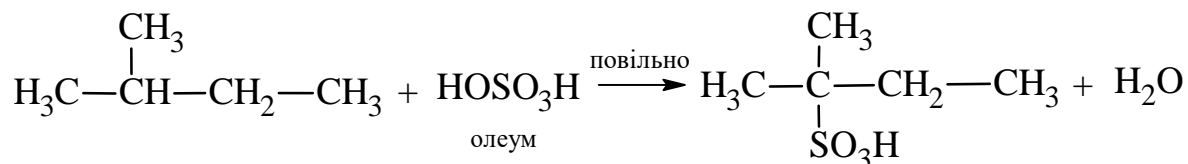
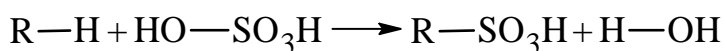
в) обрив ланцюга:



В) Бромовання – більш селективний та повільний процес.

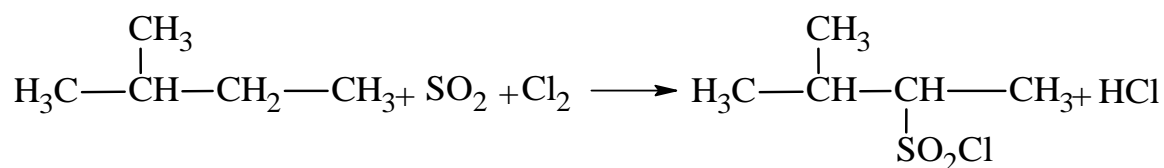
2. Сульфування

За звичайної температури H_2SO_4 на алкани не діє. Під час нагрівання кислота діє як окислювач. Але димляча H_2SO_4 з вищими алканами дає сульфокислоти:

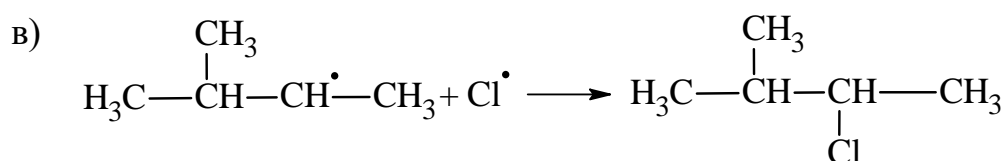
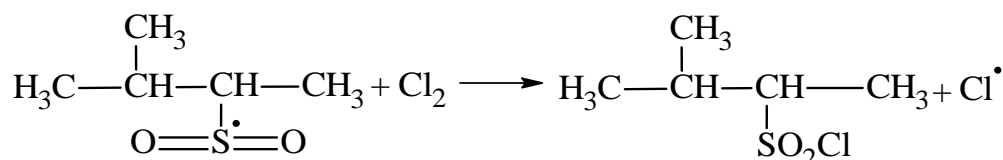
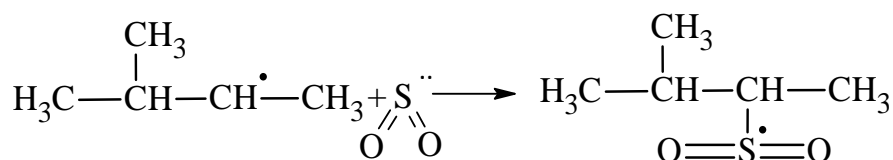
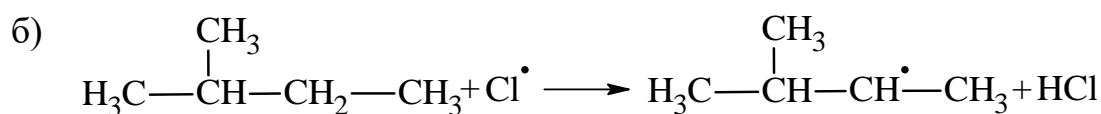
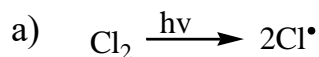


3. Сульфохлорування

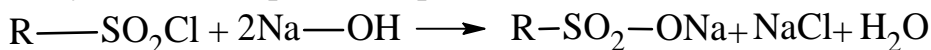
Здійснюється під дією кванта світла ($h\nu$) або в присутності каталізатора. В реакцію $C_{\text{трет}}-H$ не вступають.



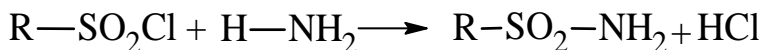
Механізм S_R :



Реакція сульфохлорування алканів використана в 1939–1940 рр. у Німеччині для здобування замінників мила. Алкансульfoxлориди дією лугу перетворювались у солі сульфокислот, які змішувались із содою або силікатами та застосовувались як пральні порошки:

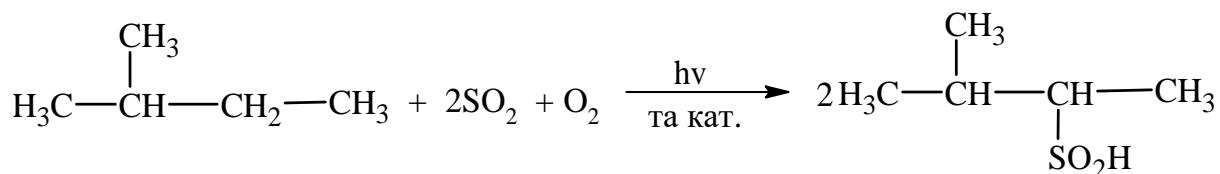


Сульфохлориди використовують у шкіряній та текстильній промисловості.

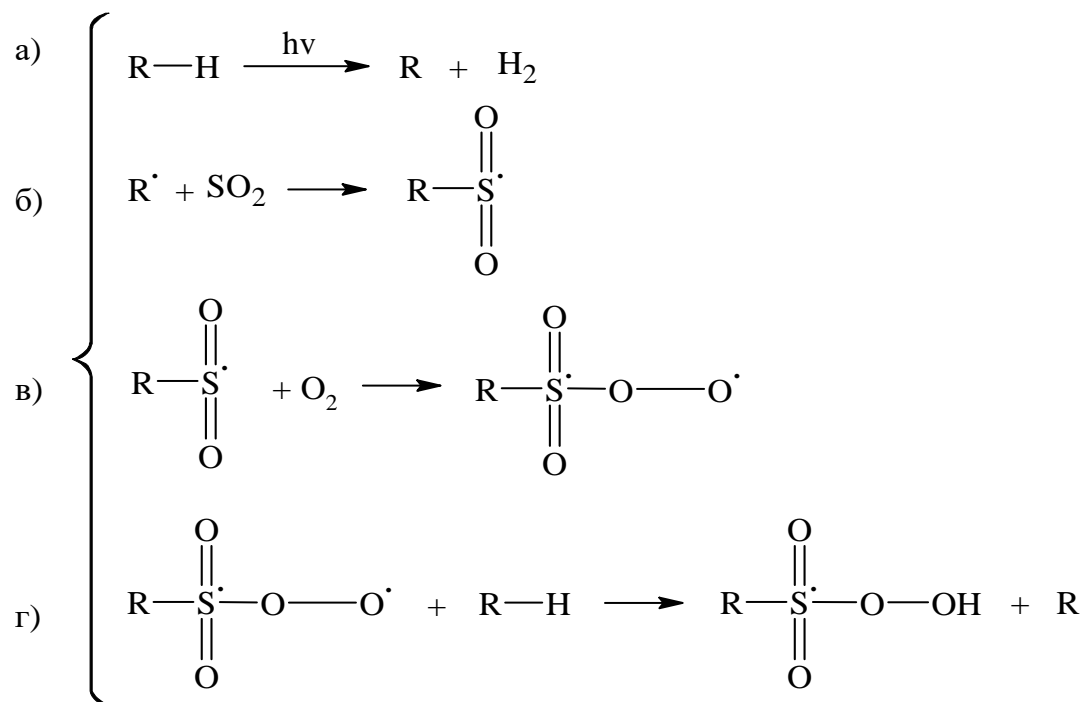


Сульфаміди – емульгатори для виготовлення відбілювальних засобів, поверхнево-активні речовини для обробки металів та ін.

4. Сульфоокислення



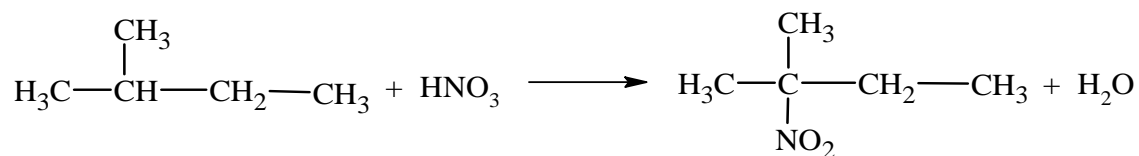
Запропонований механізм:



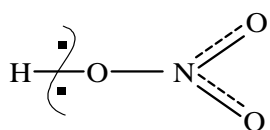
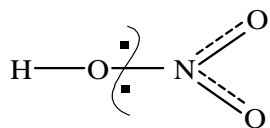
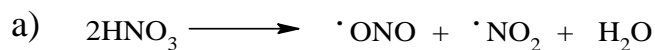
5. Нітрування (реакція М. І. Коновалова, 1888 р.)

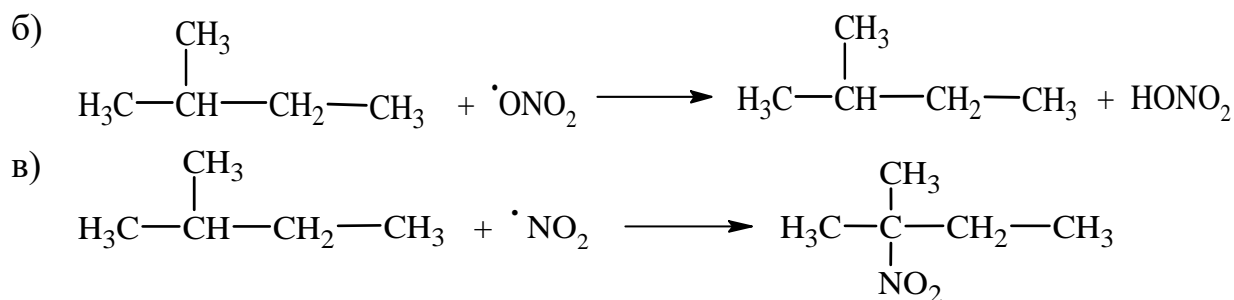
Концентрованою HNO_3 або сумішшю HNO_3 та сірчаної кислоти алкани окислюються. Нітруються алкани розведеною HNO_3 (10–25 %) у запаяних ампулах за 140–150 °С (реакція Коновалова) або у газовій фазі HNO_3 (реакція Гесса, 1930 р.) або NO_2 (реакція Шоригіна).

В рідкій фазі:

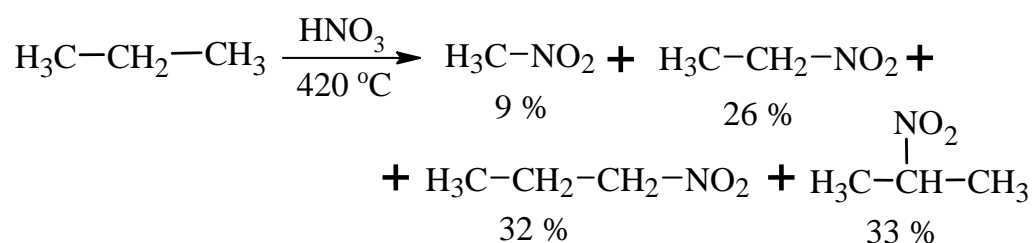


Механізм S_R :



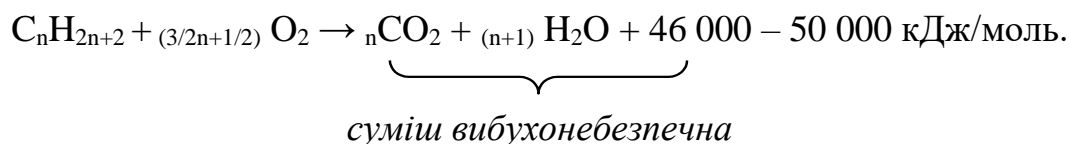


У промисловості використовують парофазне нітрування HNO_3 (реакція Гесса). Пари алкана і HNO_3 у спеціальних реакторах короткочасно (0,2–2 с) нагрівають до 420–480 °С та швидко охолоджують. Із CH_4 утворюється CH_3NO_2 . Під час нітрування етану, пропану та інших відбувається розрив С-С-зв'язку та утворюється суміш нітроалканів, яка розділяється фракційною перегонкою:



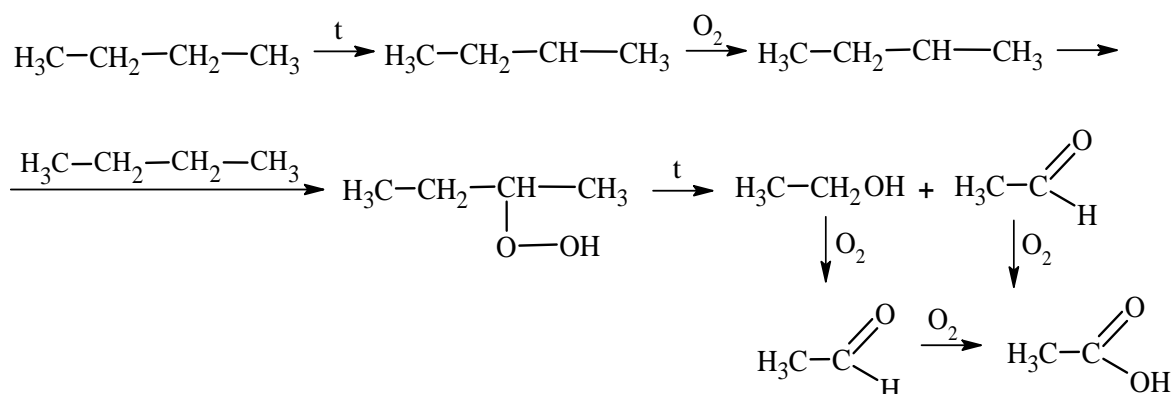
На нітрування витрачається 40 % HNO_3 . Решта кислоти витрачається як окислювач. Тому разом із NO_2 -сполуками видобувають кисневмісні сполуки – спирти, альдегіди, кетони, кислоти, а також ненасичені сполуки.

6. Окислення киснем



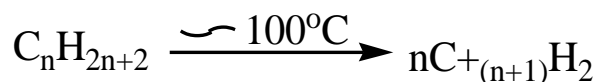
Окисленням алканів у газоподібній або рідкій фазі повітрям або O_2 в присутності каталізаторів можна здобути продукти часткового окислення – спирти, але здебільшого утворюються карбонові кислоти.

Схема окислення бутану до оцтової кислоти (промисловий метод):



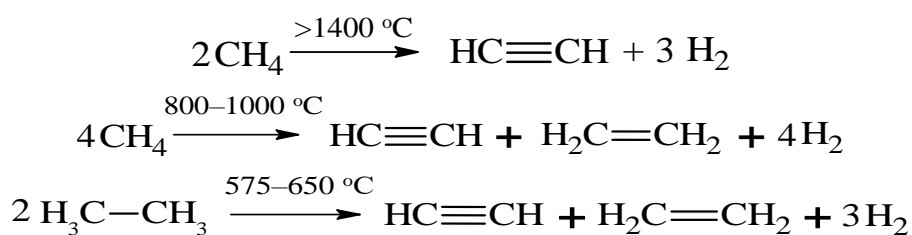
7. Крекінг (термічний розклад) алканів

За температури вище 500 °С алкани стають нестабільними та розпадаються з виділенням H_2 та вуглеводів з меншою молярною масою. Ця реакція є дешевим методом здобування H_2 та газової сажі.

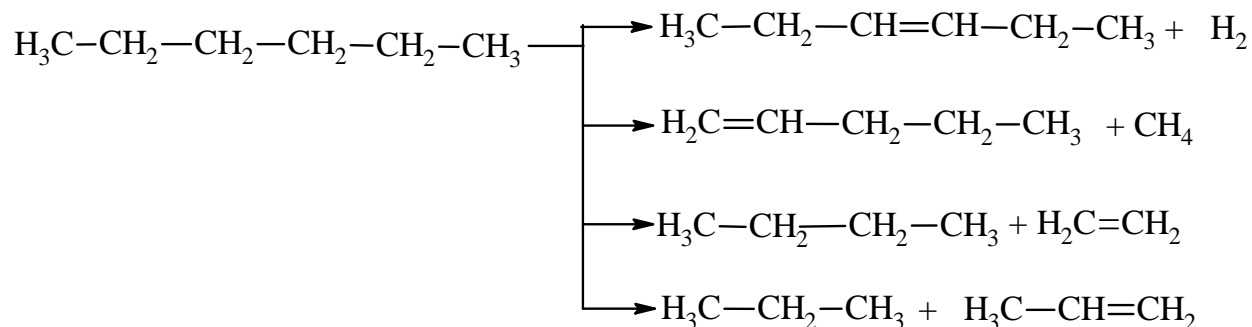


Початкова температура розкладу насичених вуглеводнів залежить від їх молярної маси та будови. Чим більша молярна маса та чим більш розгалужений вуглецевий ланцюг, тим легше розщеплюються вуглеводні під час нагрівання.

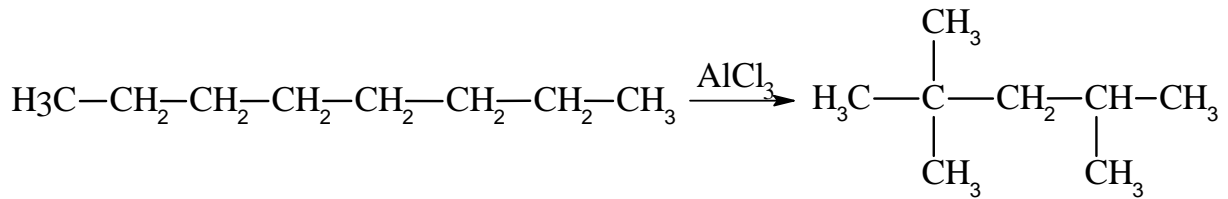
Під час крекінгу відбувається гемолітичний розрив С-С- та С-Н-зв'язків. Найскладніше розкладається CH_4 :



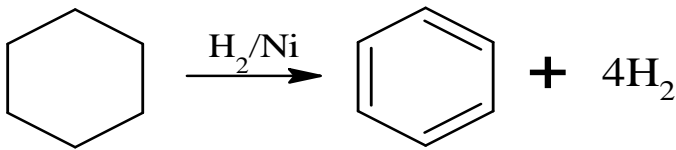
Алкани з довшим вуглецевим ланцюгом утворюють ненасичені вуглеводні або розкладаються на вуглеводні з меншою молярною масою. Термічний крекінг – 450–550 °С, 2–7 МПа (В. Г. Шухов, 1891 р.):



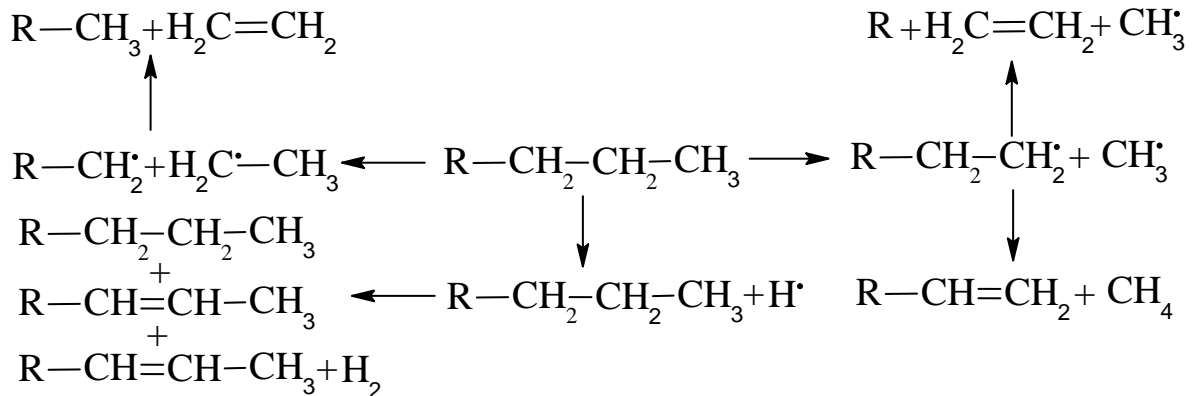
Використання каталізаторів (алюмосилікатів) зменшує температуру крекінгу (<450 °С) та збільшує кількість розгалужених вуглеводнів. Паралельно з крекінгом відбувається процес ізомеризації:



Для циклоалканів у цих умовах утворюються ароматичні сполуки:



Механізм крекінгу описується схемою:



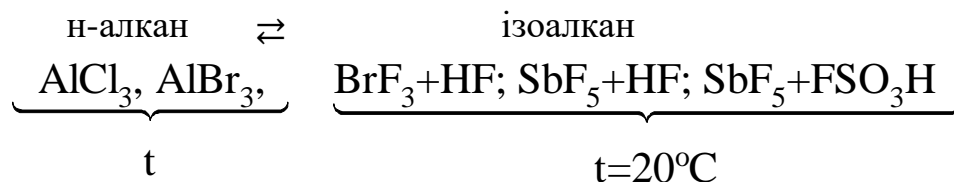
Розклад вільних радикалів відбувається за β-зв'язком відносно атома Карбону з непарним електроном.

8. Конверсія CH₄ з водяною парою

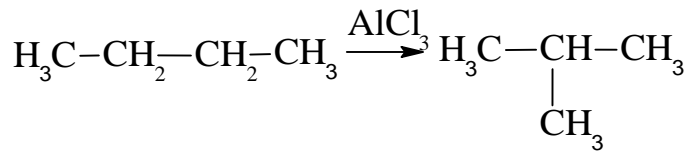


9. Ізомеризація (під час каталітичного крекінгу)

Під дією сильних електрофільних реагентів (кислот Льюїса) н-алкани частково перетворюються в ізоалкани та навпаки:

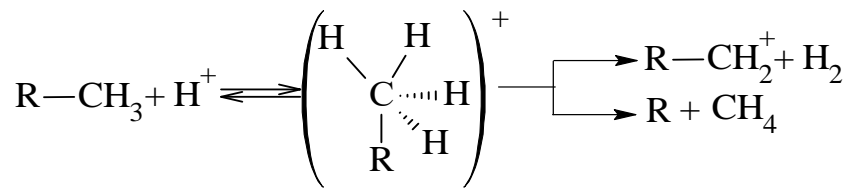


Ізомеризація можлива, починаючи з C_4H_{10} :



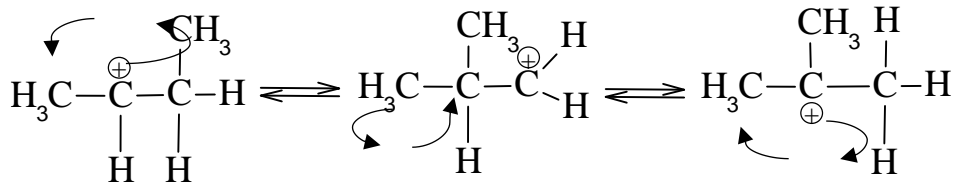
Чим більше атомів С в молекулі алкана, тим легше проходить ізомеризація. Це пояснюється зниженням енергії іонізації таких алканів, що полегшує взаємодію з електрофільним реагентом.

Механізм реакції:



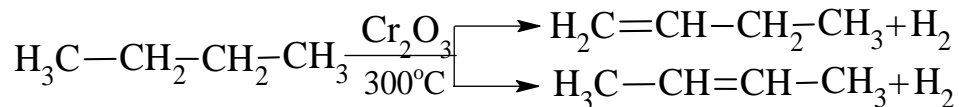
трицентровий зв'язок

Перегрупування карбкатиона:



Найбільш стійкі третинні карбкатиони, тому процес перегрупування в основному спрямований на утворення розгалужених алканів.

10. Дегідрування



Застосування

Побутовий газ, у виробництві ацетилену, сажі, F- і Cl-похідних вуглеводнів, для добування ненасичених вуглеводнів, пластмаси. Рідкі вуглеводні використовуються як моторне паливо, мастильний матеріал. Вони є основою парафіну, озокериту тощо.

1.3. АЛКЕНИ

До алкенів належать вуглеводні, в молекулах яких є атоми вуглецю, що зв'язані між собою подвійним зв'язком. Загальна формула C_nH_{2n} .

Перший представник гомологічного ряду алкенів – етилен $H_2C=CH_2$ (рис.1.9), далі пропілен $H_3C-CH=CH_2$.

Будова молекули

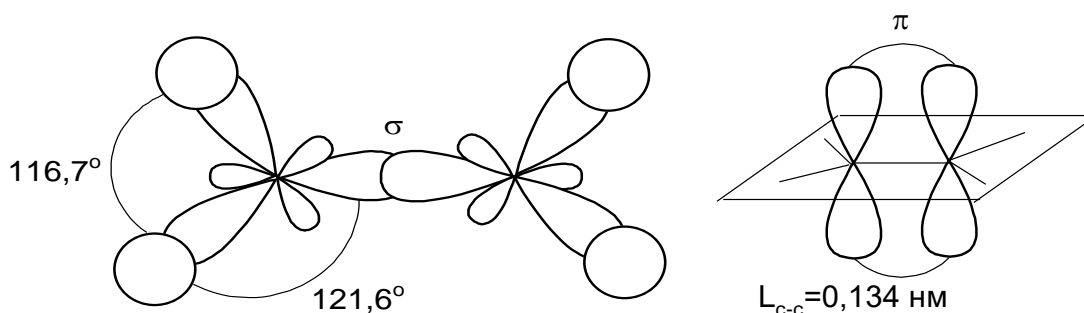
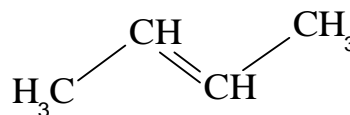
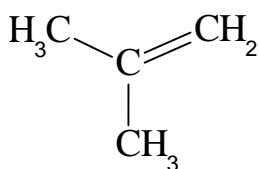


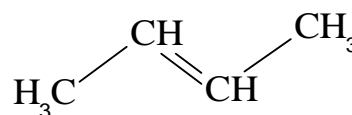
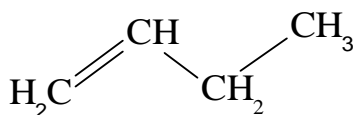
Рисунок 1.9. Будова етилену

Ізомерія

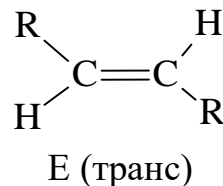
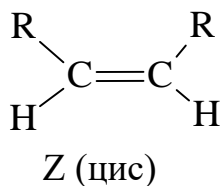
1. Ізомерія вуглецевого ланцюга:



2. Ізомерія положення кратного зв'язку:



3. Просторова (геометрична) ізомерія є наслідком неможливості у звичайних умовах вільного обертання навколо подвійного зв'язку. Розрізняють цис-ізомери і транс-ізомери.



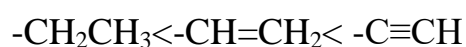
Цис-ізомер, якщо найстарші замісники R за подвійного зв'язку розташовані з одного боку подвійного зв'язку.

Транс-ізомер, якщо найстарші замісники розташовані з протилежних боків від подвійного зв'язку.

Якщо за подвійного зв'язку є 3 або 4 різні вуглеводневі або інші замісники, то позначки Z або E визначаються за просторовим розташуванням 2-х найстарших груп:

Правила визначення старшинства замісників

1. Старшинство замісників підвищується в рядах:

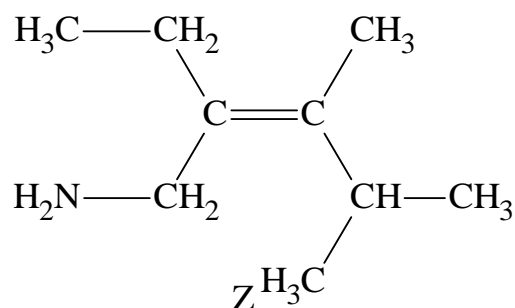
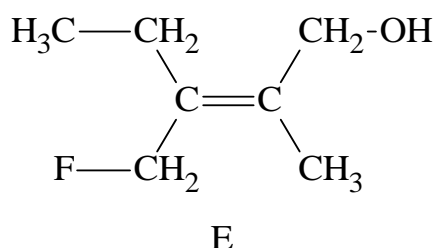


В основі визначення старшинства замісників знаходиться атомний номер елемента: $\text{H} < \text{Li} < \text{Be} < \text{B} < \text{C} < \text{N} < \text{O}$.

2. Якщо перші атоми замісника однакові, то старшинство замісника визначає «друга оболонка» атомів.

3. За однакової кількості базових атомів старшими є більш ненасичені замісники.

Якщо обидва найстарші замісники розташовані по один бік від подвійного зв'язку, то ізомер називається Z, якщо по різні, то E.



Методи добування

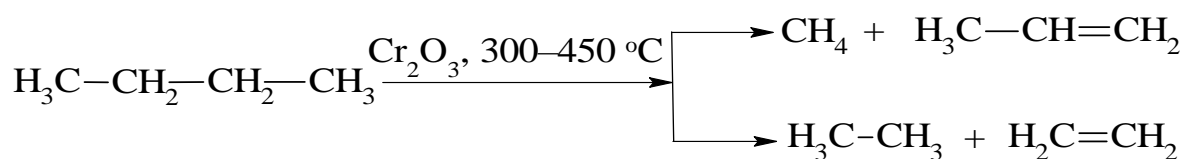
У природних умовах алкени зустрічаються в деяких сортах нафти (особливо в канадській нафті). З нафти виділенні індивідуальні алкени C_6H_{12} : $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$.

Реакції добування алкенів основані на відщепленні атомів або груп атомів від алканів або їх похідних. Меншою мірою застосовуються реакції, в яких алкени утворюються зі сполук із потрійним зв'язком або з декількома подвійними зв'язками, та реакції конденсації.

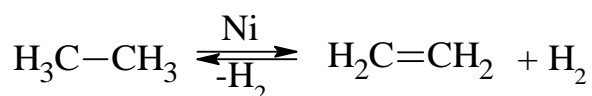
Промислові методи

1. Розгонка газоподібної частини продуктів крекінгу нафтових дистилятів, а також із газів коксування. Здобувають перші чотири вуглеводні ряду алкенів.

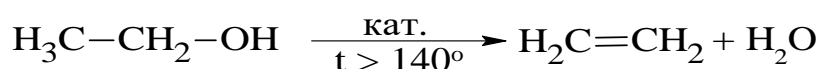
Каталізатор – спеціально виготовлена Cr_2O_3 :



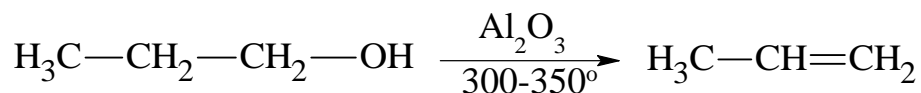
2. Дегідрування або дегідрогенізація



3. Дегідратація спиртів

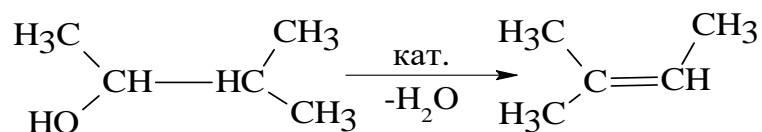


Каталізатори – кислоти (сірчана, фосфорна), кислі солі (KHSO_4), Al_2O_3 , P_2O_5 , солі Al та ін. У промисловості використовують каталізатор Al_2O_3 :

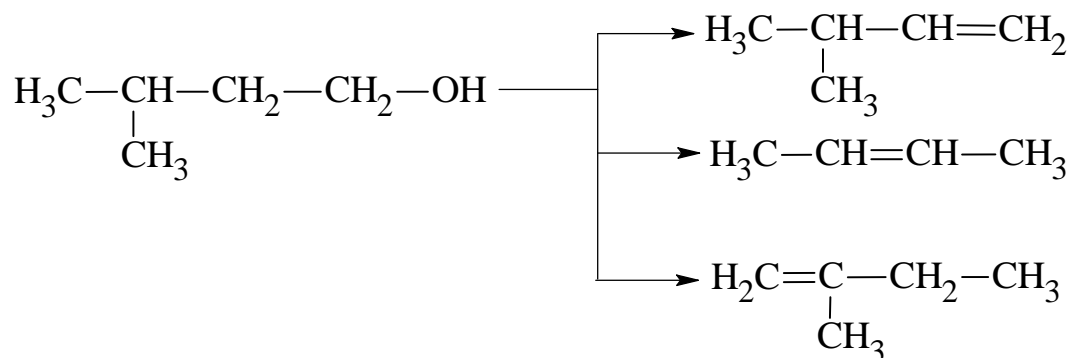


Найлегше дегідратуються третинні спирти, тому умови реакції залежать від будови спирту. Третинні спирти дегідратуються навіть під час перегонки.

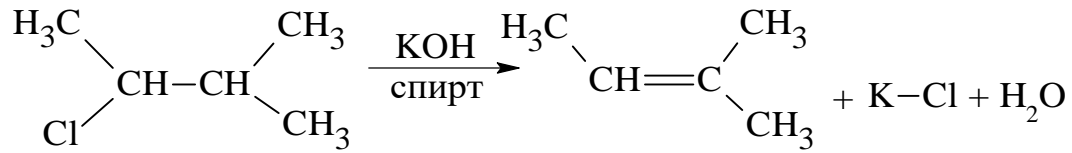
Порядок відщеплення води (або іншої несиметричної молекули) визначається **правилом Зайцева**: в реакції відщеплення молекули H-X ($\text{X} = \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ та ін.) найлегше відщеплюється водень від сусіднього з C-X найменш гідрогенізованого атома C.



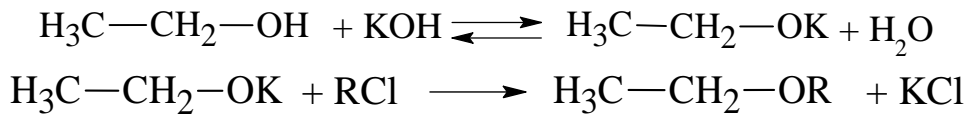
Під час дегідратації можливе переміщення подвійного зв'язку:



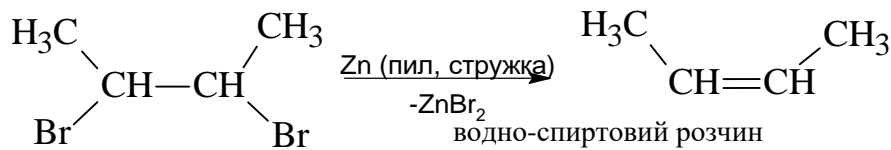
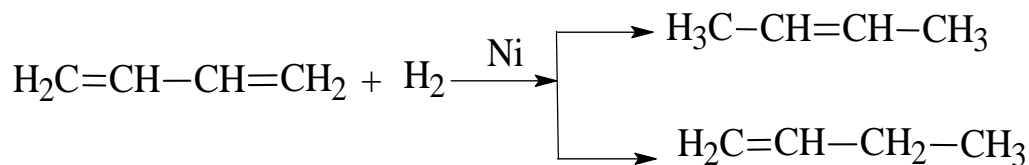
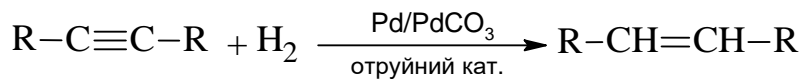
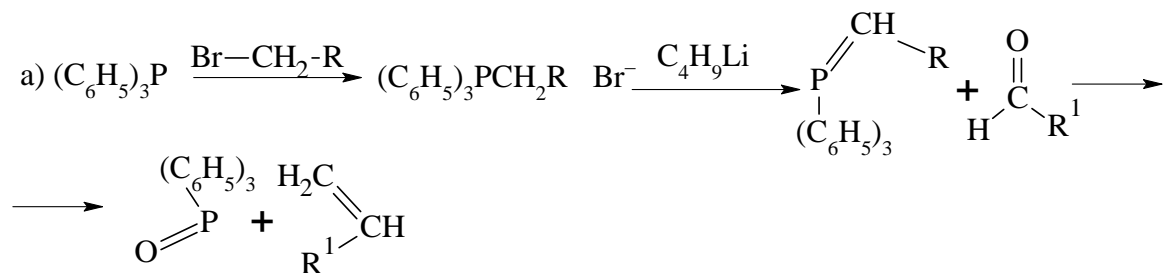
Лабораторні методи

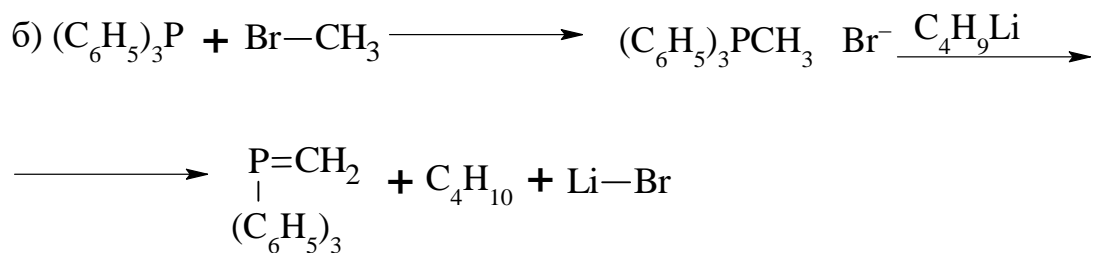
4. Дегідрогалогенування галогенвуглеводнів:

Використання спиртового розчинника робить можливою побічну реакцію – утворення простих ефірів:



Тому іноді відщеплення Н-Нal проводять за допомогою твердого роздільованого луку або органічної основи (диметиланілін або хінолін).

5. Дегалогенування віцінальних дигалогеновуглеводнів:**6. Гідрування дієнів або алкінів****7. Реакція Вітгіга базується на використанні фосфорорганічних сполук:**



Фізичні властивості

Агрегатний стан алкенів залежить від їх молекулярної маси, тобто від кількості атомів Карбону: $\text{C}_2\text{-C}_4$ – гази, $\text{C}_5\text{-C}_{17}$ – рідини, далі – тверді речовини.

Алкени – це безбарвні речовини зі слабким запахом, що посилюється з підвищенням молекулярної маси та розгалуженості С-скелета:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} > \rho_{\text{алкенів}} > \rho_{\text{алканів}}; \\ n_{\text{D}^{20}\text{алкенів}} > n_{\text{D}^{20}\text{алканів}}.$$

Подвійний зв'язок значно поляризованіший, ніж одинарний ($R_{\text{C-C}} = 1,296$, $R_{\text{C=C}} = 4,17$):

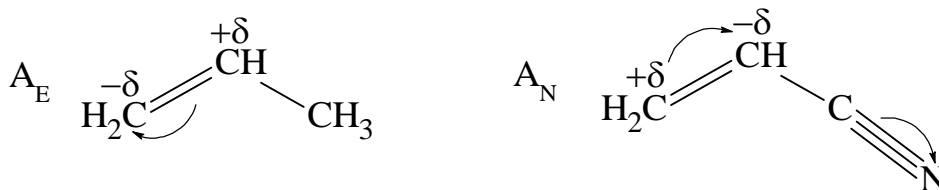
$$\begin{array}{ll} E_{\text{C=C}} = 615 \text{ кДж/моль}, & E_{\text{C-C}} = 344 \text{ кДж/моль}, \\ 147 \text{ кКал/моль}, & 82 \text{ кКал/моль}, \\ l_{\text{C=C}} = 0,314 \text{ нм}. & l_{\text{C-C}} = 0,154 \text{ нм}. \end{array}$$

Рухомість π -електронної системи дає змогу вивчати наявність π -зв'язку за допомогою УФ-спектрів: $\lambda = 180\text{--}200 \text{ нм}$.

$$\text{ІЧ-спектр: } \nu_{\text{C-H}} = 3\,000\text{--}3\,100, \nu_{\text{C-C}} = 1\,640\text{--}1\,660 \text{ см}^{-1}.$$

Хімічні властивості

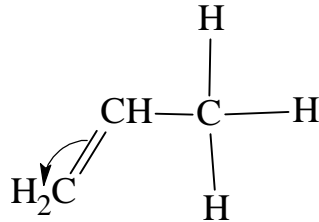
Головним структурним елементом, що визначає реакційну здатність алкенів, є подвійний зв'язок. Через те, що π -зв'язок менш міцний ($E = 615 - 344 = 271 \text{ кДж/моль}$), ніж σ -зв'язок ($E_{\text{C-C}} = 344 \text{ кДж/моль}$), у молекулі легше ривається π -зв'язок, внаслідок чого до місця подвійного зв'язку приєднуються два атоми або атомні групи.



У вуглеводнів підвищена електронна густина в області подвійного зв'язку робить характерною для них реакцію A_E . У похідних алкенів, що мають елект-

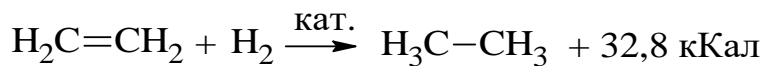
роноакцепторний замісник, в області подвійного зв'язку утворюється занижена електронна густина, тому і стають характерними реакції A_N .

В алкенах вінільна група виконує роль акцептора відносно вуглецевого ланцюга. Насамперед знижується електронна густина у першого сусіднього атома вуглецю (алільне положення):



Тому в алільне положення стає можливим заміщення (S). Враховуючи невелику полярність C-H-зв'язку, заміщення більш характерне радикальне S_R . Розглянемо послідовно ці процеси: A_E , S_R .

1. Гідрування

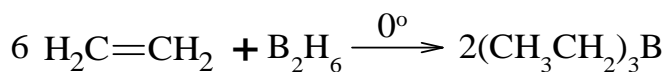


Каталізатор Ni (П. Сабатьє, Ж. Сандеран, 1899 р.), PtO₂ (Адамс).

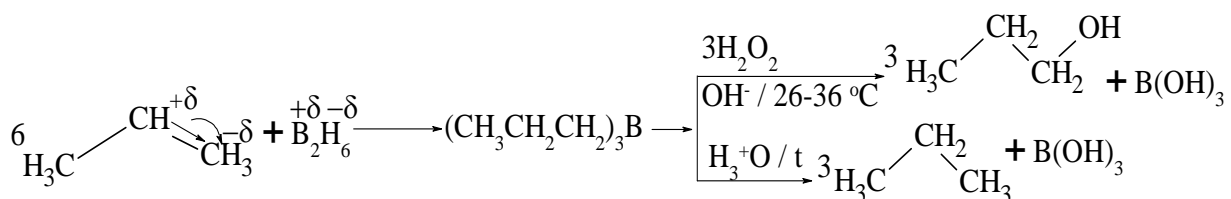
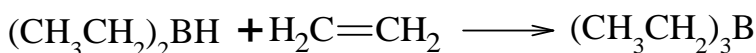
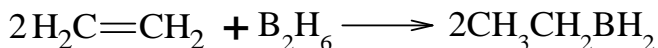
Для гідрування необхідна адсорбція молекули H₂ на каталізаторі з наступною реакцією алкена з H₂ на поверхні каталізатора. Тому легше гідруються алкени, що мають меншу кількість замісників (правило С. В. Лебедєва).

2. Гідроборування

Диборан (B₂H₆) легко приєднується як BH₃ до більшості алкенів, утворюючи під час цього триалкілбор:

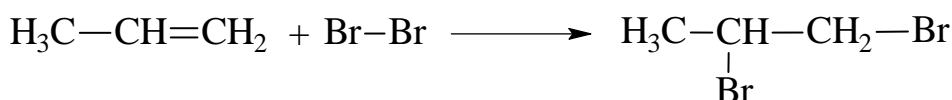


Реакція протікає у три стадії:



Бор атакує менш заміщений кінець подвійного зв'язку.

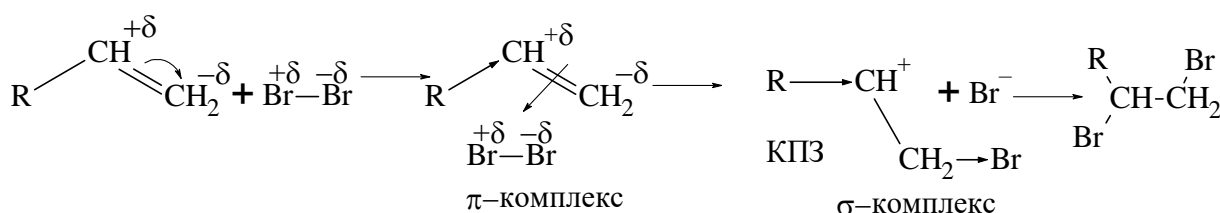
Галогенування відбувається легко:



Механізм A_E

Швидкість реакції залежить від природи галогену та будови алкена. Так, F_2 реагує зі спалахненням (займанням), приєднання двох атомів фтору звільняє 108 кКал/моль енергії, тоді як на розрив С-С-зв'язку необхідно лише 83,6 кКал/моль. Йод реагує повільно на сонячному світлі. Підвищення кількості замісників у разі подвійного зв'язку збільшує поляризацію етиленового зв'язку та стабільність проміжних йонів або радикалів. Це полегшує реакцію приєднання. Галогени можуть приєднувати за A_E та A_R . Реакція бромовання – якісна реакція на подвійний зв'язок в алкенах.

Механізм A_E характеризується транс-приєднанням за подвійним зв'язком:



Енергетичну діаграму реакції наведено на рис. 1.10.

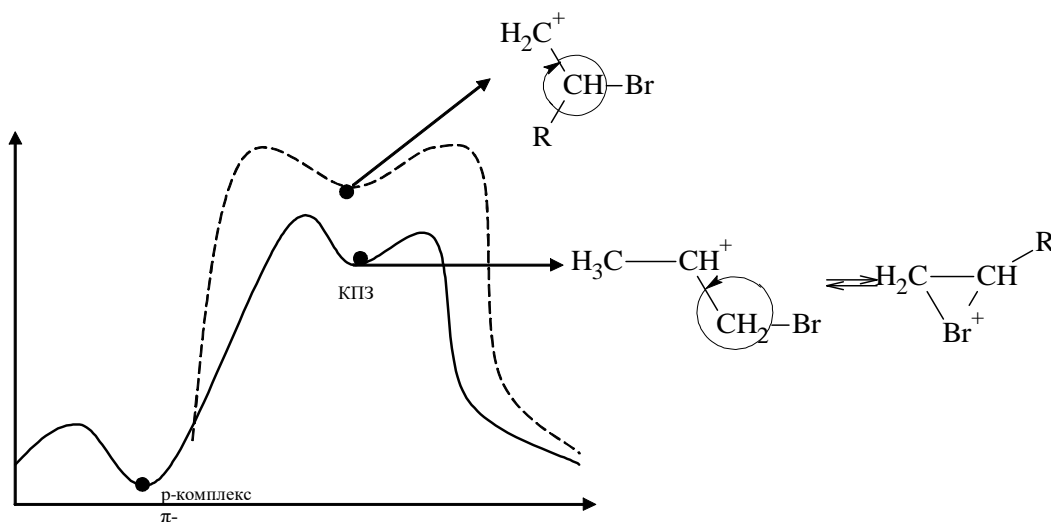
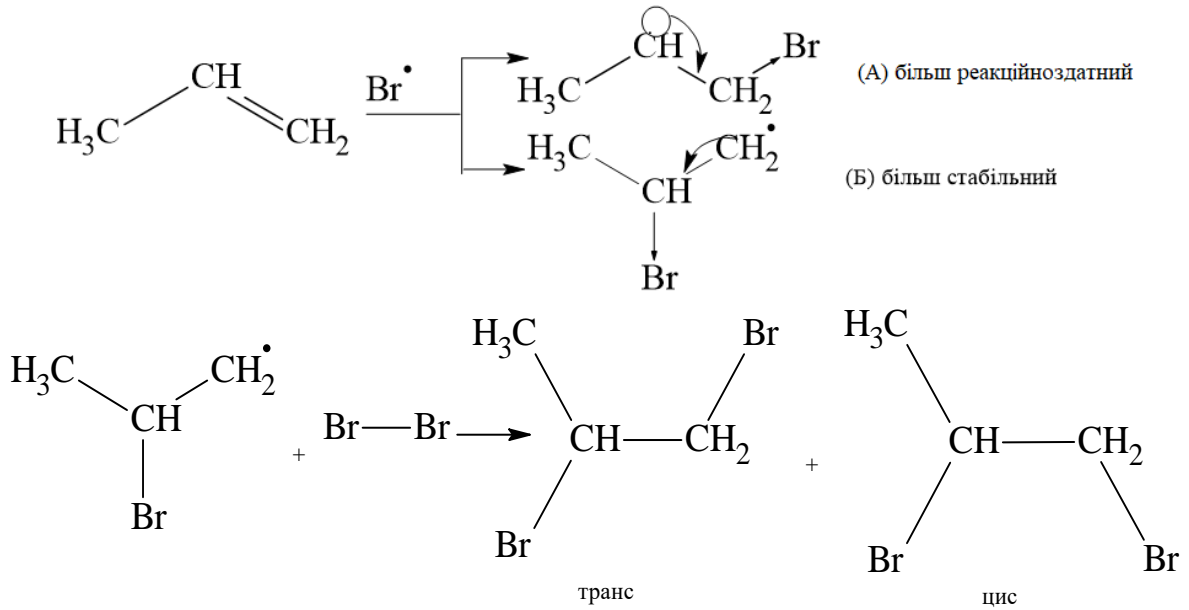


Рисунок 1.10. Енергетична діаграма електрофільного приєднання

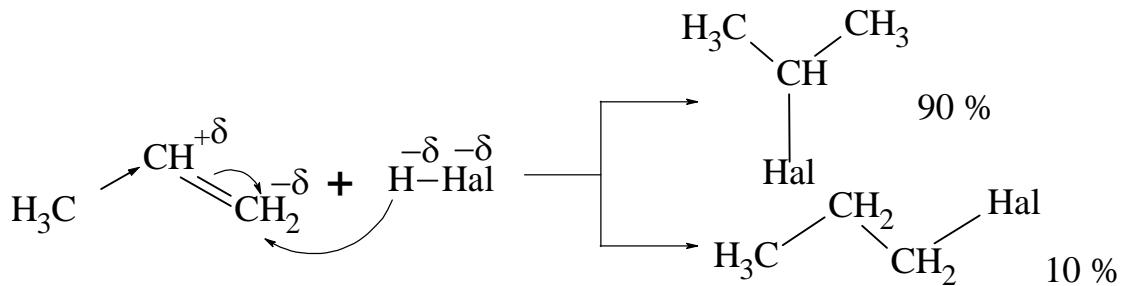
Механізм A_R

Під час радикального приєднання атоми галогену $\text{Br}-\text{Br} \xrightarrow{h\nu} 2\text{Br}^\bullet$ приєднуються до найбільш доступного з атомів вуглецю з утворенням найбільш стабільного з можливих радикалів. У випадку пропілену:

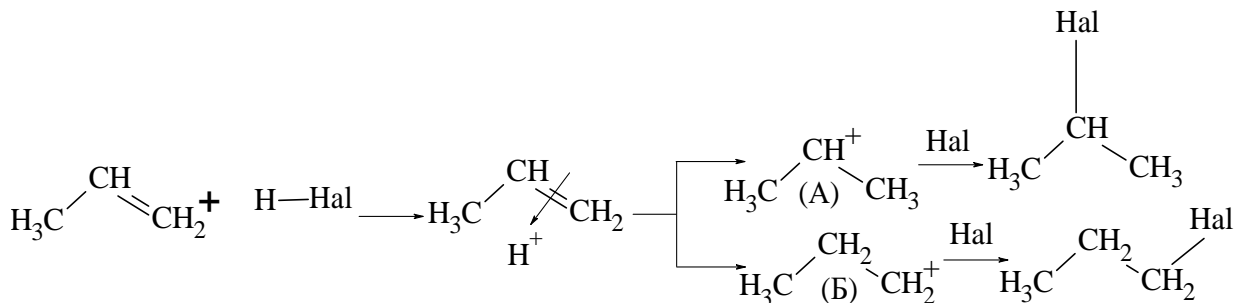


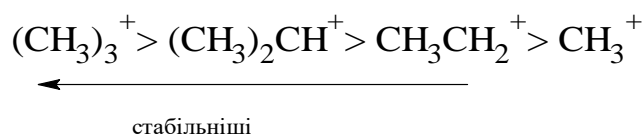
У разі радикального приєднання (A_R) не виконується стереоселективність – здобуваються транс- і цис-ізомери.

3. Гідрогалогенування



Електрони подвійного зв'язку зміщуються до кінцевого атома вуглецю, він стає більш електронегативним, тобто найактивніше притягує протон. До того ж має значення стабільність катіонів, що утворюються:



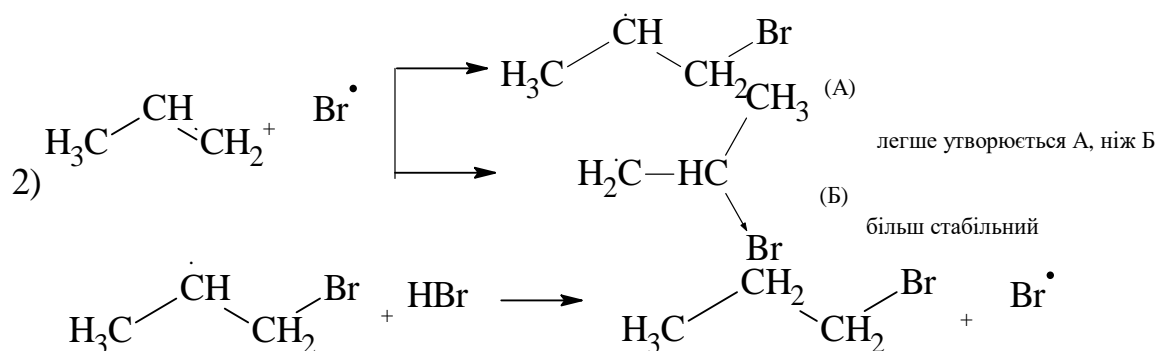
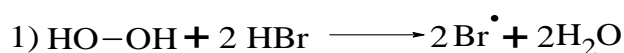


Приєднання несиметричних молекул Н-Х (Х = Hal, OH, OSO₃H та ін.) до несиметричних алкенів відбувається згідно з **правилом В. В. Марковникова**: водень спрямовується переважно до найбільш гідрогенізованого атома вуглецю.

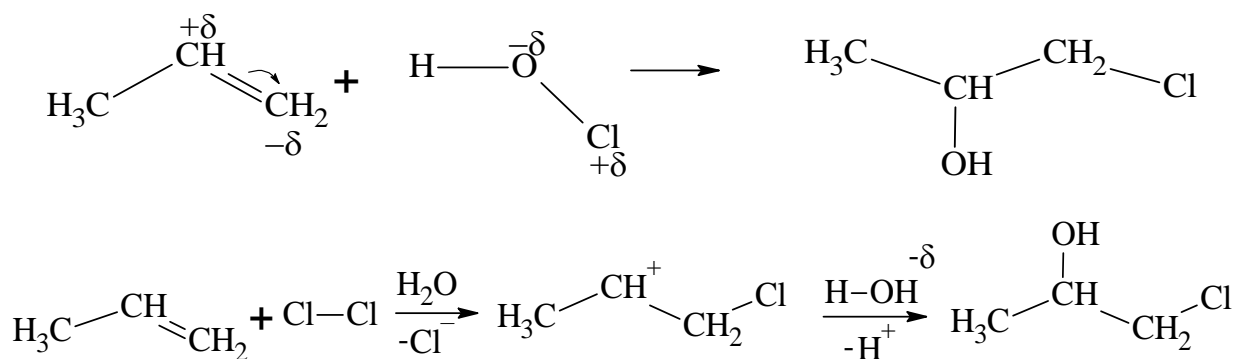
Правило Марковникова виконується лише під час гетеролітичного механізму приєднання Н-Hal.

Якщо реалізується гомолітичний механізм A_R, то приєднання Н-Hal відбувається у зворотному порядку (перекисний ефект Караша).

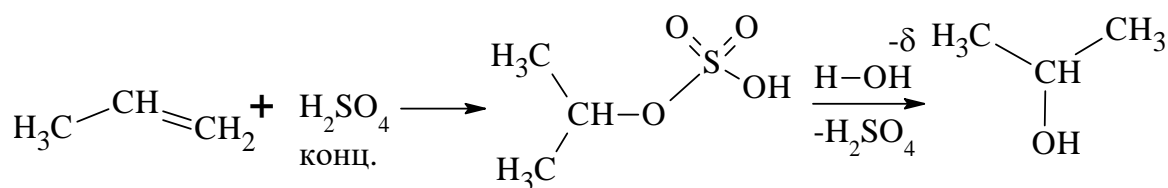
У разі наявності перекисів або кисню реалізується механізм A_R:



4. Гіпогалогенування



5. Гідратація



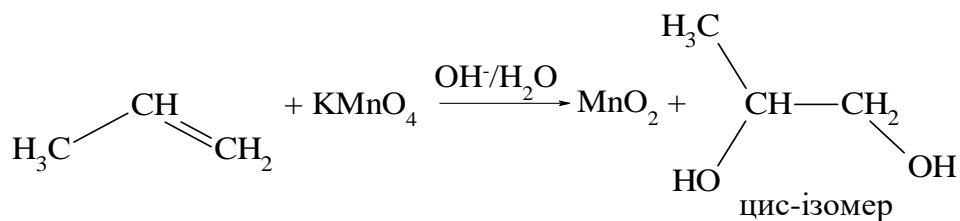
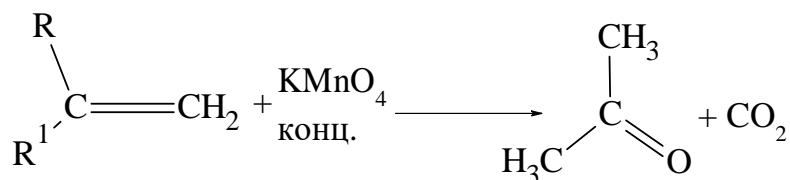
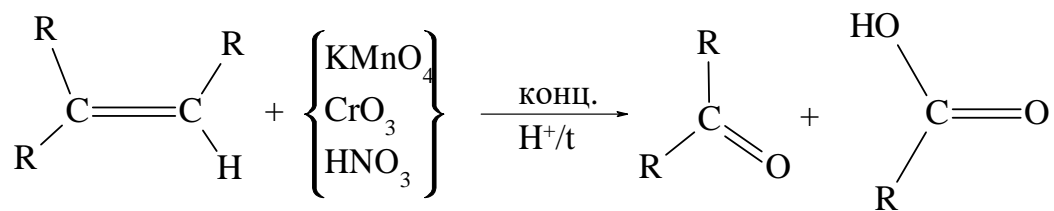
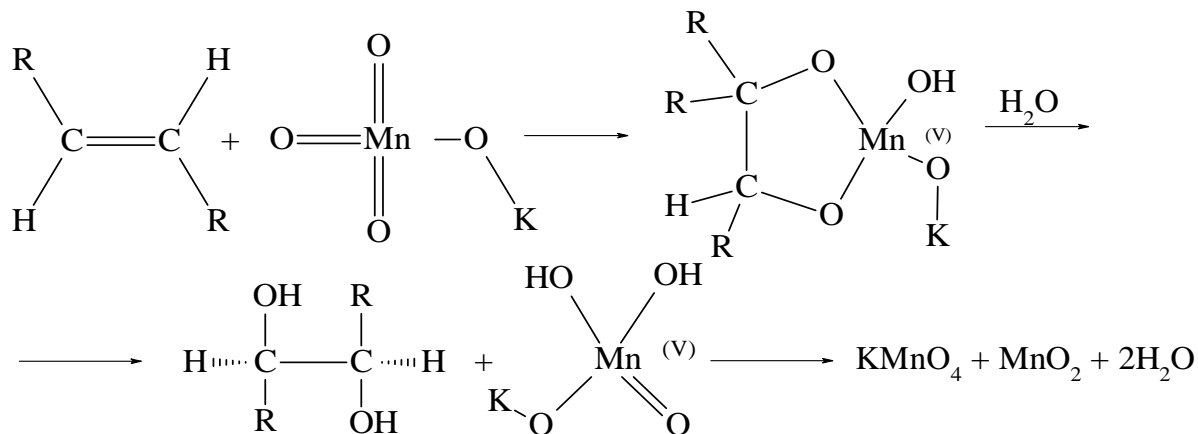
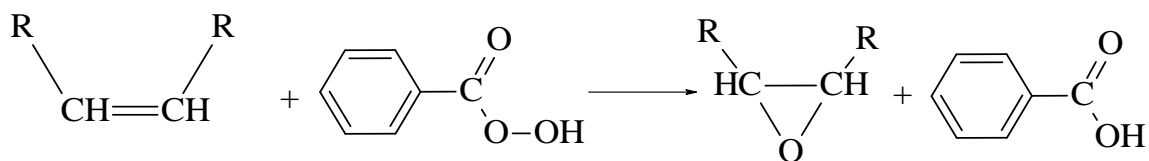


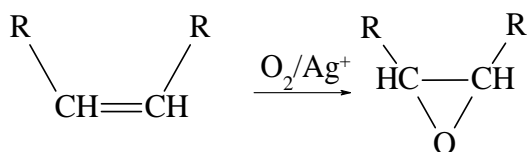
Схема реакції:



9. Окислення пероксикислотами і O₂ (реакція Прилежаєва, 1909 р.)

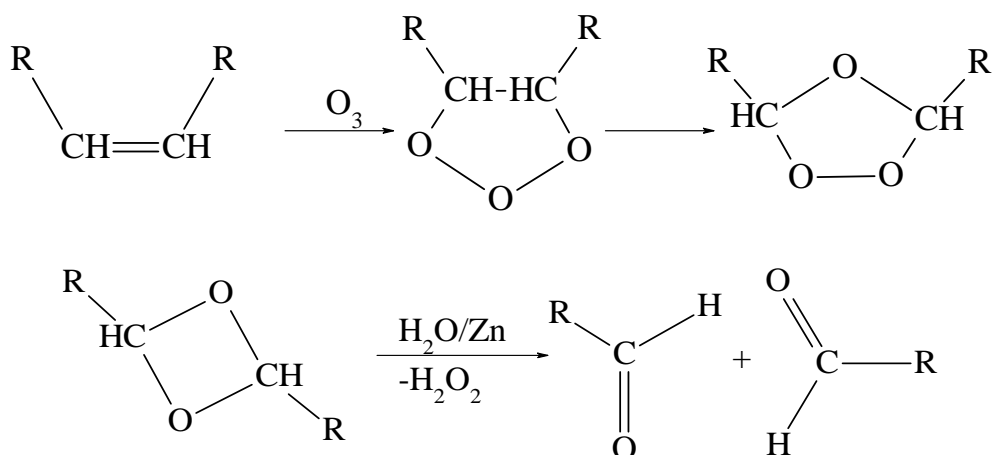


У промисловості окислюють киснем за наявності солей срібла:



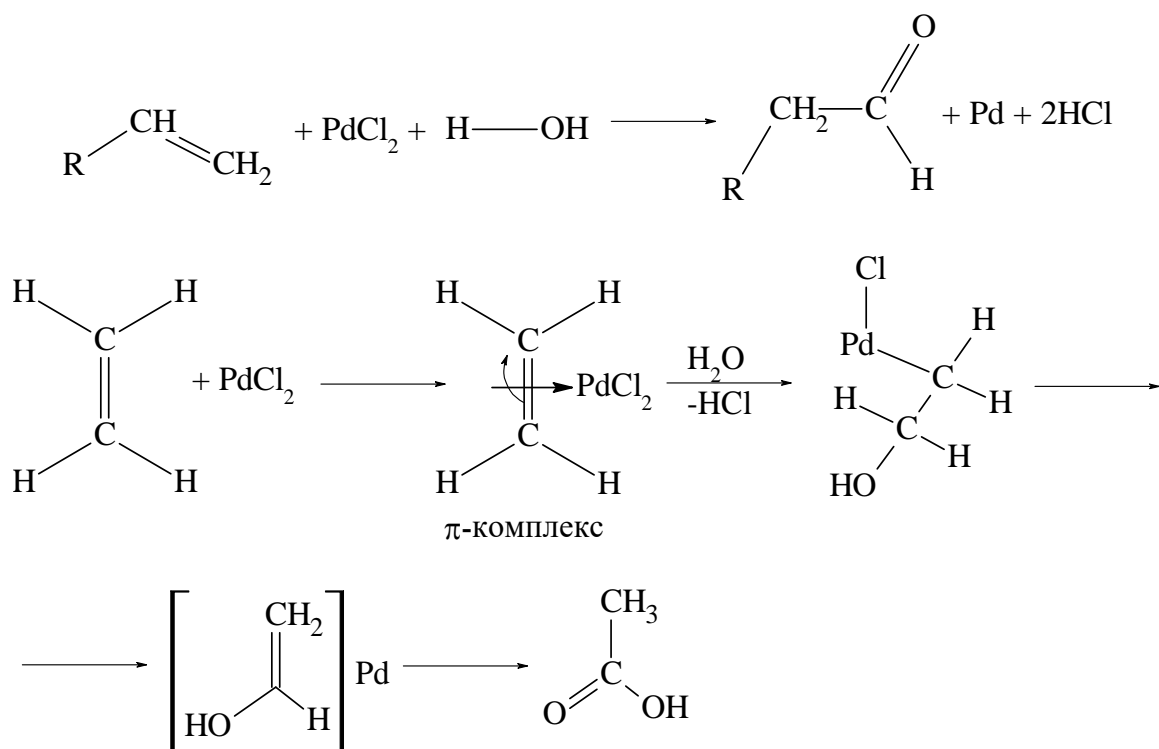
10. Озонування

Алкени легко реагують із O₃ з утворенням вибухових продуктів приєднання мольозонідів та озонідів:

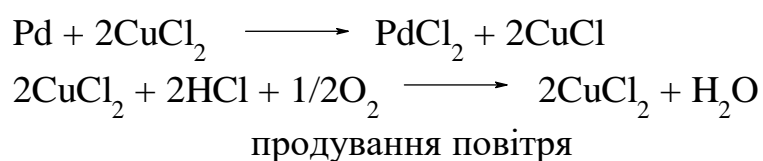


Використовують для встановлення будови алкену тому, що O_3 розщеплює молекулу алкену селективно за місцем подвійного зв'язку.

11. Окислення в присутності солей Pd

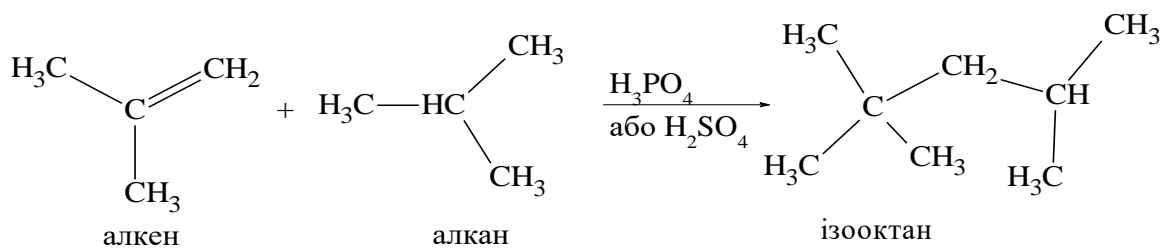


Ця реакція удосконалена до промислового методу добування оцтового альдегіду з етилену. Додаванням до реакційної суміші CuCl_2 досягається повернення Pd в реакцію:

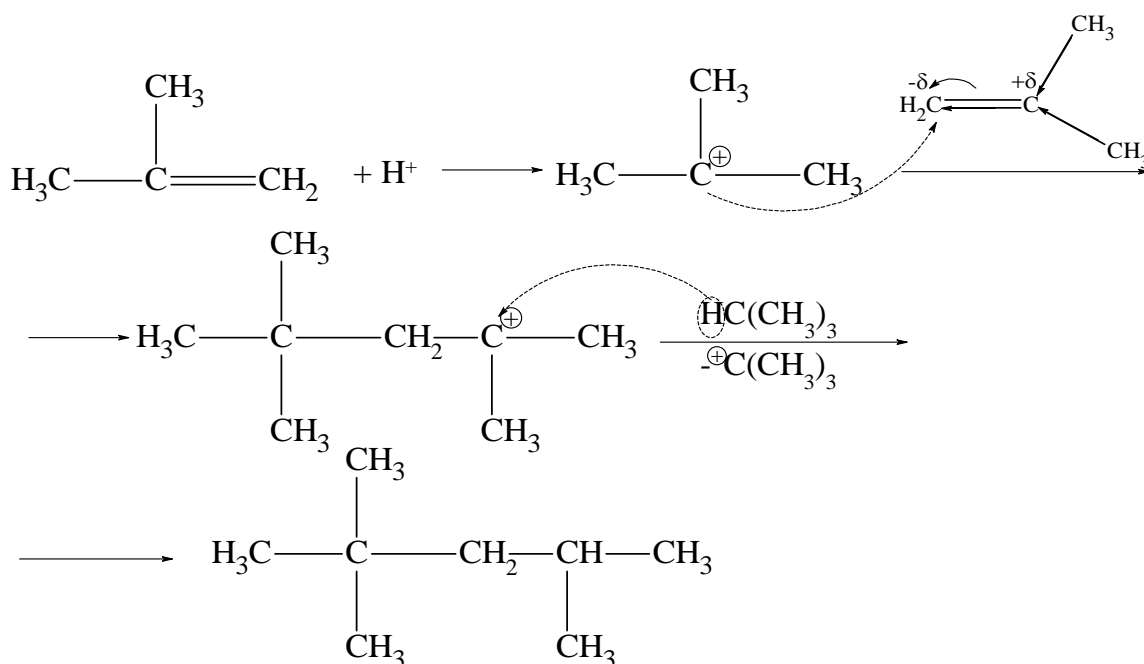


Олігомеризація та полімеризація

12. Алкилування



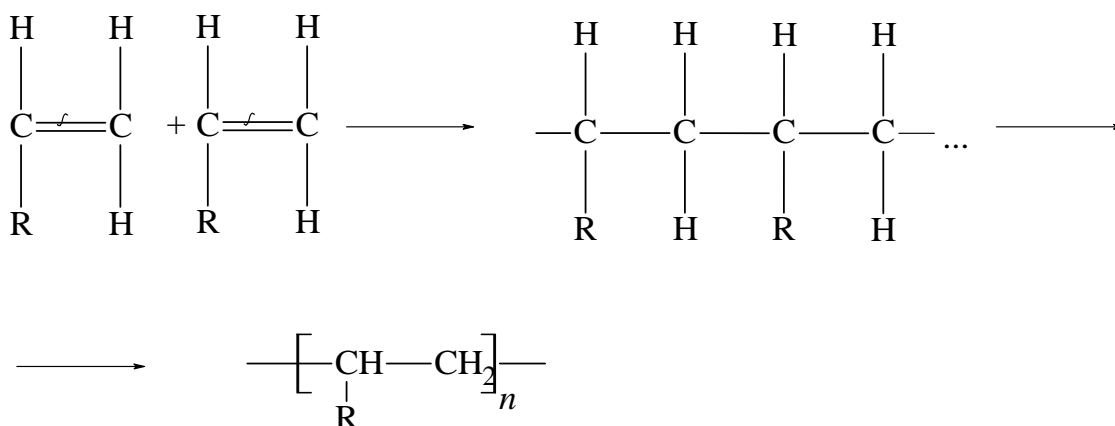
Механізм реакції:



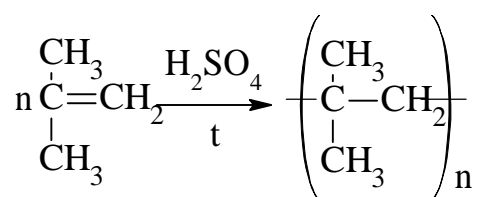
13. Полімеризація

Полімеризація відбувається під час нагрівання, надвисокого тиску, опромінювання, під дією вільних радикалів або каталізаторів.

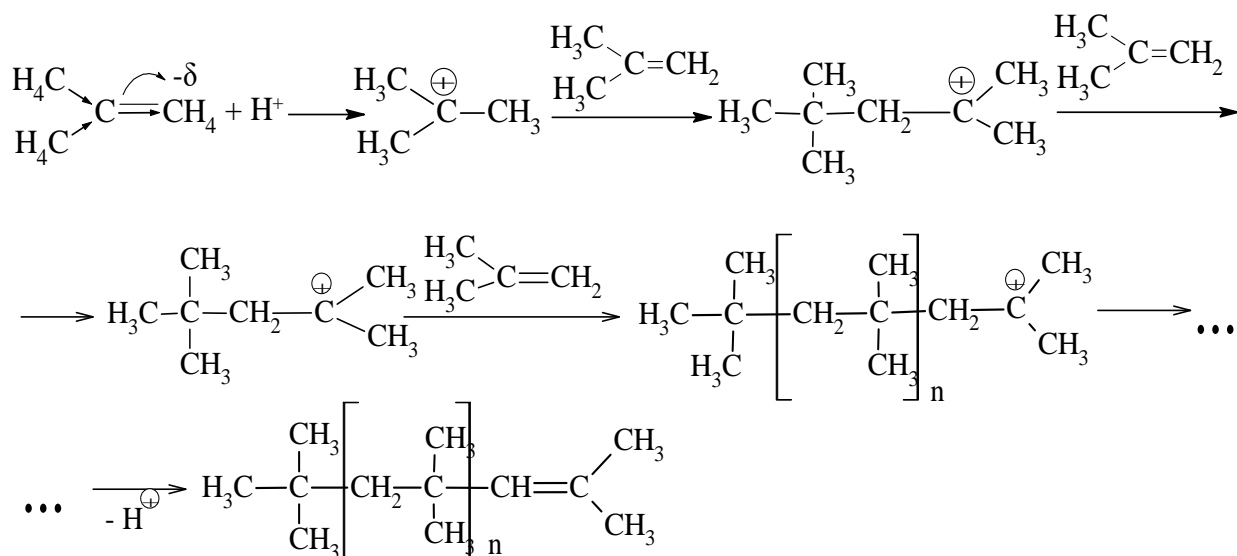
Схема реакції:



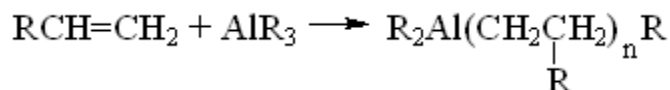
а) Катіонна – у присутності кислот:



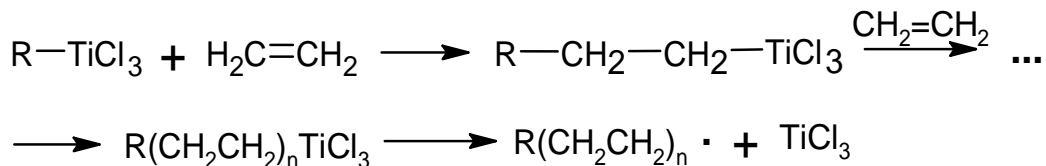
Механізм реакції:



У присутності Ме-органічних сполук:



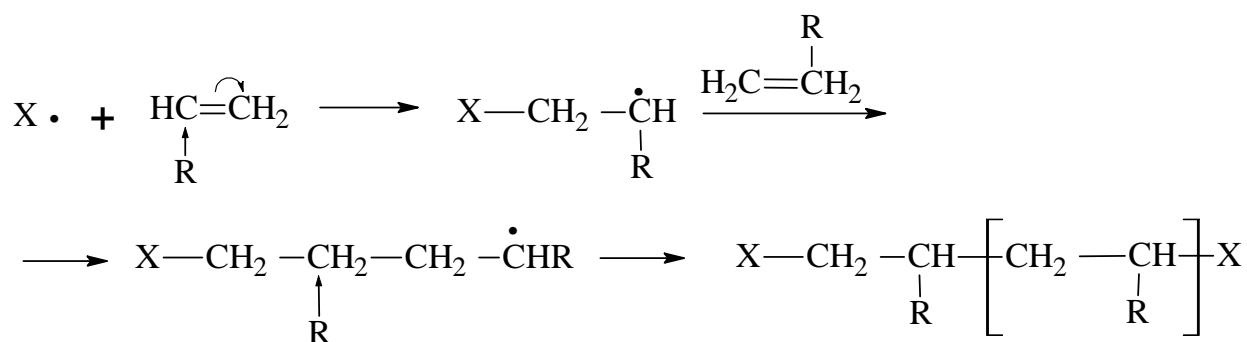
Алюмоорганічні сполуки активні в суміші з TiCl_4 (каталізатори К. Циглера і Дж. Натта, 1953–1955 р.):



$$p = \text{M.м} = 100\,000 \div 1\,000\,000,$$

Температура розм'якшення 125–130 °С, $\rho = 0,95 - 0,97 \text{ г/см}^3$. Такий поліетилен називають поліетиленом низького тиску.

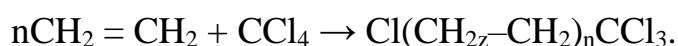
б) *Радикальна* ($R = H, CH_3, Cl$):



Найважче полімеризується етилен: $P = 150$ МПа (1 500 атм) і невелика кількість O_2 (ініціатор). Етилен в умовах реакції знаходиться в рідкому стані. Здобувають поліетилен з молекулярною масою $20\,000 \div 40\,000$ г/моль, що являє собою гнучку напівпрозору безбарвну масу з температурою розм'якшення $112\text{--}115$ °С, густиною $\rho = 0,92\text{--}0,93$ г/см³. Поліетилен використовують як електроізоляційний, пакувальний матеріал, плівки, трубопроводи. Поліетилен стійкий до дії кислот, лугів.

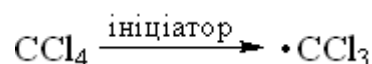
14. Теломеризація

Теломеризацією називають реакцію олігомеризації алкенів у присутності речовини – телогену, що є передавачем ланцюга. Внаслідок реакції утворюється суміш олігомерів (теломерів), кінцеві групи молекул яких являють собою частину телогену. Приклад реакції наведено для етилену:

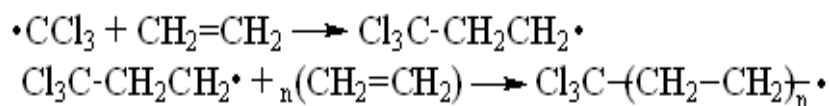


Механізм реакції:

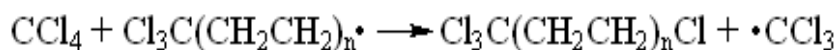
а) зародження ланцюга:



б) зростання ланцюга:

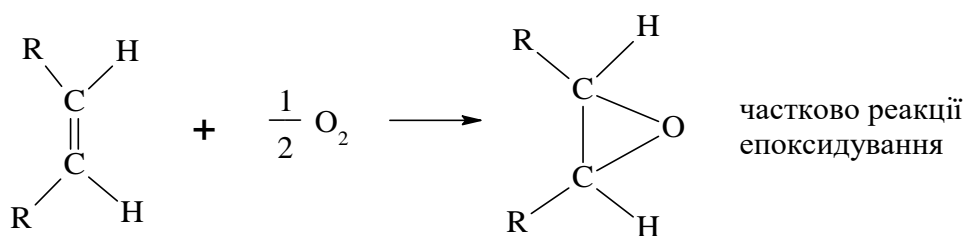
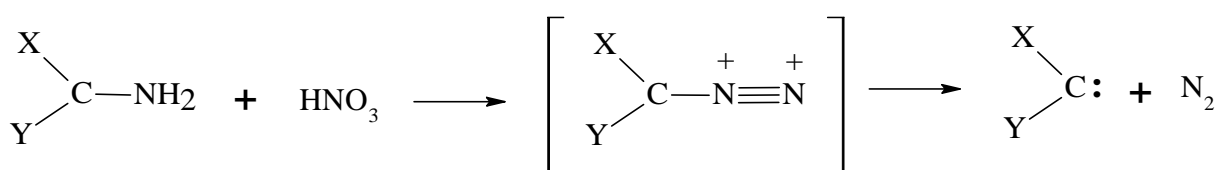
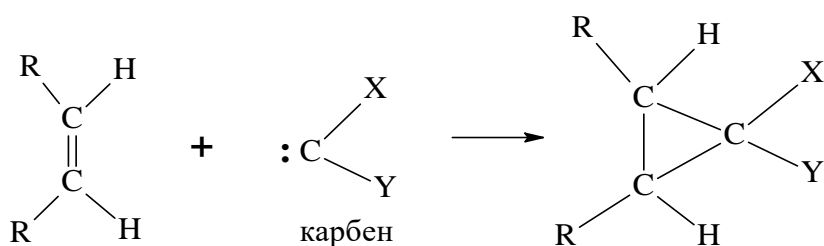


в) передача ланцюга:



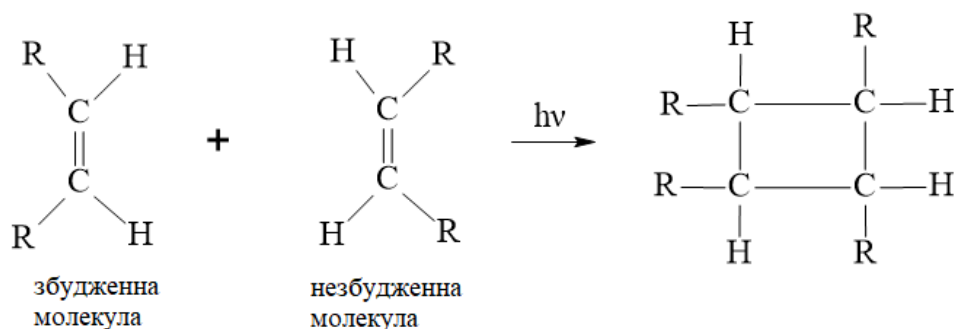
15. Реакції циклоприседнання класифікують залежно від кількості атомів, що беруть участь в утворенні циклу:

а) циклоприседнання [2 + 1]:



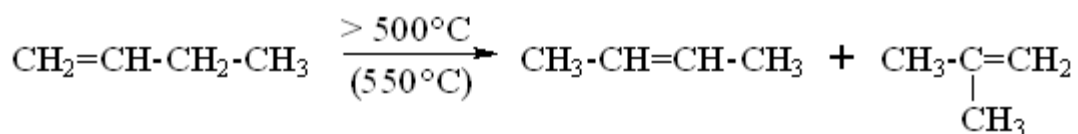
б) циклоприседнання [2 + 2]:

Димеризація відбувається тільки фотохімічно ($h\nu$):



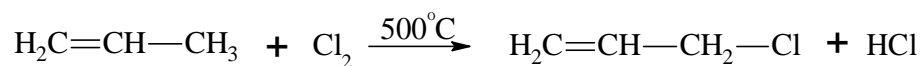
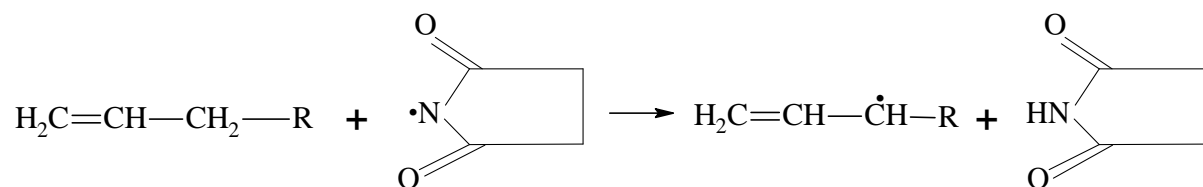
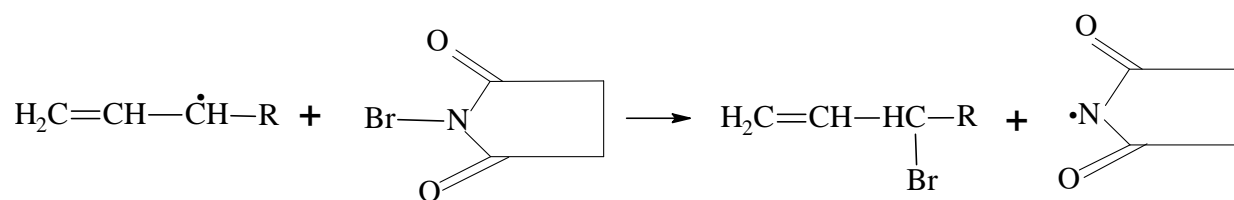
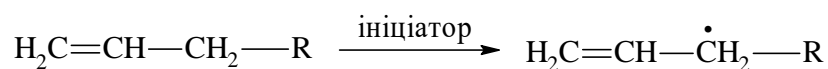
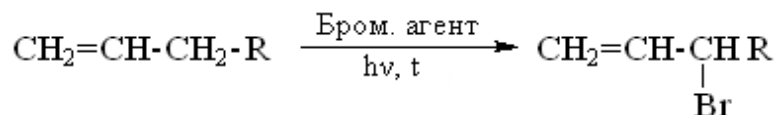
Реакції в аільне положення

16. Ізомеризація відбувається з утворенням здатних до перегрупування радикалів: $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

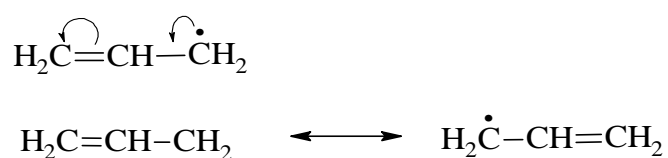


17. Алільне галогенування

У присутності спеціальних галогенуючих реагентів (бромуючий – N-бром-сукцинімід, хлоруючий – хлор за температури 500 °С) та ініціаторів (УФ-випромінювання, температури, пероксидів) за механізмом:



Стабільність алільного радикала пояснюється наявністю резонансних структур:

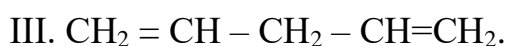
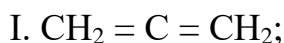


1.4. АЛКАДІЄНИ

Алкадієни – це сполуки із загальною формулою C_nH_{2n-2} , молекули яких мають два подвійних зв'язка. Залежно від взаємного розташування подвійних зв'язків, дієнові вуглеводні розділяють на 3 групи:

1. Вуглеводні з кумульованими зв'язками (алкадієни-1,2 – тип I).
2. Вуглеводні з кон'югованими зв'язками (алкадієни-1,3 – тип II).
3. Вуглеводні з ізольованими зв'язками (алкадієни-1,4 та ін. – тип III).

Типи дієнових вуглеводнів:



Дієнові вуглеводні I і II типів мають специфічні властивості; III – властивості, що характерні для етиленових вуглеводнів за участі одного чи двох подвійних зв'язків.

1.4.1. Алкадієни-1,2

Будова

У молекулах пропандієну-1,2 (алена) π -зв'язки розташовані у двох взаємно перпендикулярних площинах. Площини, у яких розташовані дві пари атомів Гідрогену, також взаємно перпендикулярні. Два крайні атоми карбону перебувають у стані sp^2 -гібридизації, середній – у sp -гібридизації (рис. 1.11).

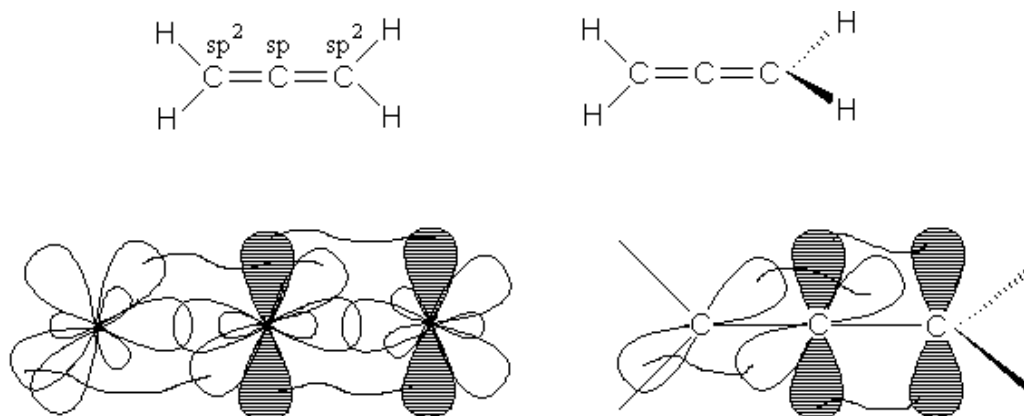


Рисунок 1.11. Будова пропандієна-1,2 (алена)

Ці особливості будови виявляються у фізичних та хімічних властивостях алкадієнів-1,2. Зокрема, в ряду алкадієнів-1,2 за двох різних замісників у кінцевих атомів С завдяки молекулярній асиметрії виявляється оптична активність (рис. 1.12).

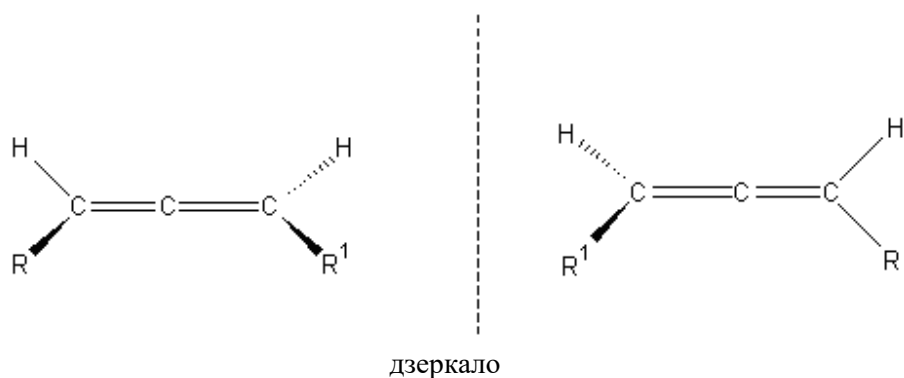
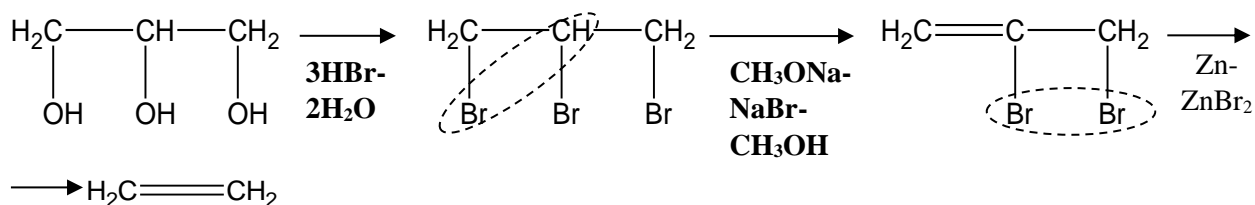


Рисунок 1.12. Структура оптично активних алкадієнів-1,2

Методи добування (загальні для алкадієнів)

Алкадієни добувають з використанням тих самих методів, що й алкени. До специфічних методів добування алкадієнів-1,2 належать такі:

1. З гліцерину:



2. З алкінів – перегрупування у присутності луку:

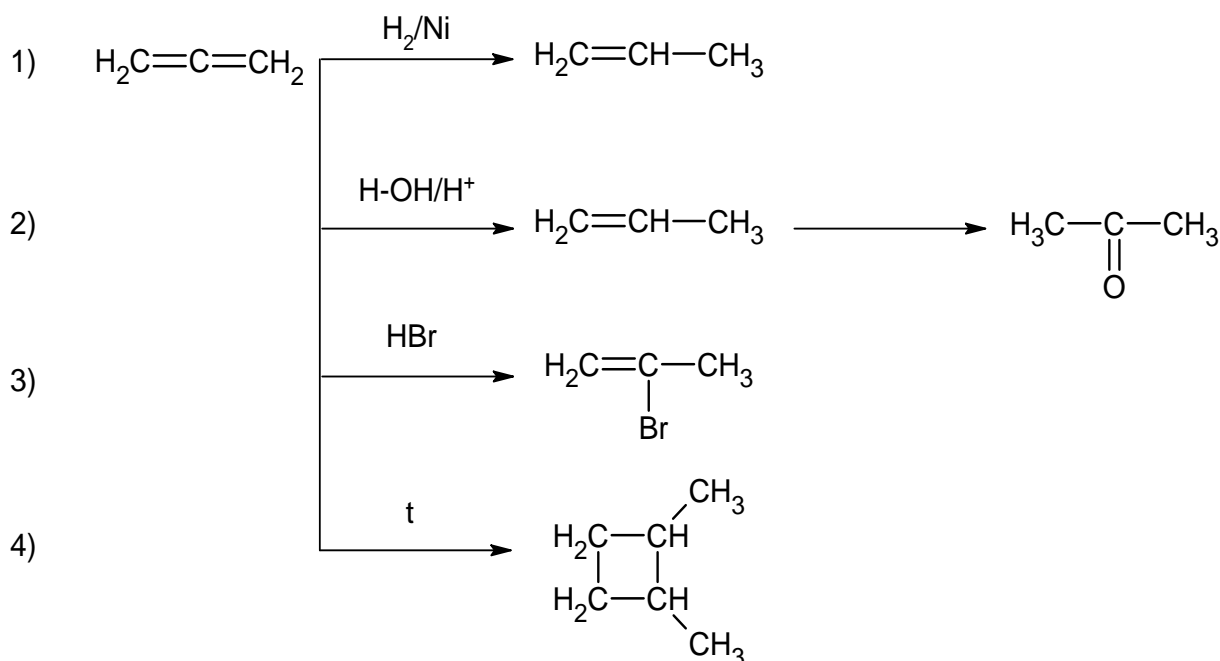


Фізичні властивості

Алкадієни-1,2 (пропадієн і бутадієн) – безбарвні гази, інші – рідини / тверді речовини зі слабким запахом.

Хімічні властивості

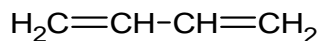
Для алкадієнів-1,2 характерні реакції електрофільного приєднання, що здійснюються за механізмом A_E , і полімеризації. Центром електрофільної атаки є бічний атом C (sp^2 -гібридизований).



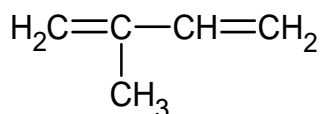
1.4.2. Алкадієни-1,3

Серед алкадієнів-1,3 найбільшу практичну значущість мають:

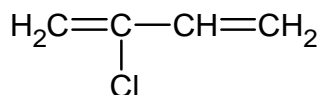
бутадієн-1,3 (дивініл)



2-метилбутадієн-1,3 (ізопрен)



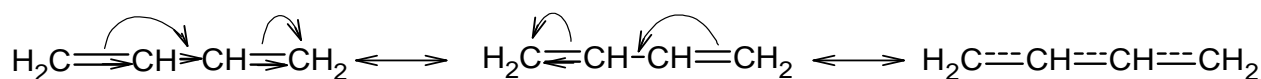
2-хлорбутадієн-1,3 (хлоропрен)



Будова та фізичні властивості

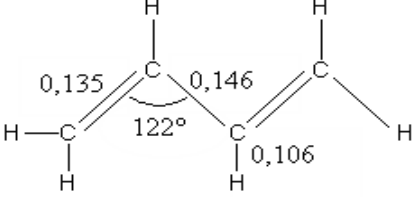
Алкадієни-1,3 – це безбарвні речовини, які мають аномально високі показники заломлення світла. Розрахована молекулярна рефракція значно менша від експериментальної.

Алкадієни-1,3 поглинають УФ-випромінювання в більш довгохвильовій області ($\lambda = 21 - 220$ нм), ніж алкени ($\lambda = 180 - 200$ нм), завдяки кон'югації подвійних зв'язків. Делокалізація подвійних зв'язків супроводжується виділенням 13–16 кДж/моль енергії:



Електронографічні дослідження підтверджують делокалізацію, виходячи з аналізу довжин С-С-зв'язків в алканах, алкенах і алкадієнах (табл. 1.7).

Таблиця 1.7 – Структура бутадієна-1,3 і довжини зв'язків (нм)

	Зв'язок	Алкадієн-1,3	Алкан / алкен
	C-C	0,146	0,154
	C=C	0,135	0,133

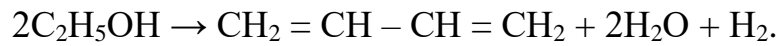
Методи добування

Промислові методи

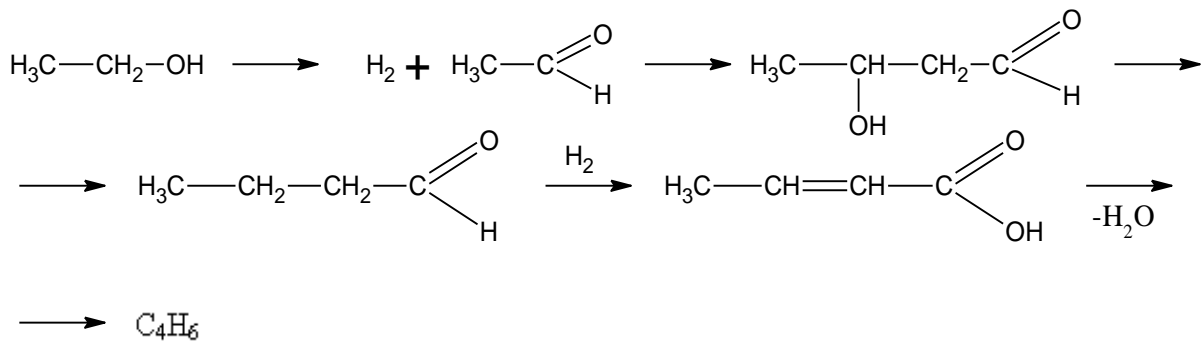
1. Метод С. В. Лебедева (1927 р.):

Пара етанолу проходить над каталізатором ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$), 430–450 °С.

Вихід становить 70 %:

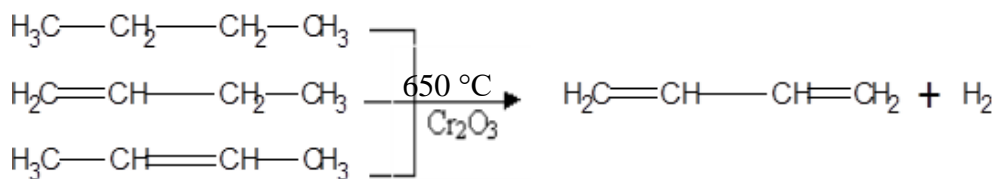


Механізм реакції запропонував Ю. А. Горін:

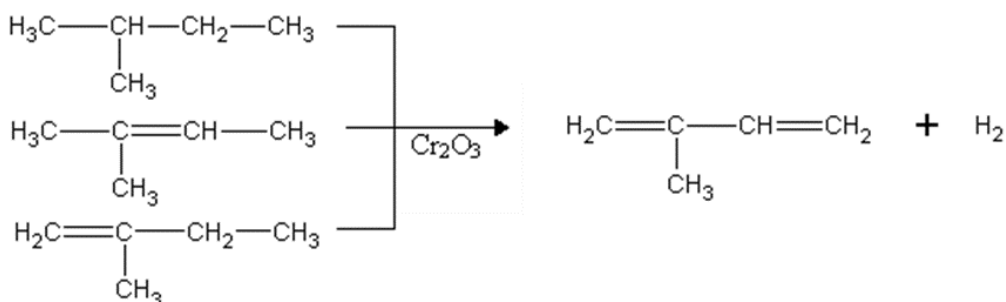


2. Дегідування алкан-алкенової фракції нафти

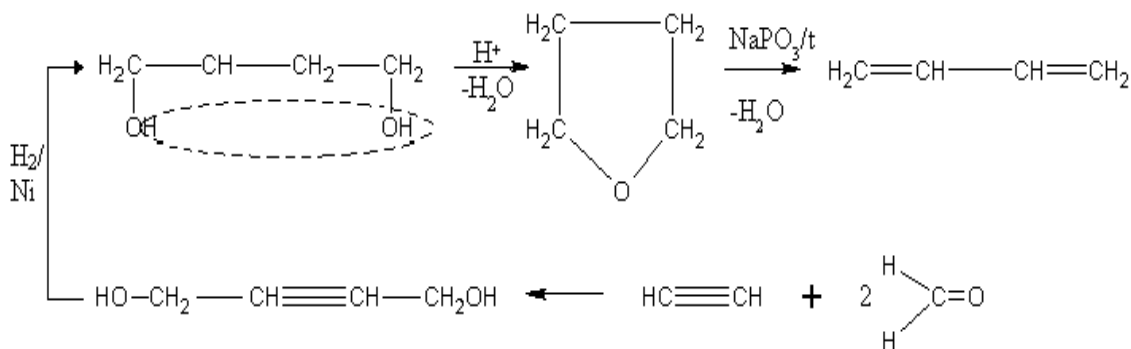
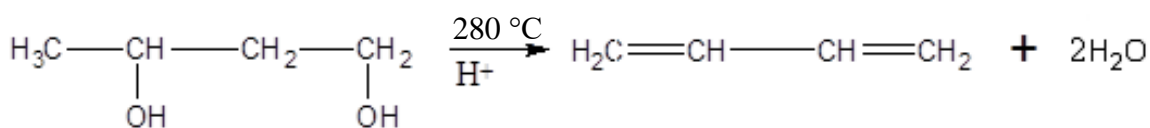
Добування бутадієну-1,3:



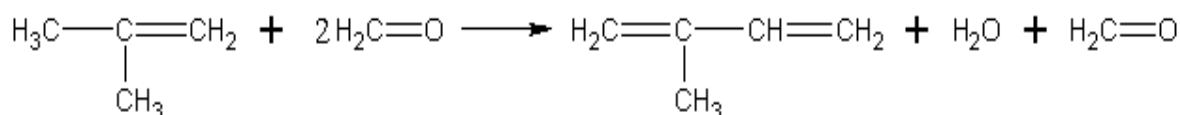
Добування ізопрену:



3. Метод Реппе (з двохатомних спиртів – бутандіолів-2,3; 1,3 чи 1,4):

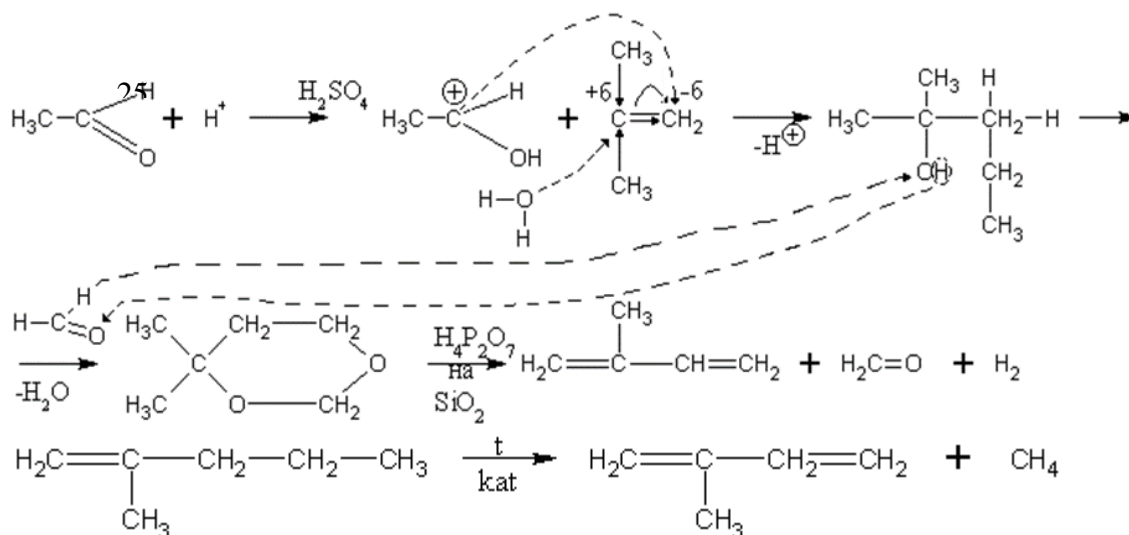


4. Реакція Прінса (конденсація ізобутилену з мурашиним альдегідом):



Механізм реакції:

5. Каталітичне розщеплення 2-метилпентену:



Хімічні властивості

Кон'югація двох π-зв'язків призводить до здатності алкадієнів-1,3 до реакцій приєднання як за одним подвійним зв'язком, так і за крайніми атомами кон'югованої системи в положення – 1,4.

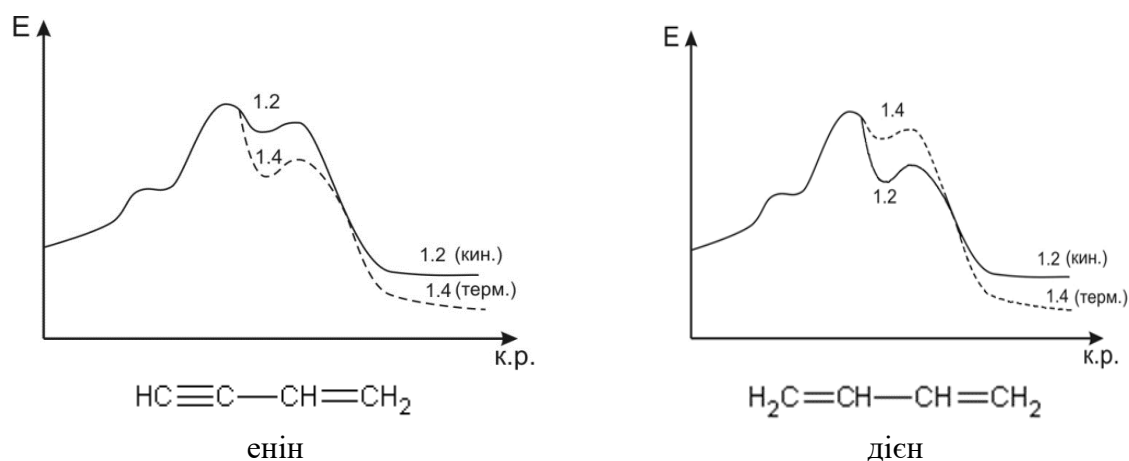
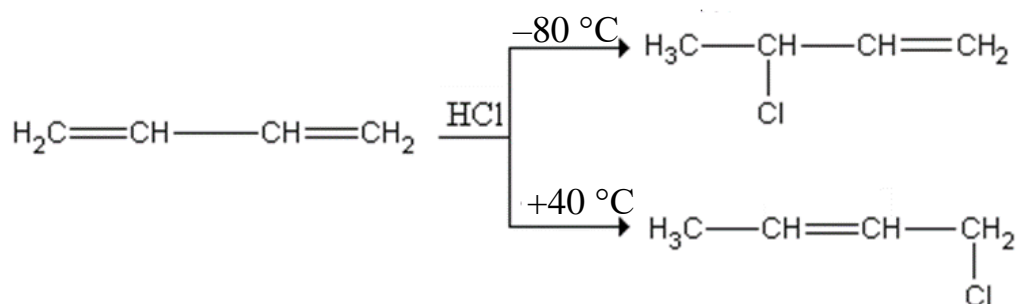


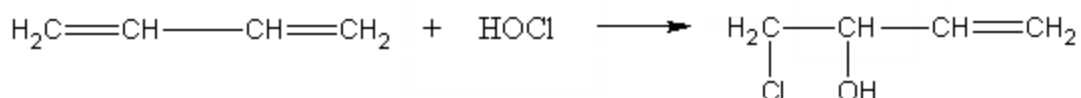
Рисунок 1.13. Енергетичний профіль реакції A_E для алкеніну і алкадієну

3. Гідрогалогенування



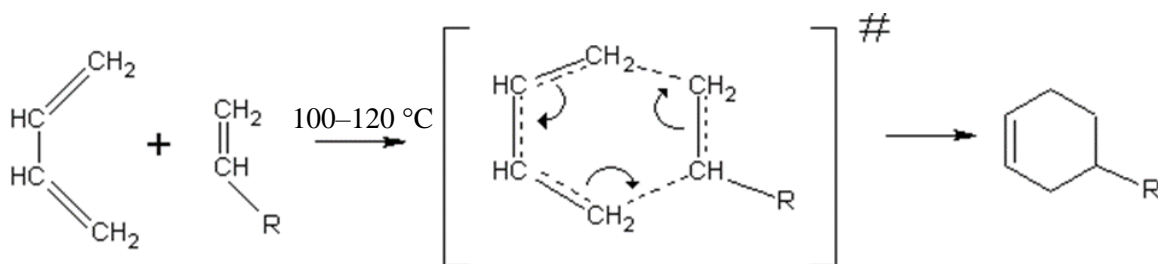
4. Гіпогалогенування

У реакції утворюється продукт 1,2-приєднання, оскільки його утворення супроводжується виділенням більшої енергії, ніж у продукту-1,4.



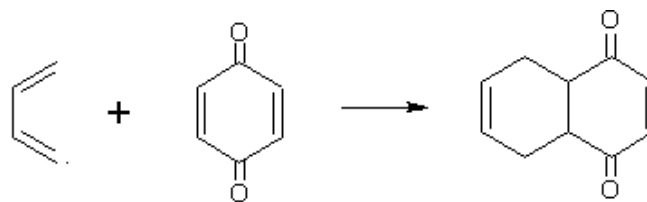
5. Дієновий синтез (реакція Дільса–Альдера)

Алкадієни-1,3 можуть приєднуватися до подвійного або потрійного зв'язків із утворенням циклів – [2 + 4]-циклоприєднання.

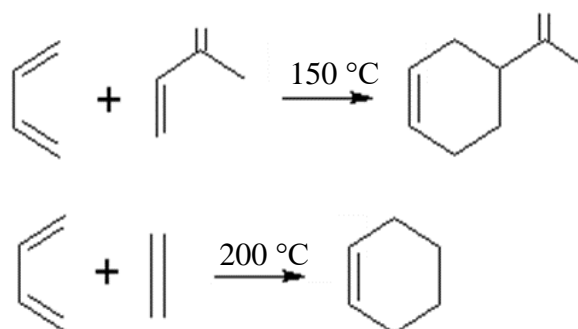


Легко відбувається реакція алкадієнів-1,3 зі сполуками, що мають активований подвійний зв'язок, тобто коли замісник R – акцептор (CHO, C \equiv N, COOH, NO₂) або донор (НО, ОСН₃) електронів.

Вперше реакція Дільса–Альтера була проведена для бутадієну-1,3 і 4-бензохінону:

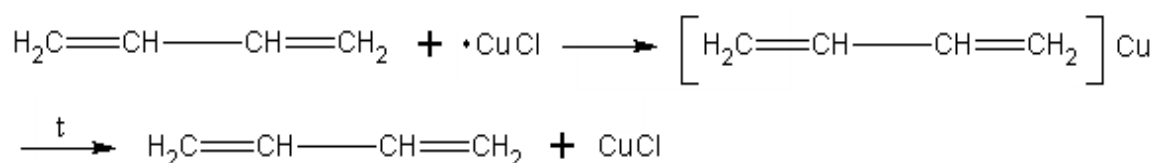


Дієновий синтез можна провести між двома молекулами дієну:



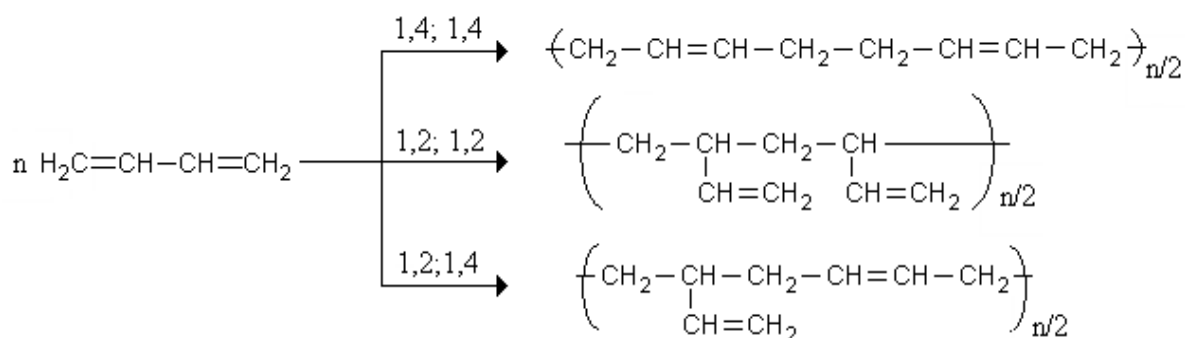
6. Утворення π -комплексів з металами

Реакція використовується для виділення бутадієну з газових сумішей:

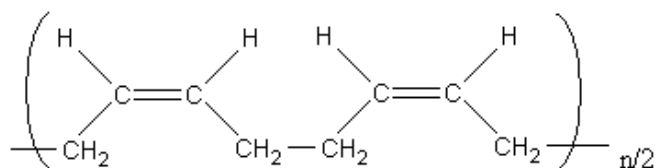


7. Полімеризація

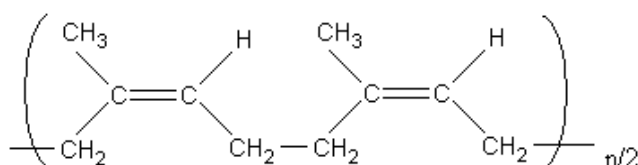
Швидкість полімеризації залежить від будови дієнів та зовнішніх умов. Полімеризація зазвичай відбувається за радикальним або аніонним механізмом. Як каталізатори чи ініціатори реакції використовуються лужні метали (наприклад, Na), металорганічні (наприклад, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$) сполуки, органічні та неорганічні перекиси.



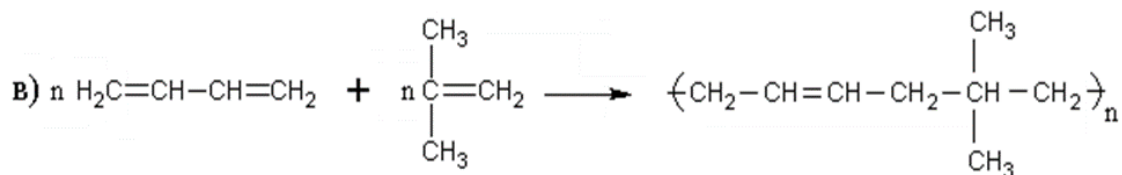
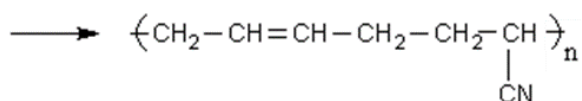
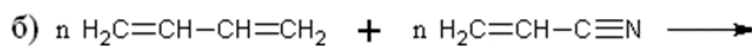
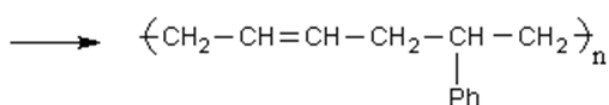
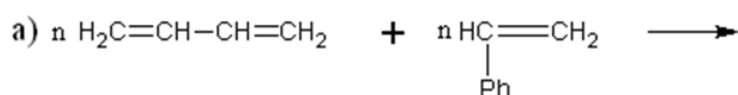
Найбільш цінні продукти утворюються на каталізаторах Циглера–Натта – продукти стереорегулярної полімеризації в 1,4-положенні, з утворенням цис-конфігурації (карбаніонний механізм):



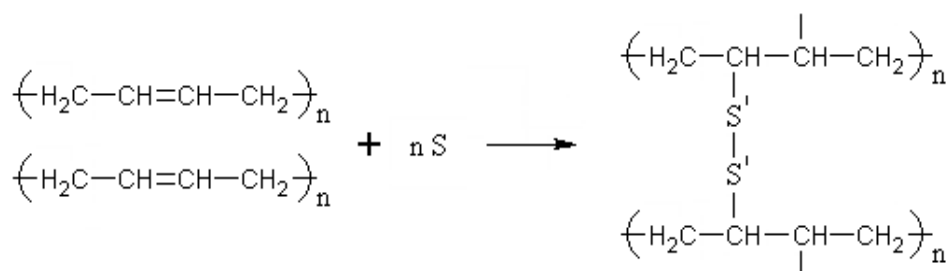
Натуральний каучук – це стереорегулярний поліізопрен:



8. Сополімеризація



Вулканізація – це різка зміна фізико-механічних властивостей каучуків (1869 р.):



Залежно від масової частки сірки під час вулканізації утворюється або жорсткий ебоніт (30–50 %), або м'яка гума (0,5–10 %).

1.5. АЛКІНИ

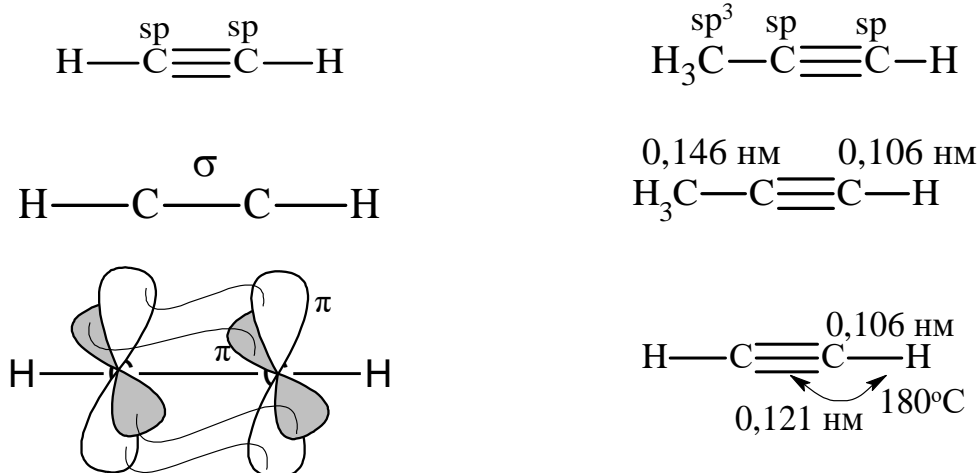
Алкінами, або ацетиленовими вуглеводнями, називають вуглеводні з відкритим ланцюгом, що мають потрійний зв'язок.

Загальна формула C_nH_{2n-2} .

Перший алкін – ацетилен (етин) – $HC\equiv CH$; далі пропін – $CH_3-C\equiv CH$ та ін.

Будова

Електронографічні дослідження показали, що ацетиленове угруповання завдяки sp -гібридизації атомів С має лінійну будову: валентний кут $180^\circ C$.



Фізичні властивості

1. Агрегатний стан: $C_2 - C_4$ – гази (бутин-1);
 $C_4 - C_{16}$ – рідини (бутин-2);
 C_{17} та далі – тверді речовини.

2. Основні закономірності у змінюванні температур кипіння та топлення в гомологічному ряду алкінів схожі з закономірностями в ряду алкенів. Положення потрійного зв'язку в ланцюгу ще сильніше впливає на температуру кипіння. Так, $t_{\text{кип. бутин-1}} = 8,5^\circ C$, а $t_{\text{кип. бутин-2}} = 27^\circ C$. Водночас обидва бутини та всі бутилени за н. у. – це гази.

3. Густина та показники заломлення алкінів значно вищі, ніж алкенів, і тим паче алканів.

4. Потрійний зв'язок менш стійкий, ніж подвійний. Сам ацетилен – термодинамічно нестійка сполука (табл. 1.8), яка у рідкому стані розкладається з вибухом: $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$.

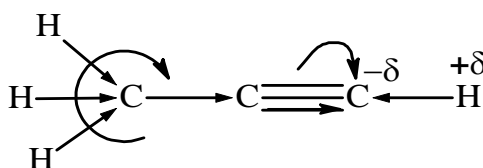
5. Молекула ацетилену неполярна, але введення Alk -групи значно поляризує молекулу ацетилену, ніж етилену (табл. 1.9).

Таблиця 1.8 – Енергії зв'язків С-Н

Зв'язок	$E_{\text{зв'язку}}, \text{кДж/моль}$	E в перерахунку на 1 зв'язок, кДж/моль
C – C	344	344
C = C	615	307,5
C \equiv C	812	270,7

Таблиця 1.9 – Дипольні моменти алкінів

Сполука	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	$\text{CH}_3\text{-C} \equiv \text{CH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C-C} \equiv \text{CH}$	$\text{CH}_3\text{-CH} = \text{CH}_2$
μ, D	0	0,75	0,65	0,35



Причиною цього факту є більша електронегативність атомів С в sp -гібридному стані, ніж в sp^2 та sp^3 . Згадаймо, що r_s і $r_p = 1:\sqrt{3}$, а чим більший вклад s -орбіталі в гібридному стані, тим ближче електрони знаходяться до ядер, тим важче електрони вступають у взаємодію. Таке розташування електронної густини має два наслідки:

1) порівняно з алкенами, алкіни менш активні в реакціях A_E та більш активні в реакціях A_N , хоча A_E більш характерні, ніж A_N ;

2) підвищення електронегативності С в sp -гібридному стані призводить до підвищення дипольного моменту зв'язку С-Н під час переходу від етану до ацетилену (табл. 1.10).

Таблиця 1.10 – Значення дипольних моментів зв'язку С-Н

Сполука	$\text{H}_3\text{C-H}_2\text{C-H}$	$\text{H}_2\text{C=HC-H}$	$\text{HC}\equiv\text{C-H}$
$\mu, \text{D C-H}$	0,3	0,63	1,05

Тобто електронна пара С-Н-зв'язку в молекулі ацетилену розташована ближче до ядра С, ніж у випадку етану та етилену. Цим пояснюється схильність ацетилену до реакцій S_E та більша кислотність ацетилену (табл. 1.11).

Таблиця 1.11 – Характеристика кислотності зв'язків

Сполука	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	H_2O
pK_a	~40	40	22	16

6. ІЧ – спектр: $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2\,100 - 2\,300\text{ см}^{-1}$;

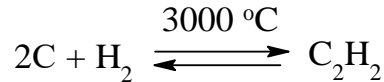
$$\nu_{\text{C-H}} = 3\,270 - 3\,300\text{ см}^{-1}$$

УФ – спектр: $\lambda < 200\text{ нм}$ (поглинання в області нижчій, ніж 200 нм);

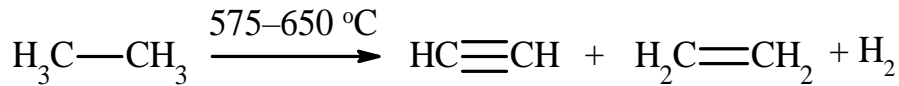
ПМР: $\delta_{\text{C-H}} = 1,7 - 2\text{ м. ч.}$ (хімічний зсув).

Методи добування

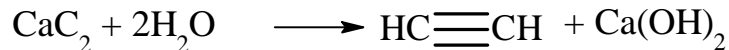
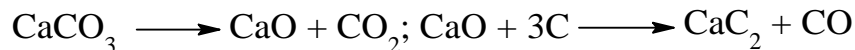
1. Реакція Берто, 1860 р. (теоретичне значення) – прямий синтез ацетилену, що здійснюється за температури електричної дуги:



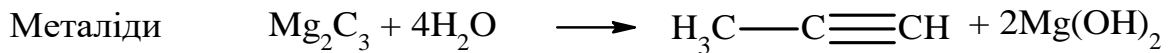
2. Піроліз (промисловий метод):



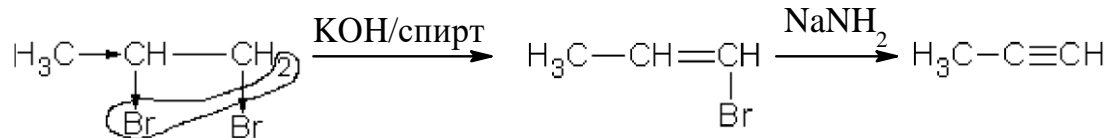
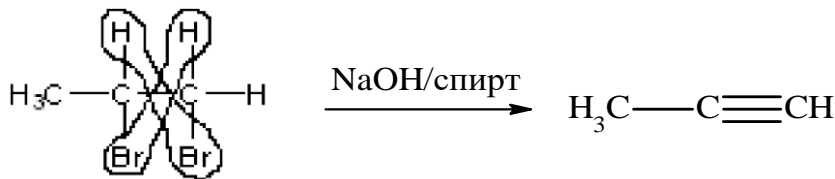
3. Карбідний метод, Вюлер, 1862 р. (промисловий метод):



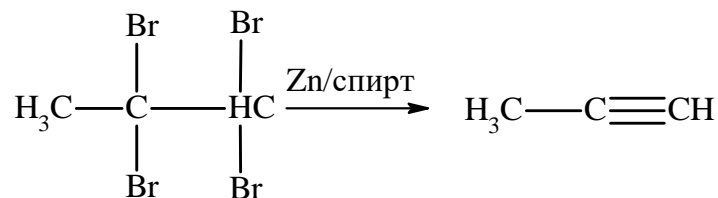
Ацетиленіди аналогічно SrC_2 та BaC_2 .



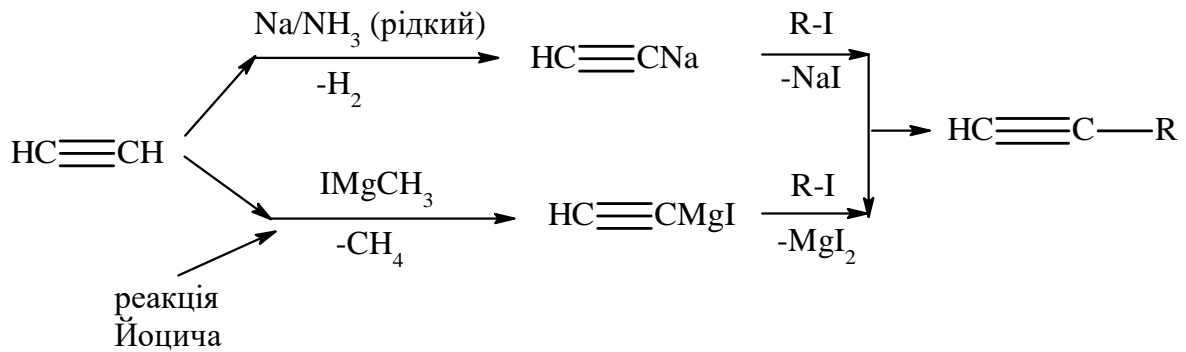
4. Дегідрогалогенування



5. Дегалогенування

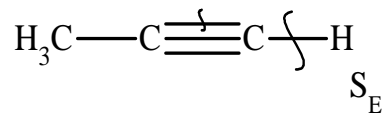


6. Алкилування ацетиленів



Хімічні властивості

Для алкінів характерні реакції приєднання електрофільного і нуклеофільного ($A_E > A_N$), що здійснюються за потрійним зв'язком. За зв'язку C-H за потрійного зв'язку реалізуються реакції електрофільного заміщення S_E , які характеризують кислотні властивості алкінів.

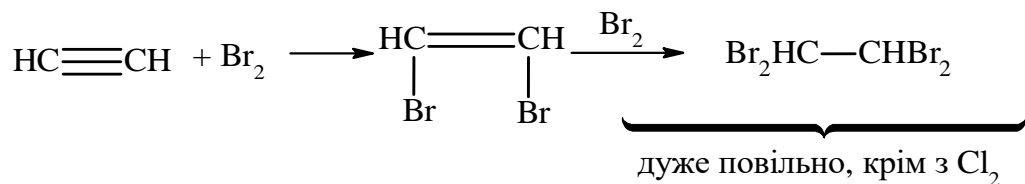


1. Гідрування



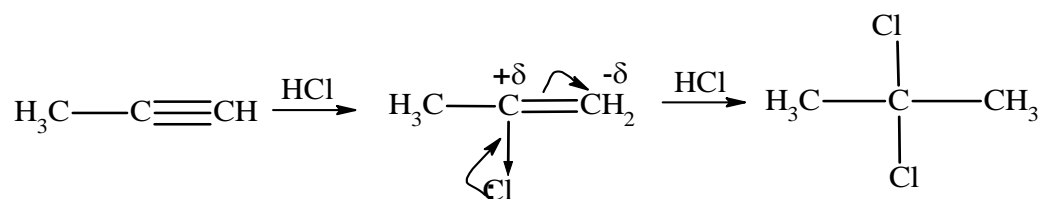
Ацетилен реагує повільніше, ніж етилен, але реагує насамперед тому, що він краще адсорбується на каталізаторі.

2. Галогенування відбувається повільніше, ніж у алкенів:



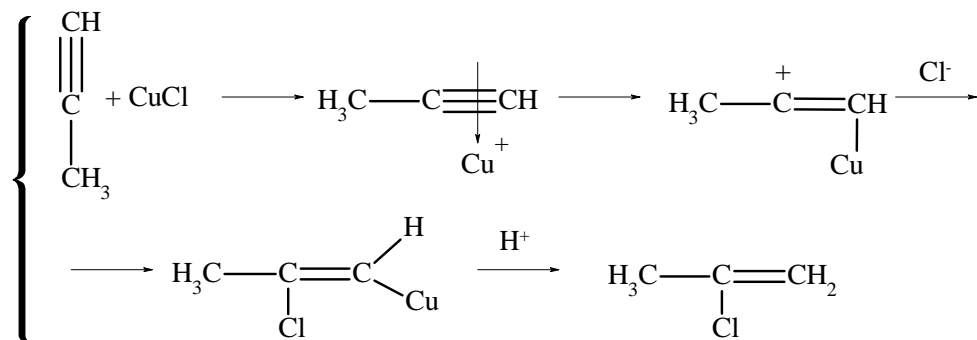
Хлорування проводять у розчиннику, бо C_2H_2 горить у Cl_2 .

3. Гідрогалогенування повільніше, ніж для алкенів:

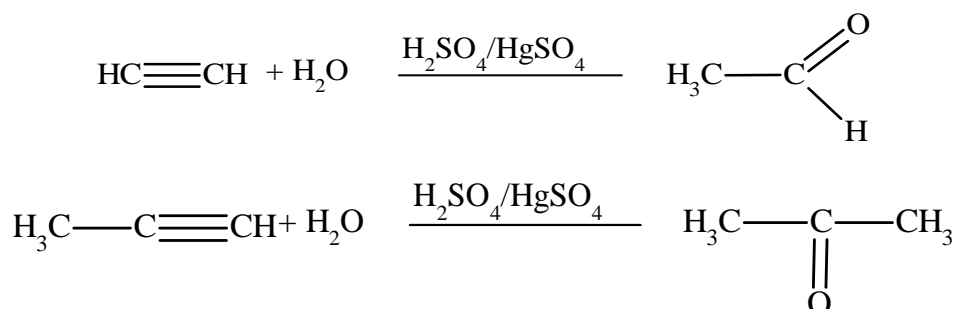


або в присутності каталізатора: Cu_2Cl_2 , HgCl_2 та ін.

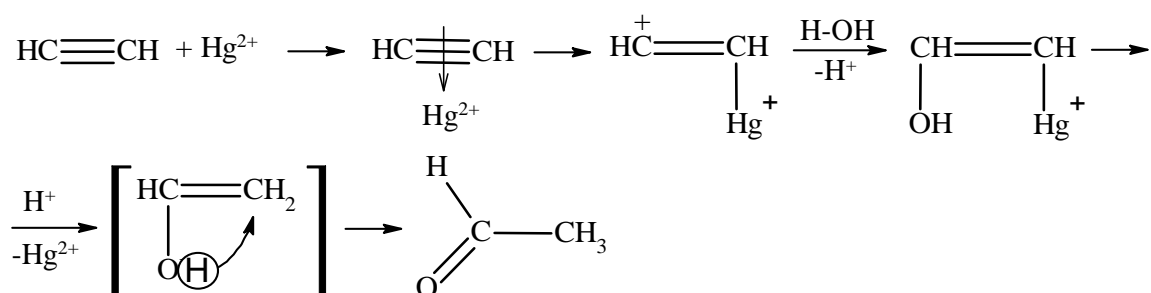
Механізм реакції:



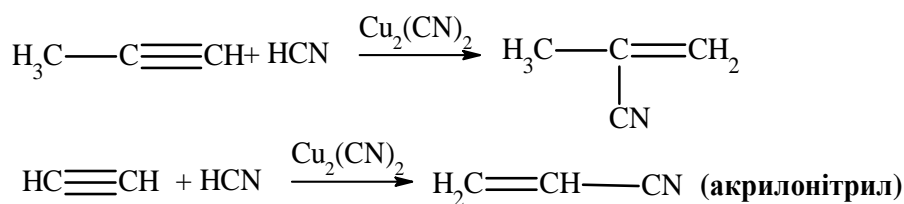
4. Гідратація – реакція Кучерова (промисловий метод):



Механізм реакції:

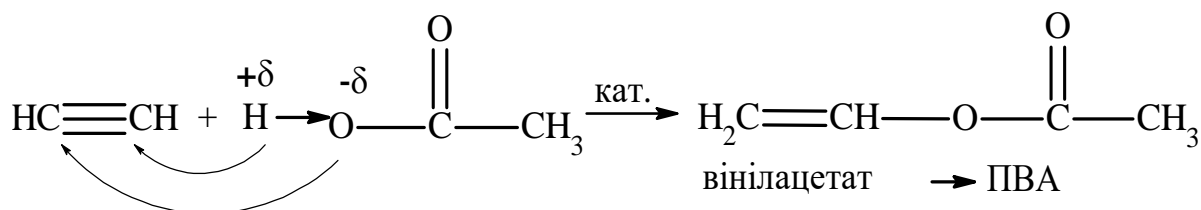


5. Приєднання синильної кислоти



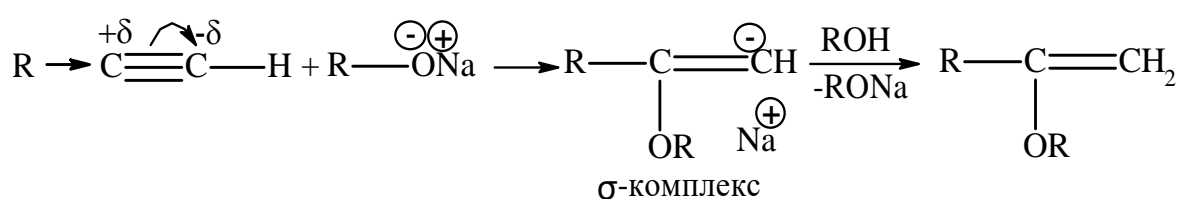
6. Приєднання карбонових кислот

В умовах гетерогенного каталізу (H_3PO_4 , Hg^{2+} , B_2O_3):

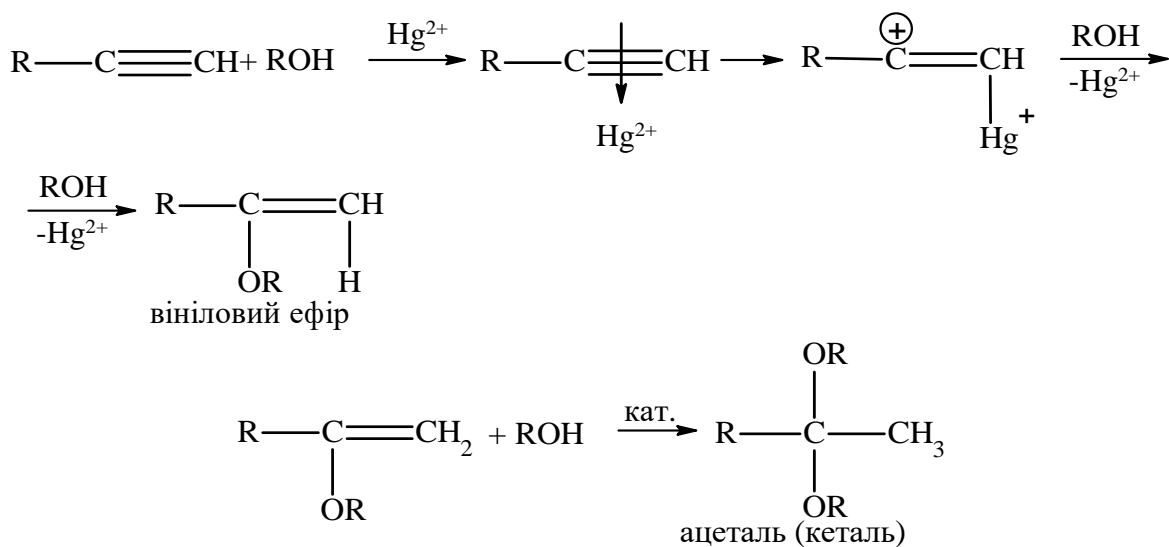


7. Приєднання спиртів (промисловий метод)

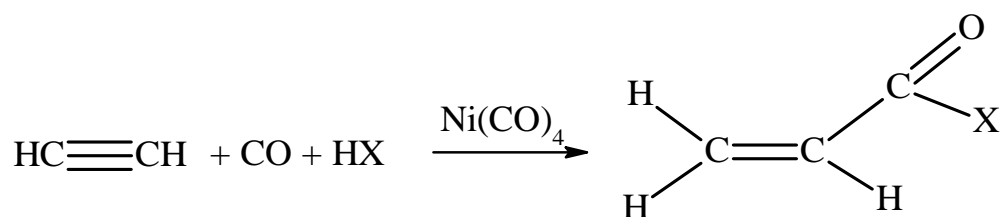
Спирти приєднуються в присутності алкоголятів (механізм нуклеофільного приєднання A_N):



Якщо спирти приєднуються в присутності кислот Льюїса, то приєднання відбувається за механізмом електрофільного приєднання A_E :



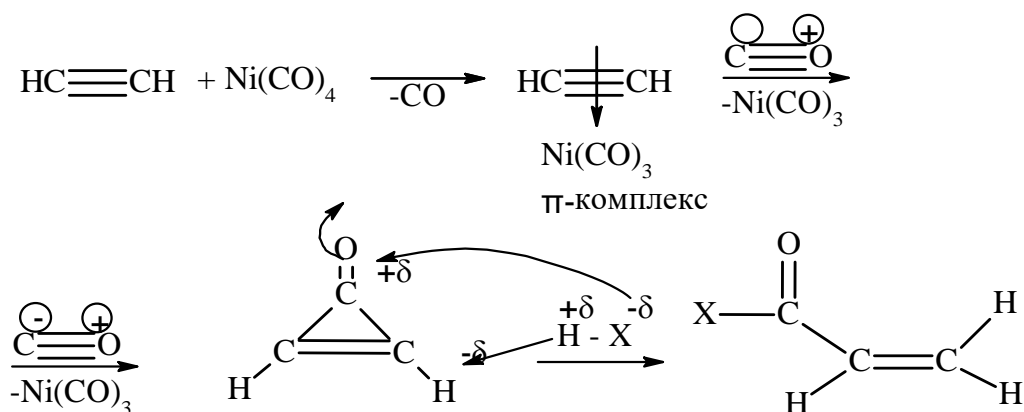
8. Карбонілювання (В. Реппе, 1944–1949 рр.)



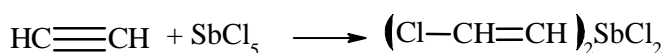
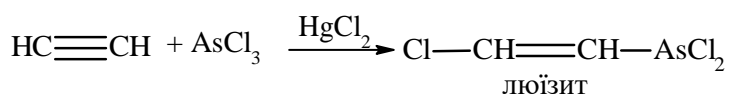
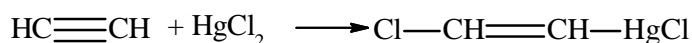
де $\text{X}=\text{OH}$, OC_2H_5 , NH_2 .

Каталізатор – тетракарбоніл Ni.

Механізм реакції:

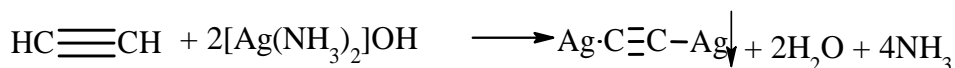
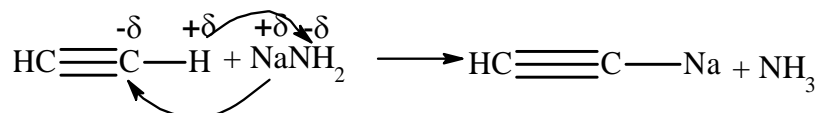


9. Приєднання хлоридів Me



10. Металювання. Реакція О. Фаворського (1905 р.)

Водневі атоми C₂H₂ здатні заміщуватися на Me з утворенням ацетиленідів:

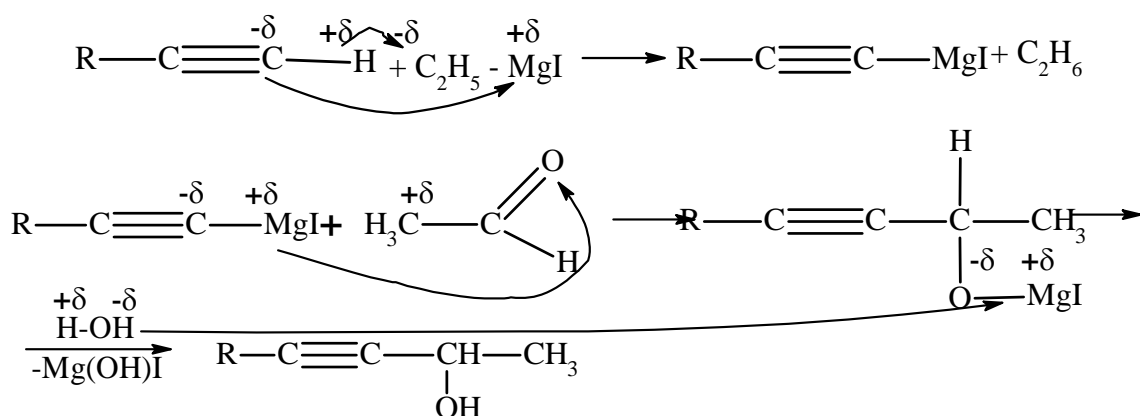


Ацетиленіди важких Me (Cu, Ag) є вибухонебезпечними.

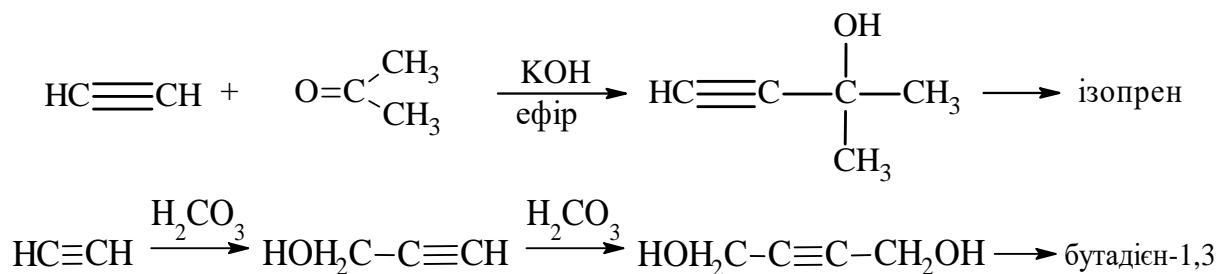
11. Реакція з альдегідами та кетонами

Ацетиленіди, як і інші металоорганічні сполуки, легко реагують з альдегідами, кетонами, CO₂. Під час цього утворюються спирти, кислоти.

Найчастіше використовують Mg-органічні сполуки:

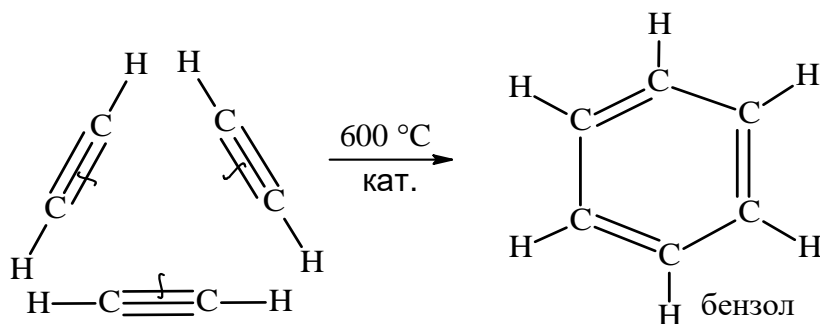


О. Е. Фаворський запропонував використовувати сухий КОН в ефірі як каталізатор; В. Ю. Реппе – ацетиленід Си.

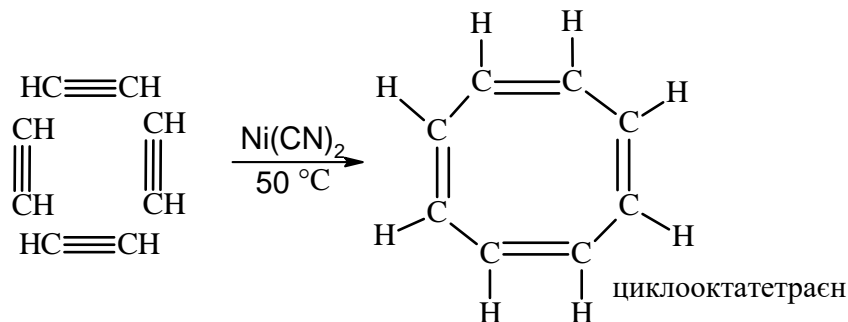


12. Полімеризація

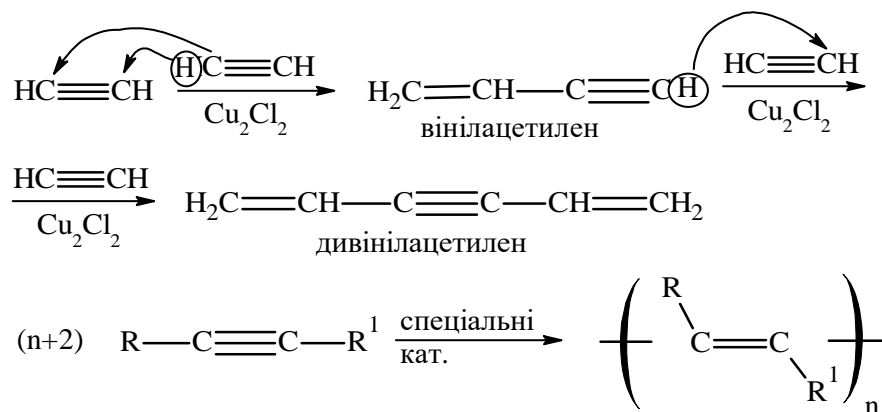
а) *тримеризація*: каталізатор – активоване вугілля (М. Д. Зелінський) або $\text{Ni}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ (В. Ю. Реппе)



б) *тетрамеризація* (В. Ю. Реппе, 1949 р.):

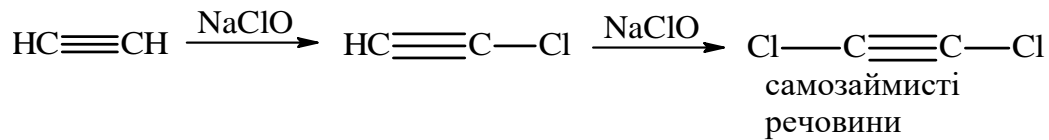


в) *димеризація*:

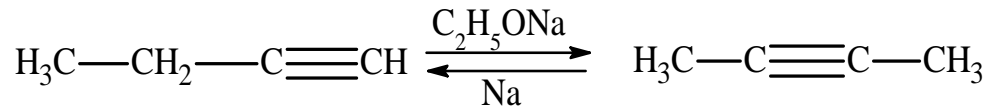


Ці полімери мають підвищену електропровідність, яка за освітлення підвищується (фотопровідність) => органічні напівпровідники. Під час обробки їх галогенами або іншими сильними електроноакцепторами (AsF_5) електропровідність рідко підвищується, а матеріали в певному інтервалі температур мають металічні властивості (органічні або синтетичні метали).

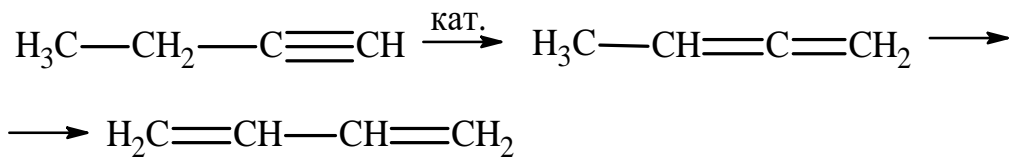
13. Заміщення водню на Hal (Cl , Br , I)



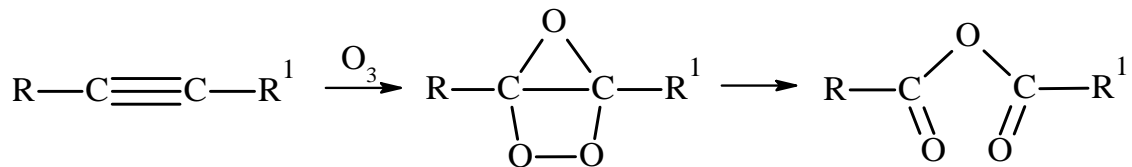
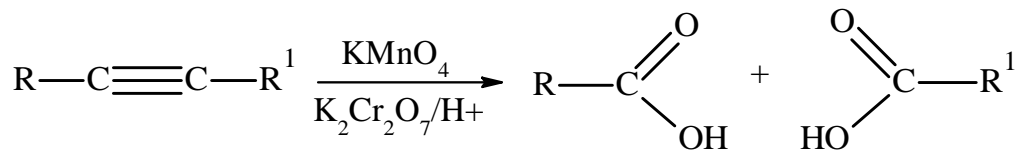
14. Ізомеризація (О. Е. Фаворський)



Лужні метали зміщують потрійний зв'язок на кінець ланцюгу, а алколяти металів – в середину (Я. М. Слободін):

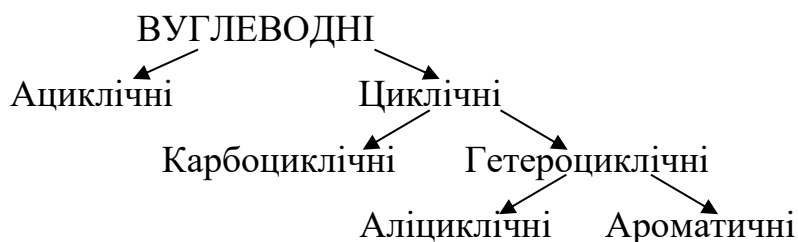


15. Окислення – сильними окислювачами (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, O_3):



1.6. АЛІЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

КЛАСИФІКАЦІЯ ВУГЛЕВОДНІВ

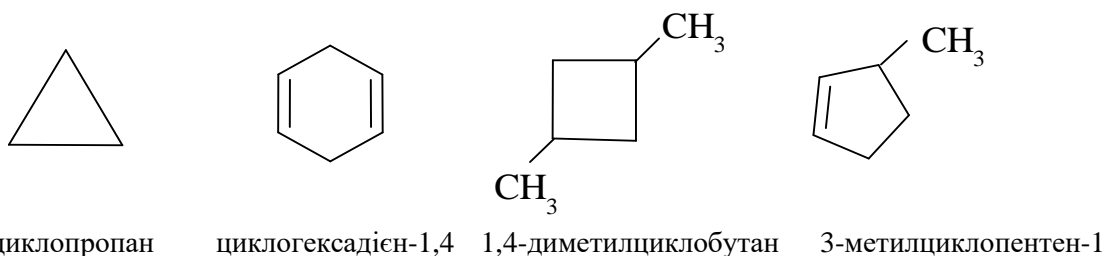


До аліциклічних вуглеводнів належать циклоалкани (C_nH_{2n}), циклоалкени (C_nH_{2n-2}), циклоалкадієни (C_nH_{2n-4}), циклоалкіни (C_nH_{2n-4}).

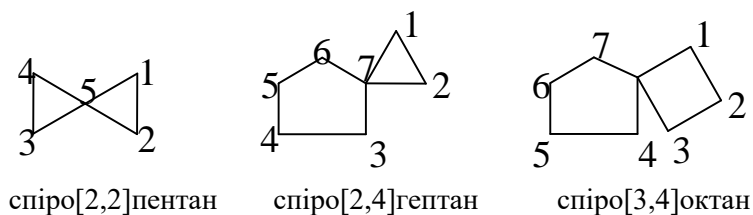
Малі цикли	C_3-C_4	Великі цикли	C_8-C_{12}
Середні цикли	C_5-C_7	Макроцикли	$C_{13}-C_n$

Номенклатура

Назви моноциклічних сполук = префікс *цикло* + назва відповідного алкану:

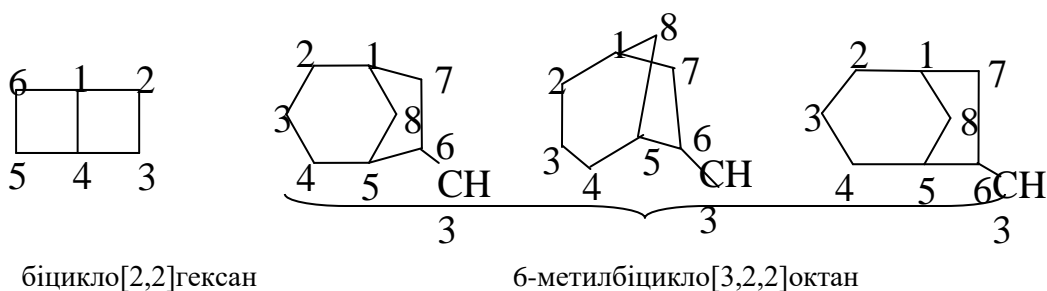


Біциклоалкани, що мають спільний атом С, називають *спіроалканами*:



Назва: = спіро + квадратні дужки + цифри кількості атомів в кожному циклі.

Якщо два цикли мають два або більше спільних атомів С, то називаються *біциклоалканами*:



Будова

Завершуючи розгляд сучасних поглядів на будову циклічних сполук, повернемося трохи до історії цього питання. Першим дав пояснення стійкості циклів Ф. А. Байер (1885 р.). Згідно з «теорією напруження» Байера, стійкість циклів пов'язана з відхиленням напряду зв'язків атома С від нормального положення під час утворення циклів. Нормальний кут між зв'язками $109^{\circ} 28'$. Під час замикання циклів валентні кути повинні відхилятися від тетраедричного (табл. 1.12).

Таблиця 1.12 – Реальні та передбачувані валентні кути в циклах

Цикл	Кут	Відхилення від тетраедра (кут)
	60°	$+24^{\circ} 44'$
	90°	$+9^{\circ} 44'$
	108°	$+0^{\circ} 44'$
	120°	$-5^{\circ} 16'$

Теорія Байера задовільно пояснює стійкість 5- та 6-членних циклів і нестійкість 3- та 4-членних циклів. Однак ця теорія не припускала існування вищих циклів. А втім вищі цикли виявились дуже міцними. Циклогептадеканон, наприклад, витримує нагрівання до 400°C .

Напруження в циклі можна спостерігати за теплотами згоряння сполук (табл. 1.13). Теплота згоряння найменша для циклогексану. Якщо напруження в цьому циклі прийняти за нуль, то у п'ятичленному циклі воно дорівнює $5,4$ кДж/моль на одну групу CH_2 . Під час розширення циклу величина напруження змінюється періодично.

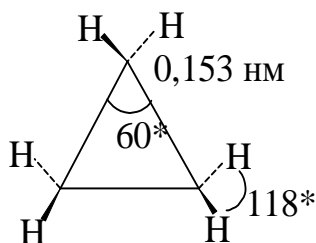
Ці та деякі інші суперечності «теорії напруження» Байера були усунені у завдяки роботам Г. Сакса і К. Ф. Мора. Вони довели, що 6-членні та вищі цикли можуть існувати без напруження тому, що атоми С розташовані не в одній площині.

Таблиця 1.13 – Теплоти згоряння циклоалканів у перерахунку на групу CH_2

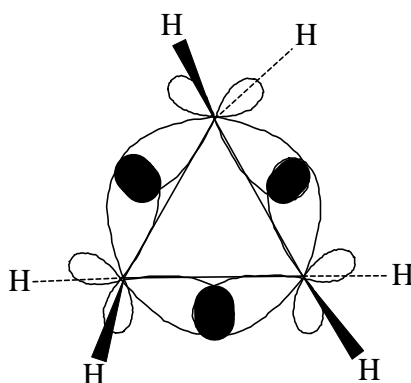
Циклоалкани (кількість атомів С)	E згоряння, кДж/моль	Надлишок E , порівняно з циклогексаном, кДж/моль
3	697,1	38,5
4	686	27,4
5	664	5,4
6	658,6	0
7	662,3	3,7
10	663,9	5,3
14	658,6	0
15	659,0	0,4

Циклопропан

Згідно з теорією Байера у циклопропані валентний кут 60° , цикл надзвичайно напружений:

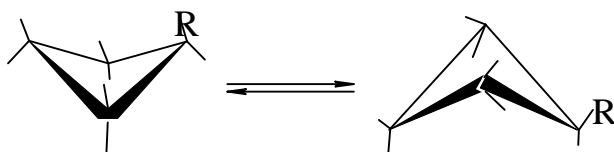


Згідно з сучасними уявленнями, циклопропан має «банановий зв'язок». В утворенні С-С-зв'язку беруть участь орбіталі з «частковою» sp^3 - або sp^2 -гібридизацією. Менше перекриття орбіталей у циклопропані з надлишком компенсується зменшенням енергій напруження:



Квантово-механічні розрахунки показали, що система має мінімум енергії за величини кута $\text{H-C-H} = 116^\circ$. Експериментально знайдена величина цього кута $= 118^\circ$, $\ell(\text{C-C}) = 0,153 \text{ nm}$.

Циклобутан

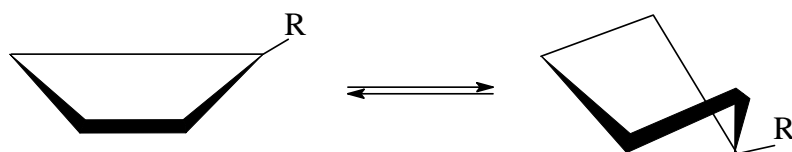


Молекула циклобутану подібна до квадрата з довгим С-С-зв'язком – 0,157 нм. Найбільшою особливістю циклобутанів є те, що чотири атоми С не знаходяться в одній площині. Ця непланарність є наслідком внутрішньомолекулярного відштовхування атомів Н або замісників та сильно залежить від будови.

Один з атомів С може зміщуватися з площини, де знаходяться інші три атоми С, на 30–40°. Методом ПМР доказано, що між конформаціями існує швидка рівновага, яку можна «заморозити» лише за низьких температур. Валентні кути в циклобутані напружені менше, ніж у циклопропані. Через це в циклобутані можливе більше перекриття атомних орбіталей, ніж у циклопропані, що підвищує стабільність циклів.

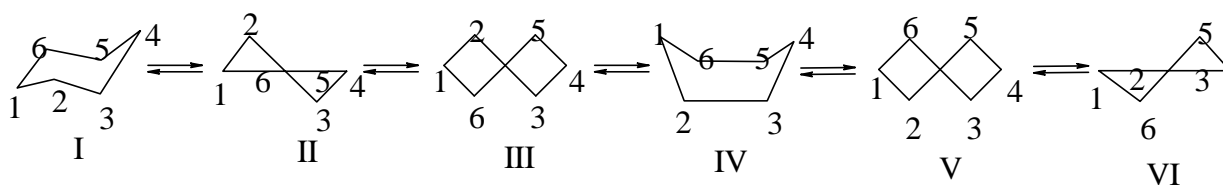
Циклопентан

Молекула циклопентану утворює правильний п'ятикутник, внутрішній кут якого = 108°, близький до тетраедричного. Але молекула циклопентану та його похідних непланарна. Завдяки силам відштовхування між атомами Н два атоми С виходять із площини циклу. Окремі атоми С циклопентану не займають жорстко закріпленого положення, кільце знаходиться в постійному хвилеподібному посунанні – псевдообертанні:



Циклогексан

Плaskий шестикутник має внутрішній кут = 120°, що значно більший від тетраедричного кута (109° 29'). Найбільш вигідне утворення непланарної молекули, що призводить до зменшення внутрішніх кутів та міжатомного відштовхування поруч розташованих атомів Н. Відомо декілька форм циклогексану: крісло (I), напівкрісло (II і VI), твіст (III і V), ванна (IV).



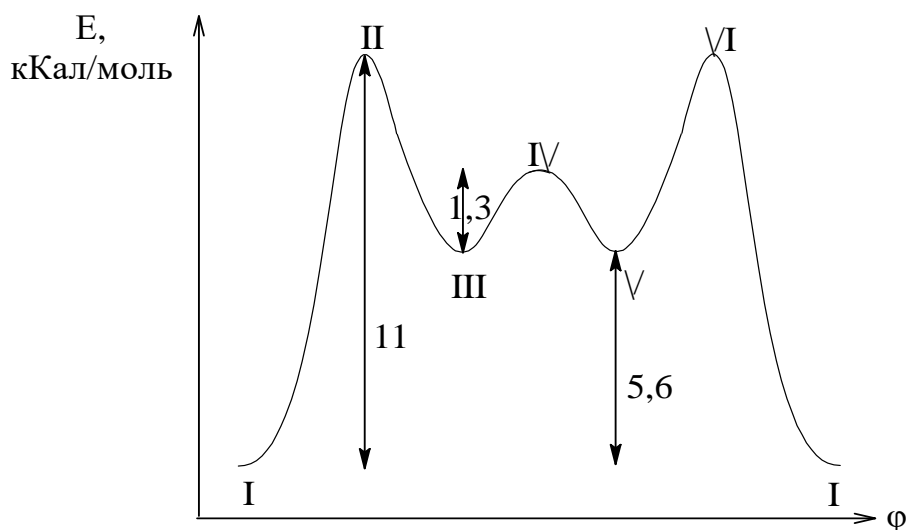
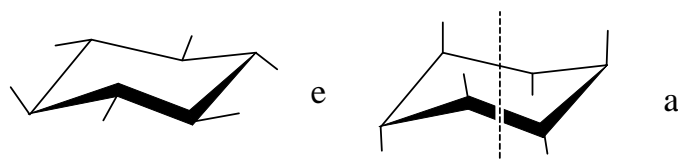


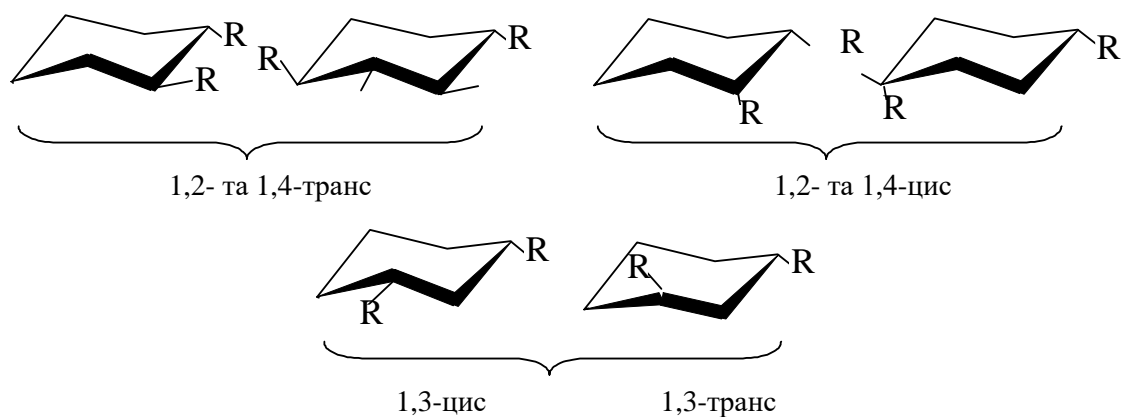
Рисунок 1.14. Енергетичний профіль конформаційних перетворень циклогексану

Термодинамічні розрахунки, інфрачервоні спектри, електроннографічні вимірювання показують, що найбільш стійкою є конформація «крісла». В цій конформації циклогексан має 12 С-Н-зв'язків, які поділяють на групи: 6 зв'язків спрямовані радіально від кільця (до периферії молекули) – екваторіальні (е) зв'язки; 6 зв'язків спрямовані паралельно один до одного та осі симетрії 3-го порядку – аксіальні (а) зв'язки.



Найбільш стійким буде таке розташування замісників у циклі, коли R найбільш віддалені один від одного, тобто е-конформація (електронна дифракція).

Стійкі конформації ЦГ:

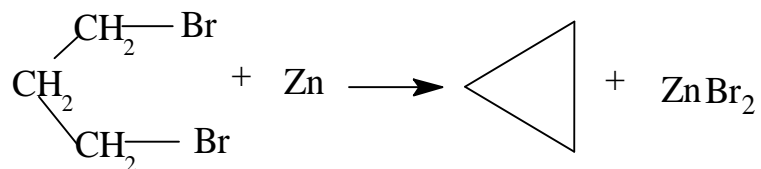


Методи добування

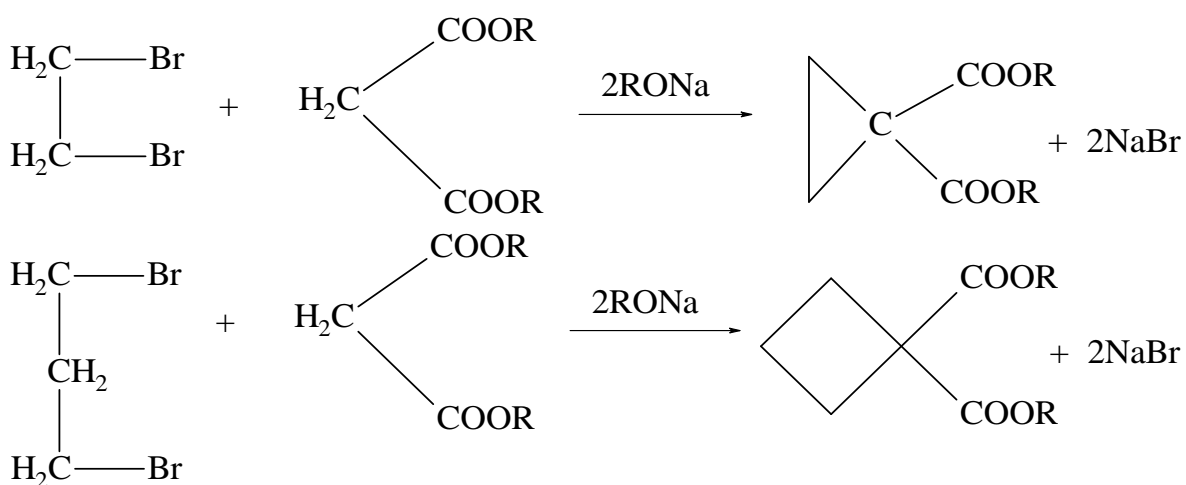
Загальні методи

1. Дегалогенування

Найлегше здобуваються циклопропан та його похідні:

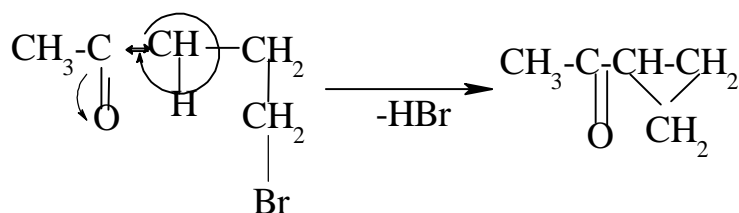


2. Взаємодія дигалогенпохідних із Na-маоновим ефіром



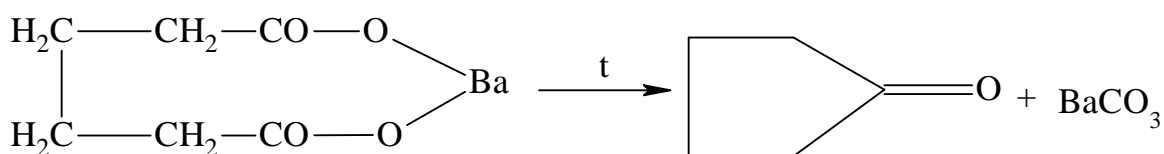
3. Відщеплення галогеноводню від галогенкарбонільних сполук

Найлегше видобуваються тричленні сполуки:



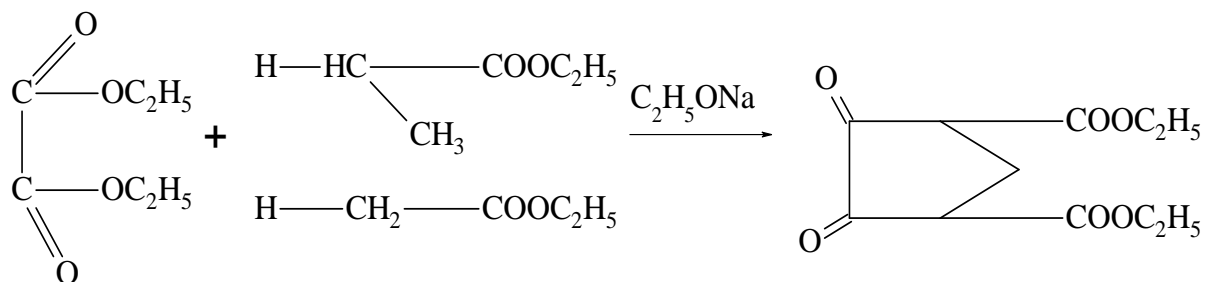
Ацетилциклопропан

4. Декарбоксілювання солей двохосновних кислот, починаючи з 6 атомів С в ланцюгу. Л. Ружичка перегонкою Th-солей здобував макроцикли ($C \geq 30$):

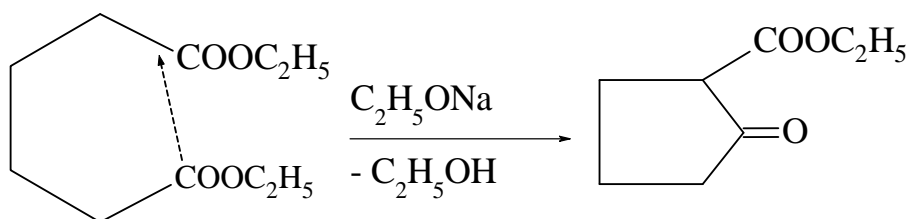


5. Складноєфірна конденсація Дікмана (каталізатор – RONA):

а) міжмолекулярна:

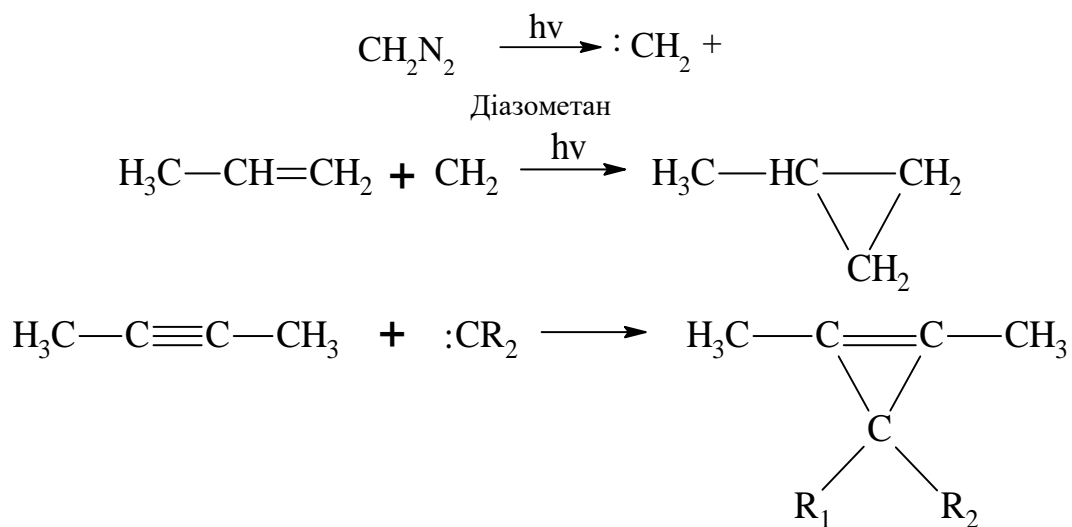


б) внутрішньомолекулярна:

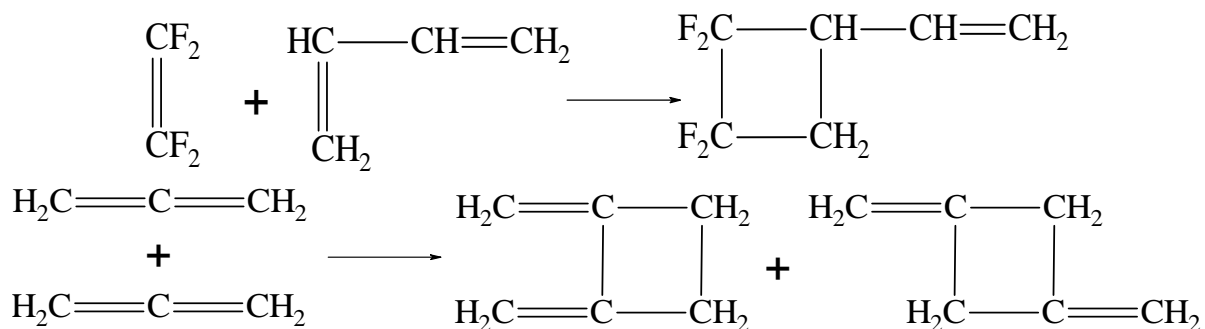


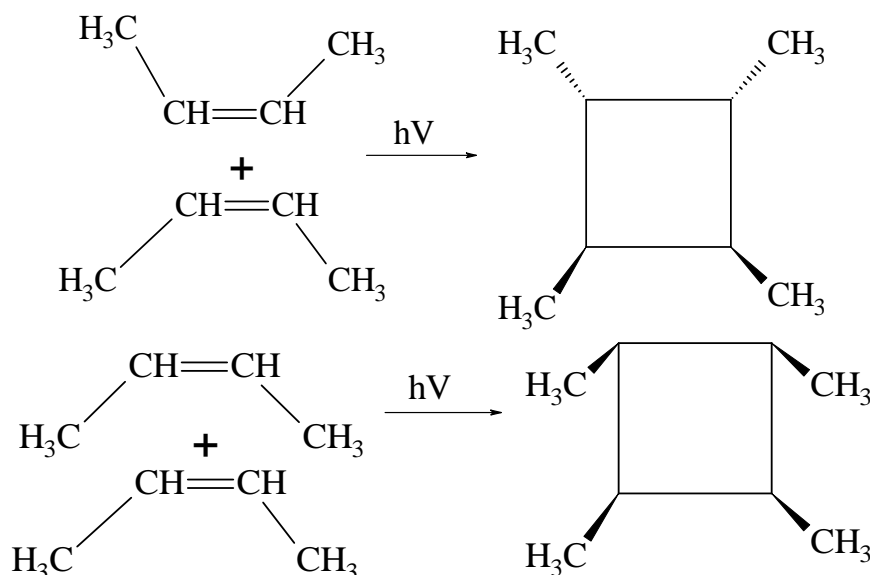
Спеціальні методи

1. Приєднання карбенів до алкенів та алкінів



2. Димеризація





Фізичні властивості

Циклічні сполуки, порівняно з аналогічними нециклічними, мають вищі температури топлення та кипіння, більшу густину. Температура кипіння тим вища, чим більший розмір циклу (табл. 1.14).

Таблиця 1.14 – Фізичні властивості пропану і циклопропану

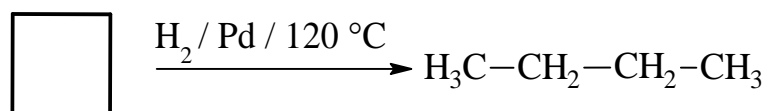
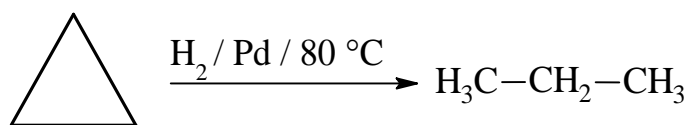
Сполука	$t_{\text{топл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/мл}$
Пропан	-187,1	-42,2	0,5824
Циклопропан	-126,9	-33	0,688

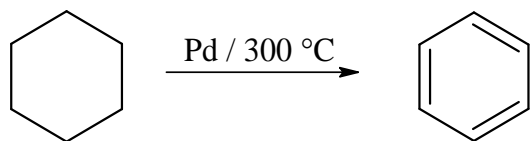
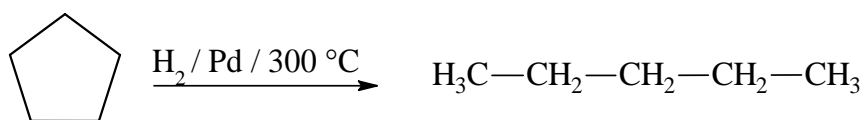
Хімічні властивості

Найважливішою особливістю, що відрізняє аліциклічні сполуки від нециклічних, є наявність циклів. Тому розглянемо насамперед на прикладі циклоалканів особливості різних за величиною циклів.

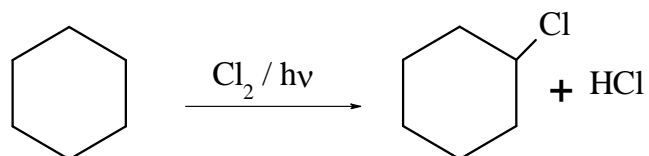
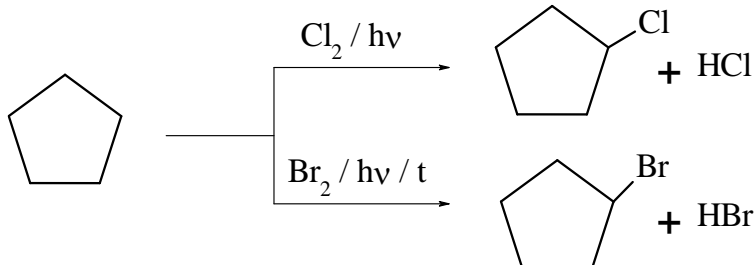
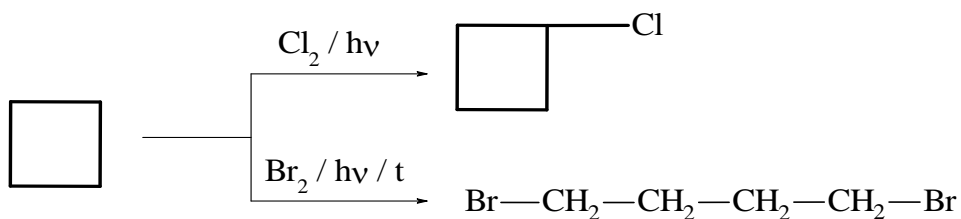
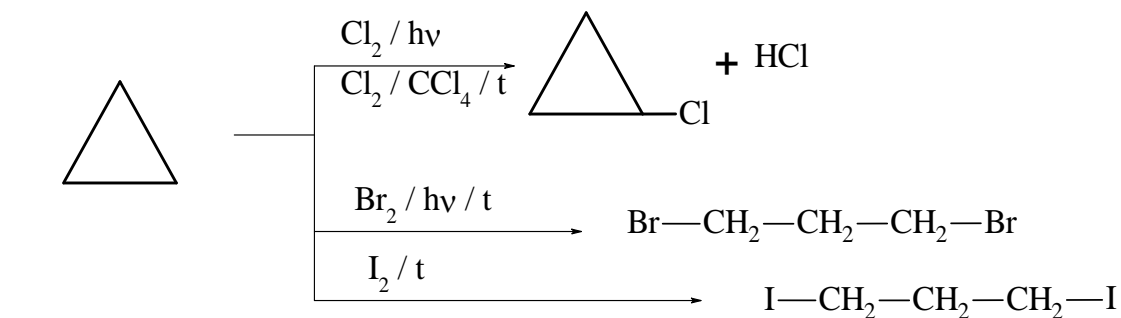
Найменш стійкими є тричленні цикли: вони мають подвійну природу, тобто реагують як алкани – з заміщенням атома Н, і як алкени – з приєднанням (розкриттям тричленного циклу). Найбільш стійкі п'яти- та шестичленні цикли. Останні не розриваються під дією KMnO_4 на холоді, O_3 , Br_2 , HBr .

1. Гідрування

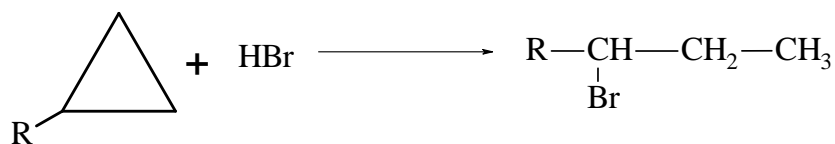




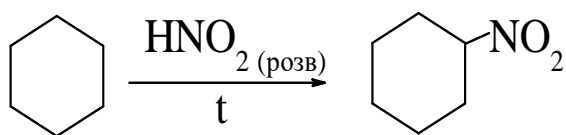
2. Галогенування



3. Гідрогалогенування

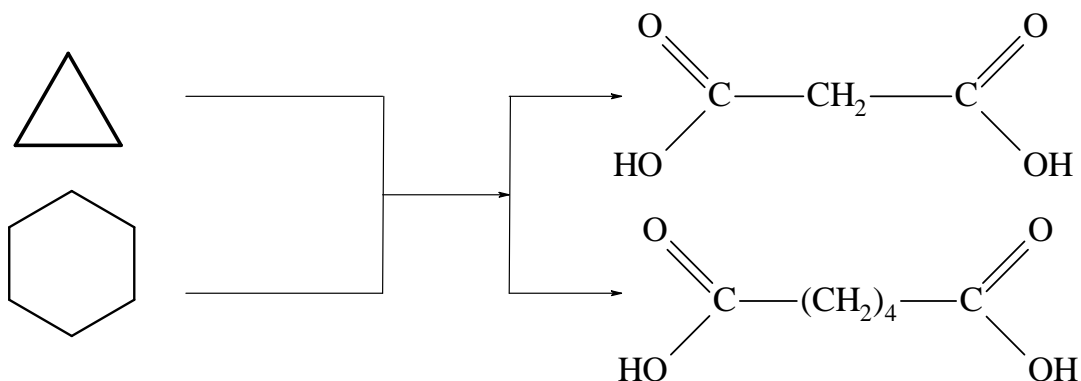


4. Нітрування



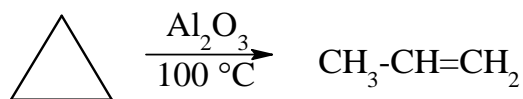
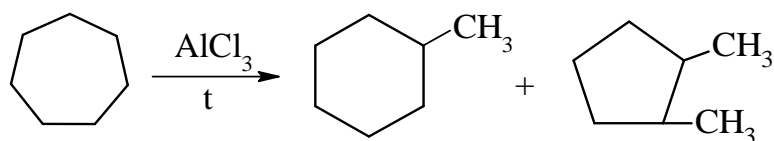
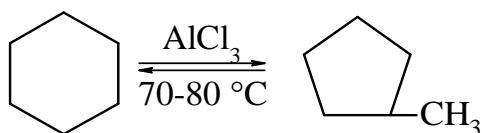
5. Окислення

Під дією сильних окислювачів цикли з розривом циклу утворюють дво-основні кислоти з тією ж кількістю атомів С:



6. Перегрупування циклів

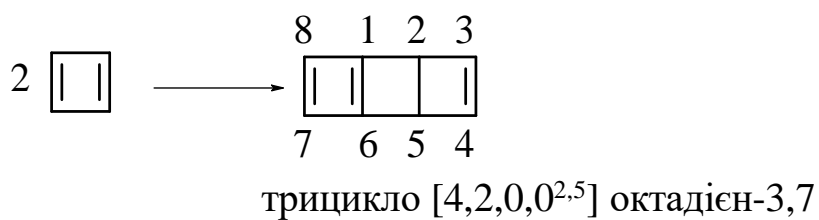
Для циклічних речовин характерні перегрупування, що призводять до звужування циклу (Н. Д. Зелінський):



НЕНАСИЧЕНІ ЦИКЛИ

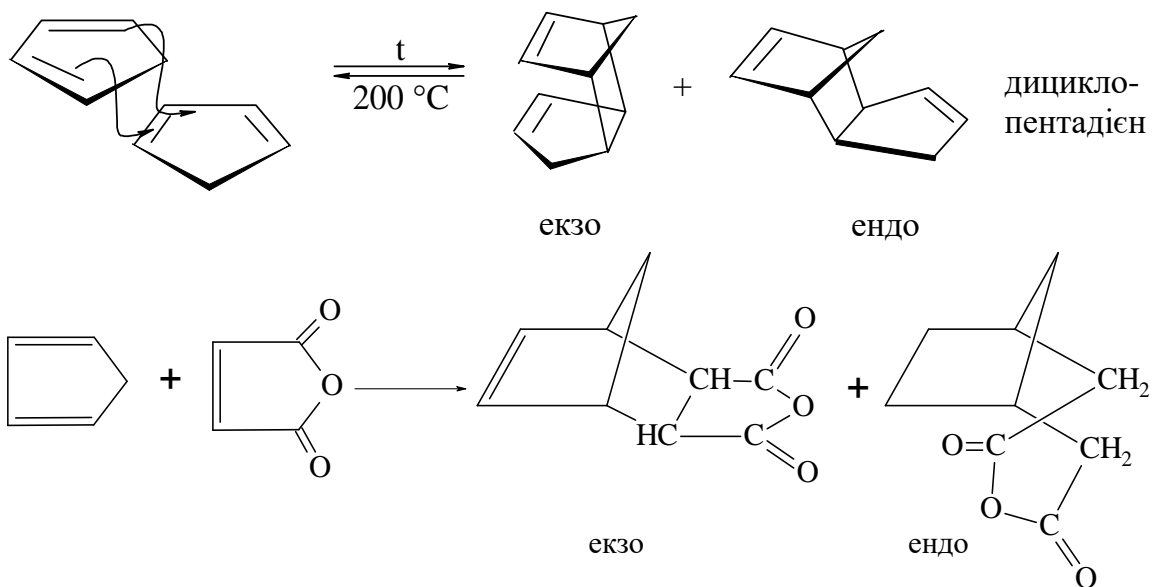
Цикли з кратним зв'язком за своїми хімічними властивостями принципово не відрізняються від відповідних нециклічних сполук, за винятком більшої схильності до реакцій ізомеризації в момент реакції. Кратні зв'язки в боковому ланцюгу більш реакційноздатні, ніж ті, що знаходяться в циклі.

1. Димеризація

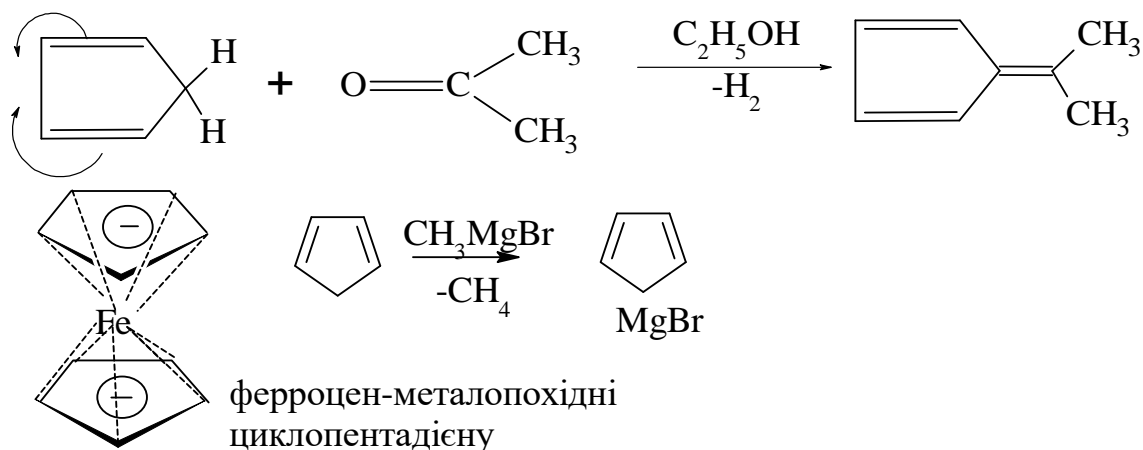


2. Дієновий синтез

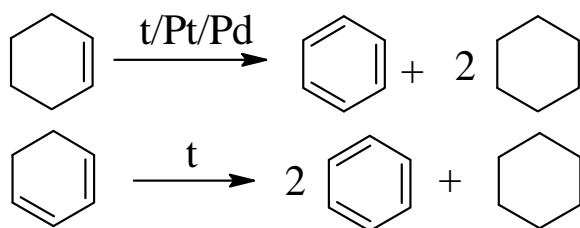
Циклопентадієн – активний дієн-1,3:



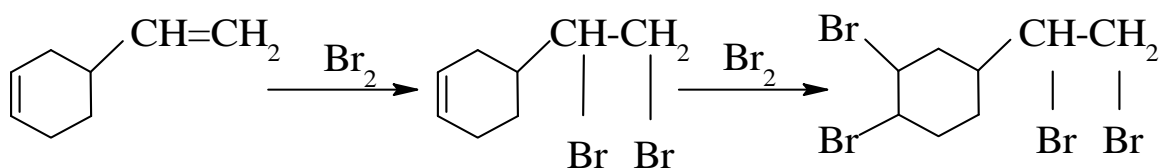
3. Утворення фульвенів – забарвлених сполук



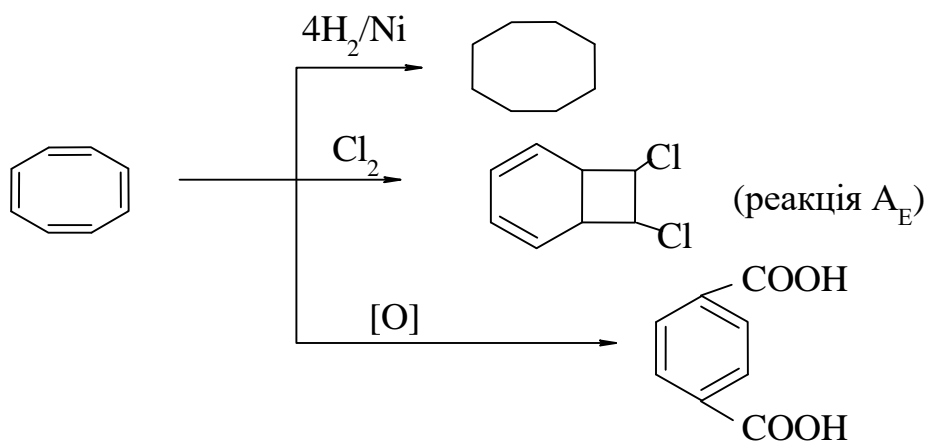
4. «Необоротний каталіз» Зелінського



5. Галогенування

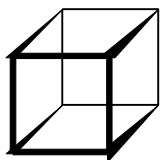


6. Перетворення 1,3,5,7-циклооктетраєну

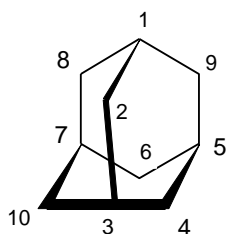


НАЙВАЖЛИВІШІ СПЛУКИ

пентациклооктан -
кубан

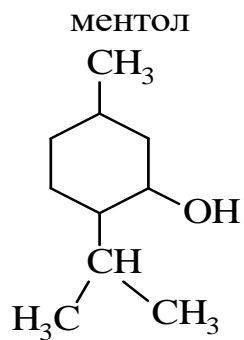
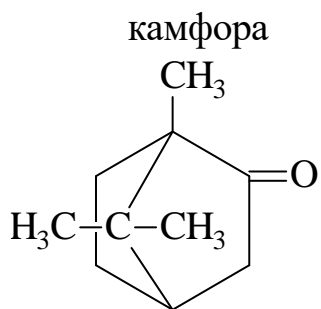


адамантан - трицикло
-[3,3,1,1^{3,7}]-декан

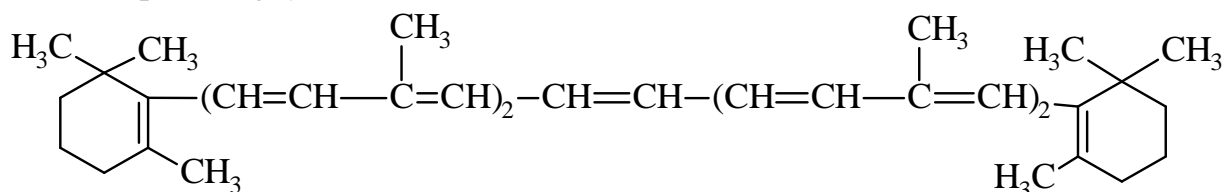


похідні -
протівірусні властивості

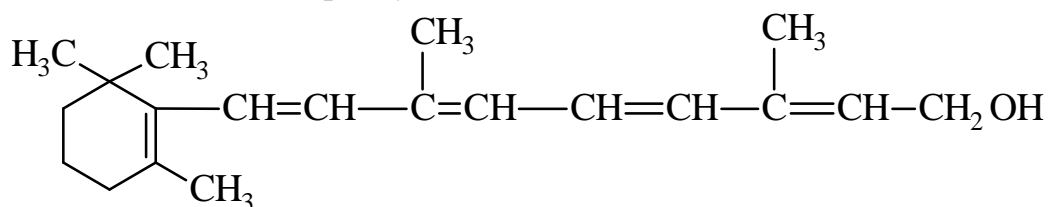
Терпени – $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, де $n = 1 \div 8$. Терпени та їх похідні обумовлюють запахи різних рослинних ефірних олій. До циклічних терпенів належать:



α -каротин (β, γ):



вітамін А – вітамін росту:



1.7. АРОМАТИЧНІ СПОЛУКИ

1.7.1 Одноядерні ацени

Ненасичені циклічні сполуки, що мають особливі хімічні та фізичні властивості, називають *ароматичними*.

Ароматичні властивості – це:

- 1) легкість утворення ароматичних кілець у різних реакціях;
- 2) стійкість до дії окислювачів;
- 3) важке протікання реакцій приєднання за кратним зв'язком;
- 4) легкість заміщення водню в реакціях електрофільного заміщення (нітрування, сульфування, галогенування, ацилювання, алкілування, меркурування та ін.).

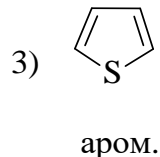
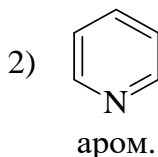
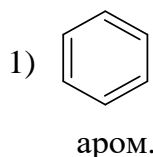
Характерні властивості мають і деякі замісники в аценах (кислотні властивості групи OH, послаблена основність групи NH₂, стійкість діазосполук, здатність до реакцій азосполучення, мала рухливість атомів галогену в ядрі).

Правила ароматичності:

- 1) система повинна бути циклічною;
- 2) система повинна мати кон'юговані зв'язки:

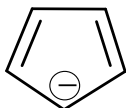


- 3) кількість π -електронів у циклі (N): $N = 4n + 2$:



Якщо кількість π -електронів у циклі дорівнює кількості атомів, що утворюють цикл, то така система називається бензоїдною (1), (2), якщо ні – то небензоїдною.

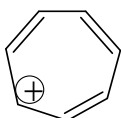
Приклади ароматичних систем:



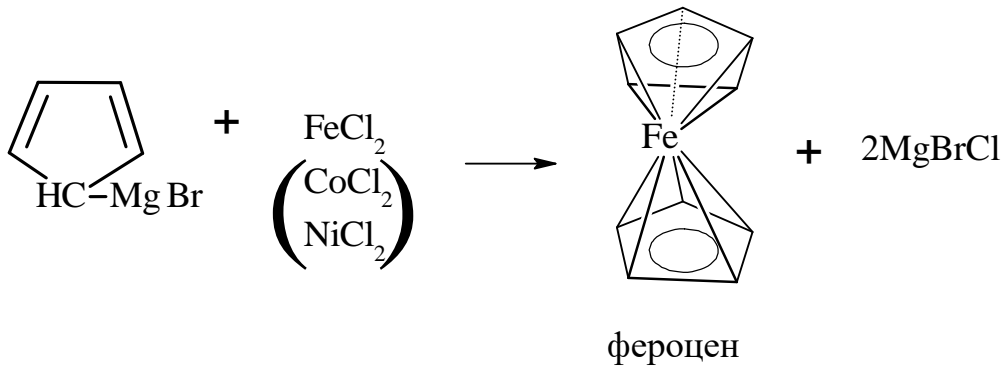
циклопентадієніл-аніон



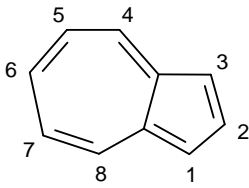
циклопропеніл-катіон



тропілій-катіон (1,3,5-циклогептатриєніл-катіон)



Азулен - вуглеводень синього кольору.

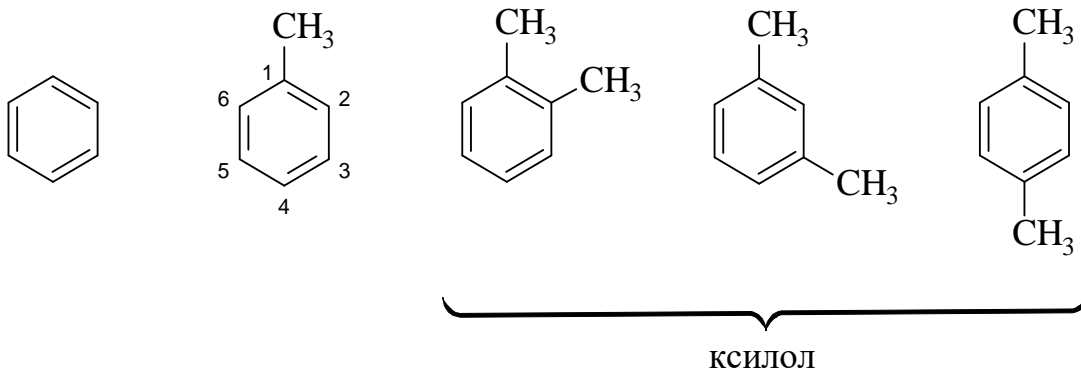


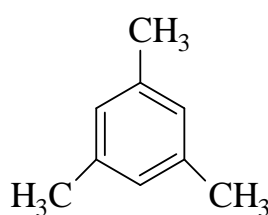
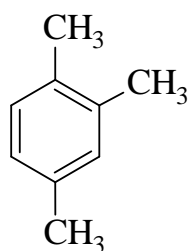
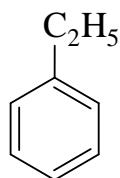
Класифікація

1. Одноядерні арени;
2. Багатоядерні арени:
 - а) арени з ізольованими циклами;
 - б) арени з конденсованими циклами.

Одноядерні арени

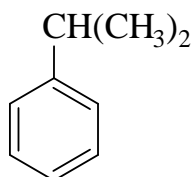
Бензол та його похідні:



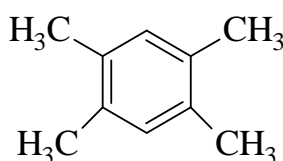


1,3,5-триметилбензол
(псевдокумол)

1,2,4-триметилбензол
(мезитилен)



кумол



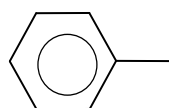
дуrol

Назви положень замісників в бензольному ядрі:

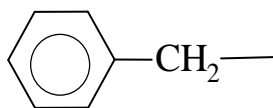
1, 2 – орто; 1, 3 – мета; 1, 4 – пара

Загальна формула гомологів бензолу C_nH_{2n-6} .

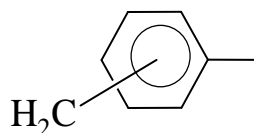
Назви радикалів:



феніл



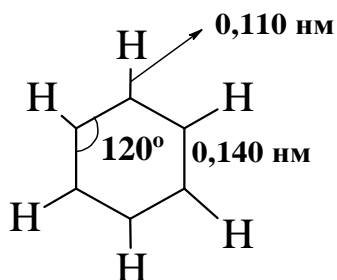
бензил



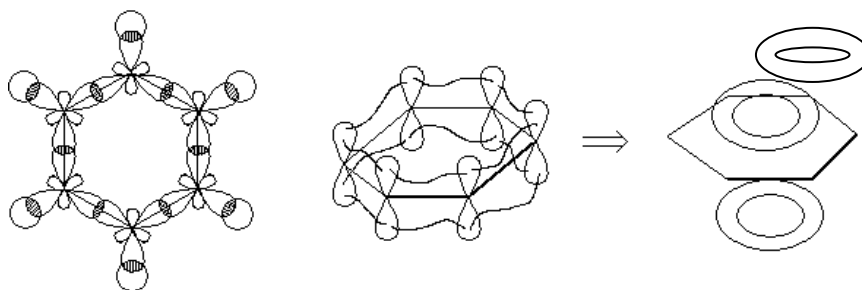
толіл

Будова

Електронографічні дослідження бензолу показали, що молекула має високу симетрію – правильний плаский шестикутник.



Атоми С в бензолі мають sp^2 -гібридизацію, утворюють 3 σ - та 1 π -зв'язки. Порядок зв'язку – 1,67. 3 π -зв'язки делокалізовані, що дає вигоду енергії:



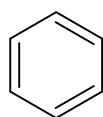
Стабільність циклічних кон'югованих систем можна охарактеризувати енергією делокалізації:

$$E_{\text{делок.}} = E_{\text{п}\bar{\text{e}}-\beta\text{H}_6} - 3E_{\text{п}\bar{\text{e}}-\beta\text{C}_2\text{H}_4} = 2\beta(36 \text{ кКал/моль} = 150,6 \text{ кДж/моль}).$$

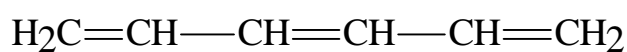
Точніше стабільність циклічних кон'югованих систем можна визначити енергією циклічної делокалізації:

$$E_{\text{цикл.делок.}} = E_{\text{C}_6\text{H}_6} - E_{\text{C}_6\text{H}_8}.$$

Енергія циклічної делокалізації вказує на різницю між енергією циклічної кон'югової системи та енергією аналогічної, але нециклічної системи:



та



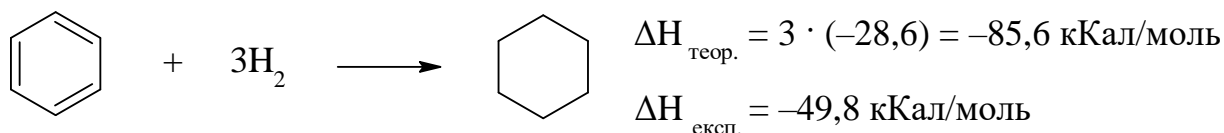
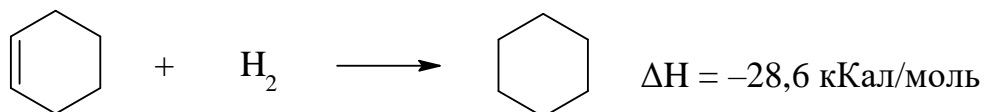
$$E_{\text{делок.}} = 36 \text{ кКал/моль} = 150 \text{ кДж/моль}.$$

Стабільність аренів можна визначити як різницю теплоти згоряння (для C_6H_6 $36 \div 38$ кКал/моль) арену та гіпотетичної циклічної системи, наприклад, циклогексатрієну-1,3,5:

$$E_{\text{делок.}} < E_{\text{стаб.}}$$

Стабільність бензолу, порівняно з циклогексатрієном-1,3,5, можна оцінити за різницями теплот гідрування або згоряння:

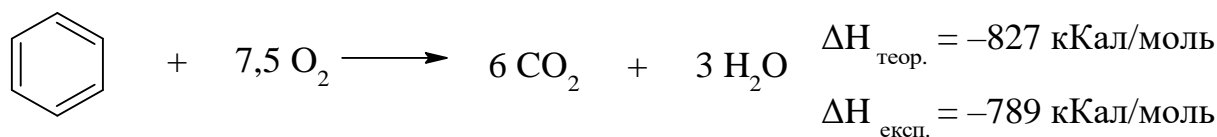
1. *Теплота гідрування* ($\Delta H_{\text{гідр.}}$), що спостерігається для бензолу та є очікуваною для циклогексатрієну-1,3,5:



Насправді $\Delta H_{\text{гідр.бензолу}} = -49,8$ кКал/моль;

$$85,8 - 49,8 = 36 \text{ (кКал/моль)} = \Delta \Delta H_{\text{гідр.}}$$

2. Теплота згоряння:



$$\Delta H_{\text{теор. згор.}} = \sum(E_{\text{C-C}} + E_{\text{C-H}})_{\text{вих.}} - \sum(E_{\text{пр.}}).$$

Теплота згоряння вираховується з середніх енергій зв'язків вихідних речовин та продуктів:

$$\Delta \Delta H_{\text{згор.}} = 827 - 789 = 38 \text{ (кКал/моль)}.$$

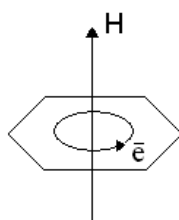
$\Delta \Delta H_{\text{гідр.}}$ або $\Delta \Delta H_{\text{згор.}} - E$ стабілізації, ще включає енергію делокалізації π -зв'язків, вигравш завдяки утворенню пласкої системи та інші стабілізуючі фактори (табл. 1.15).

$E_{\text{резон.}} = E_{\text{делок.}}$ - вигравш в енергії завдяки делокалізації π -зв'язків.

Таблиця 1.15 – Енергії стабілізації аренів

Сполука	Структура	$E_{\text{стаб.}}$, кКал/моль	Сполука	Структура	$E_{\text{стаб.}}$, кКал/моль
бензол		38	антрацен		104
толуол		39	фенантрен		111
біфеніл		83			
нафталін		71	піридин		21

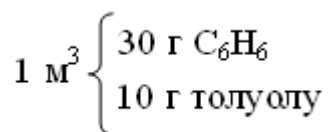
Завдяки утворенню єдиної π -системи в магнітному полі, перпендикулярному площині цикла, π -електрони рухаються в одному напрямку, що викликає помітний діамагнетизм:



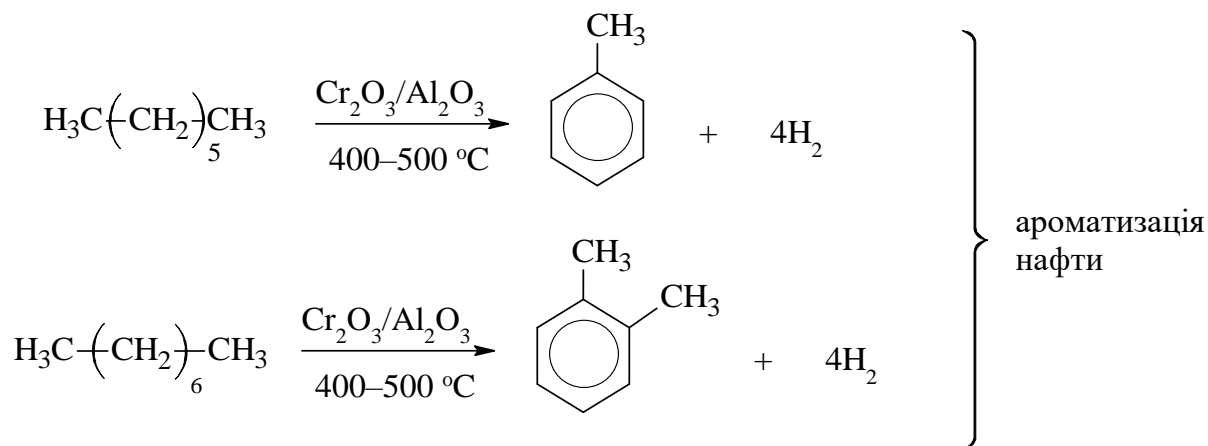
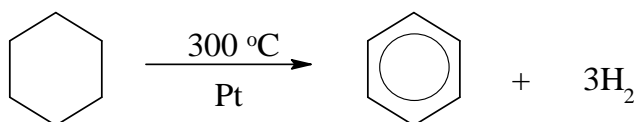
Це підтверджено експериментально. Кон'югація всіх π -зв'язків у бензолі сприяє значній стійкості бензольного кільця ($E_{\text{делок.}} = 36 \text{ кКал/моль} = 150 \text{ кДж/моль}$, $E_{\text{стаб.}} = 38 \text{ ккал/моль} = 160 \text{ кДж/моль}$). Порухення кон'югації в будь-якому місці бензольного ядра призводить до втрати стійкості, тому дуже важко здобути продукти приєднання до бензолу з розривом тільки 1 π -зв'язку.

Методи добування

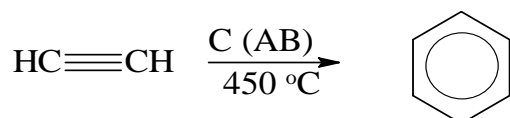
1. Суха перегонка кам'яного вугілля: $\xrightarrow{900-1000 \text{ }^\circ\text{C}}$ кокс + кам'яно-вугільна смола + газу \rightarrow невелика кількість C_6H_6 , C_7H_8 – деякі сорти нафти:

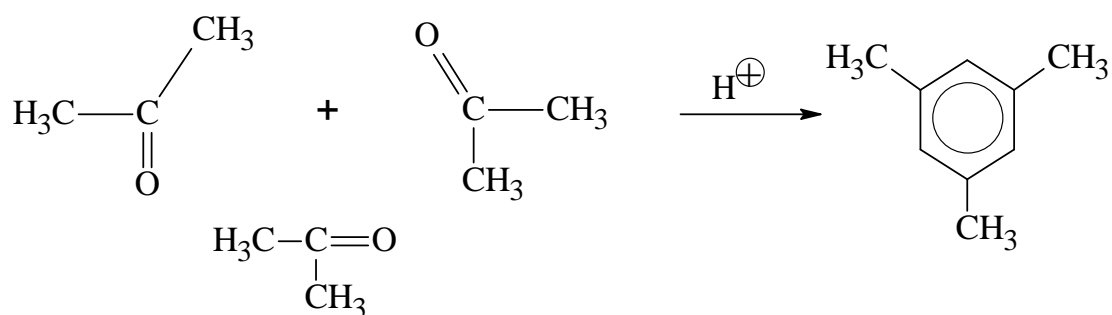


2. Дегідрування та дегідроциклізація

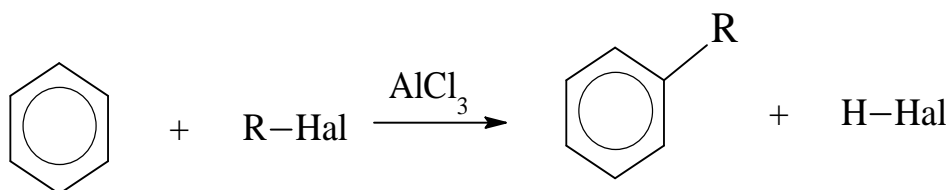


3. Циклотримеризація:

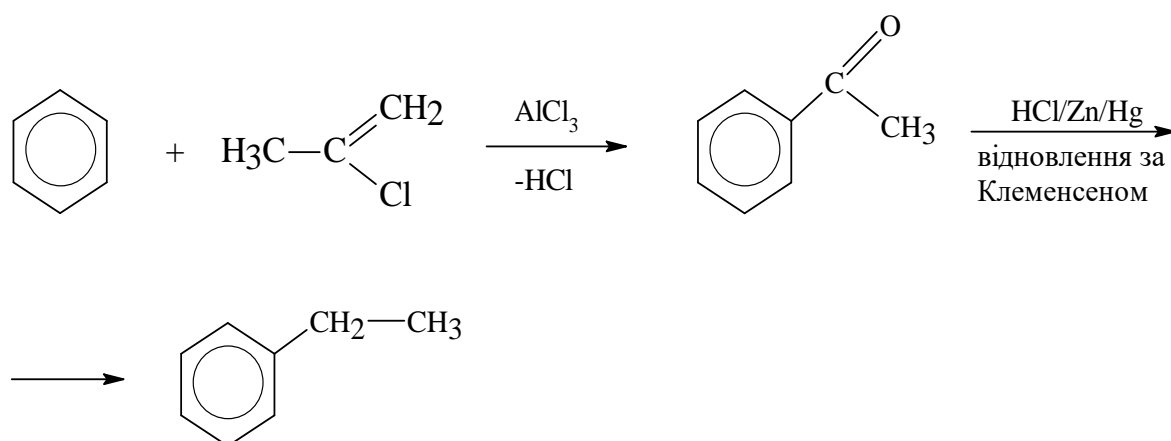




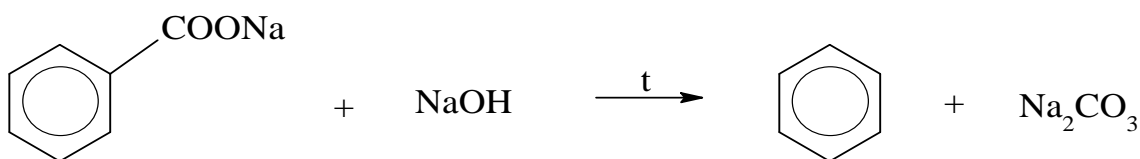
4. Алкилування (реакція Фріделя–Крафтса):



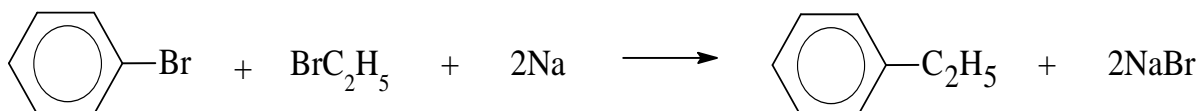
5. Ацилювання (реакція Фріделя–Крафтса–Густавсона):



6. Декарбоксілювання солей карбонових кислот:



7. Реакція Вюрца–Фітгіга (1864 р.):



На відміну від алканів, в ароматичному ряду продукти Ar_2 та Alk_2 мають $t_{\text{кип.}}$, що значно відрізняються від $\text{Ar}-\text{Alk}$, тому продукти легко розділюються.

Фізичні властивості

Арени зазвичай є рідинами, рідко – твердими речовинами, мають специфічний запах.

$t_{\text{кип.бензолу}} = 80,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ – вища, ніж $t_{\text{кип.гексану}} = 68,8 \text{ } ^\circ\text{C}$.

$t_{\text{кип.}}$ ізомерних сполук незначно відрізняються. Ізомери з декількома радикалами киплять за вищої температури, ніж з одним:

$t_{\text{кип. 1,3,5-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3} = 176,1 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.пропілбензолу}} = 159,0 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Під час наближення замісників $t_{\text{кип.}}$ підвищується:

$t_{\text{кип.о-ксилол}} = 144,4 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.п-ксилолу}} = 138,4 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Ізомери з ізобудовою замісника киплять за нижчої температури, ніж із замісником нормальної будови:

$t_{\text{кип.пропілбензолу}} = 159,0 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.ізопропілбензолу}} = 152,4 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Кожна група CH_2 підвищує $t_{\text{кип.}}$ на $\approx 30 \text{ } ^\circ\text{C}$.

$t_{\text{кип.толуолу}} = 110,6 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.етилбензолу}} = 136,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Густина та показник заломлення аренів значно вищі, ніж у неароматичних сполук. Арени не розчинюються у воді.

Спектральні характеристики аренів:

УФ: $\lambda = 180 - 300 \text{ нм}$ (260 нм – спектр коливальний);

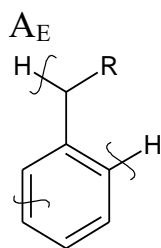
ІЧ: $\nu_{\text{C}=\text{Cар.}} = 1\ 100 - 500 \text{ см}^{-1}$.

ПМР: протонам бензольного кільця відповідає хімічний зсув 6,4 – 8,2 м. д.

Спектри ПМР і ІЧ (1 700 – 2 000 і 700 – 900 см^{-1}) дають змогу визначити характер заміщення в бензольному ядрі.

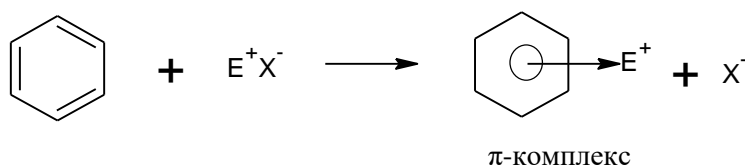
Хімічні властивості

Для аренів характерні реакції S_E , значно менше – A_E . Бензольне кільце стійке відносно окислювачів.

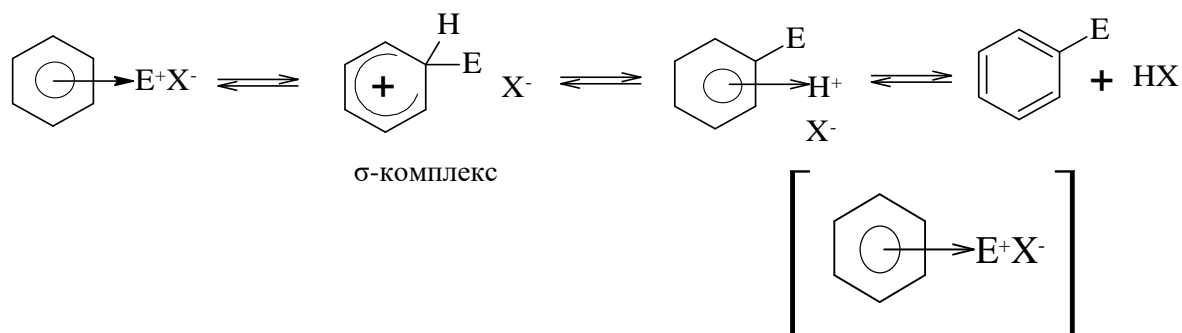


I – S_E ;
 S_E II – A_E ;
 III – S_R .

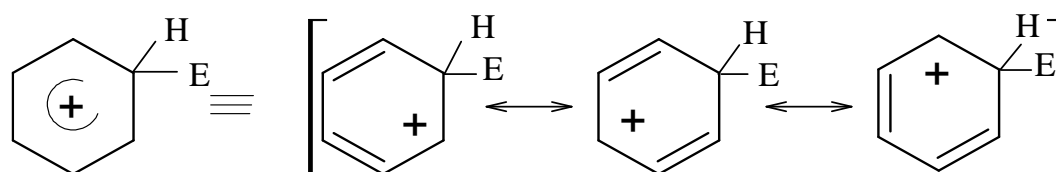
Механізм реакції I (S_E):



π -комплекс виявляється за допомогою електронних спектрів поглинання – з'являється нова полоса.



σ -комплекс – кон'югований карбокатион, у якому позитивний заряд делокалізований між п'ятьма атомами С, а шостий С знаходиться в стані sp^3 -гібридизації і у спряженні участі не бере. Розподіл електронної густини у спряженому карбокатионі можна зобразити трьома резонансними структурами:



Енергетичний профіль реакції представлено на рис. 1.15.

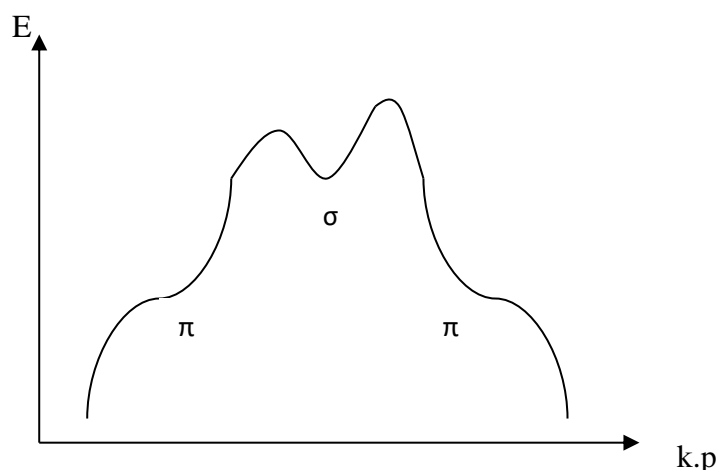


Рисунок 1.15. Енергетична діаграма електрофільного заміщення в аренах

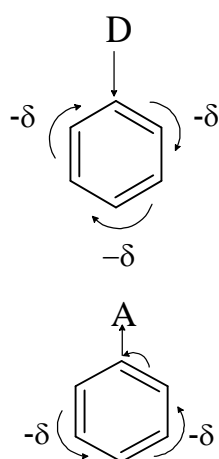
Замісники в бензольному кільці суттєво впливають на утворення π - та σ -комплексів і орієнтують вступаючу групу в о-, м-, п-положення.

Правила орієнтації в бензольному ядрі

Орієтанти першого роду:

замісники електродонорні: $\text{CH}=\text{CH}_2$ Ar, OH, OR, NH_2 , NHR, CH_3 , AlR

та електроноакцепторні: F, Cl, Br, I.



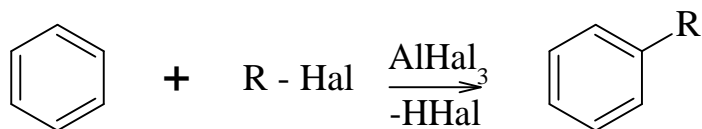
Електронодонорні замісники полегшують утворення π -комплексу, стабілізують σ -комплекс. Галогенпохідні реагують повільніше, порівняно з бензолом.

Електроноакцепторні замісники, орієтанти другого роду: COOH , COOR , RC=O , CHO , NO_2 , SO_3H , CN .

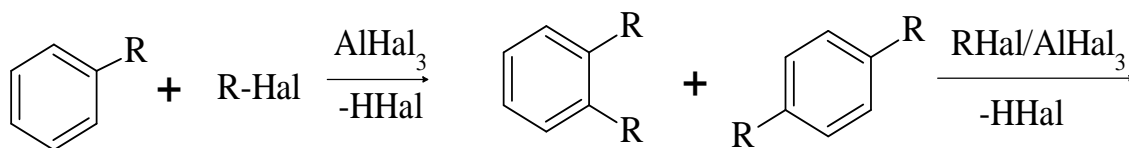
Електроноакцепторні замісники затруднюють утворення π -комплексу, незначно стабілізують σ -комплекс. Тому реакції йдуть повільніше, порівняно з бензолом.

Замісники CHCl_2 і CCl_3 не дають чіткої орієнтації в бензольному ядрі.

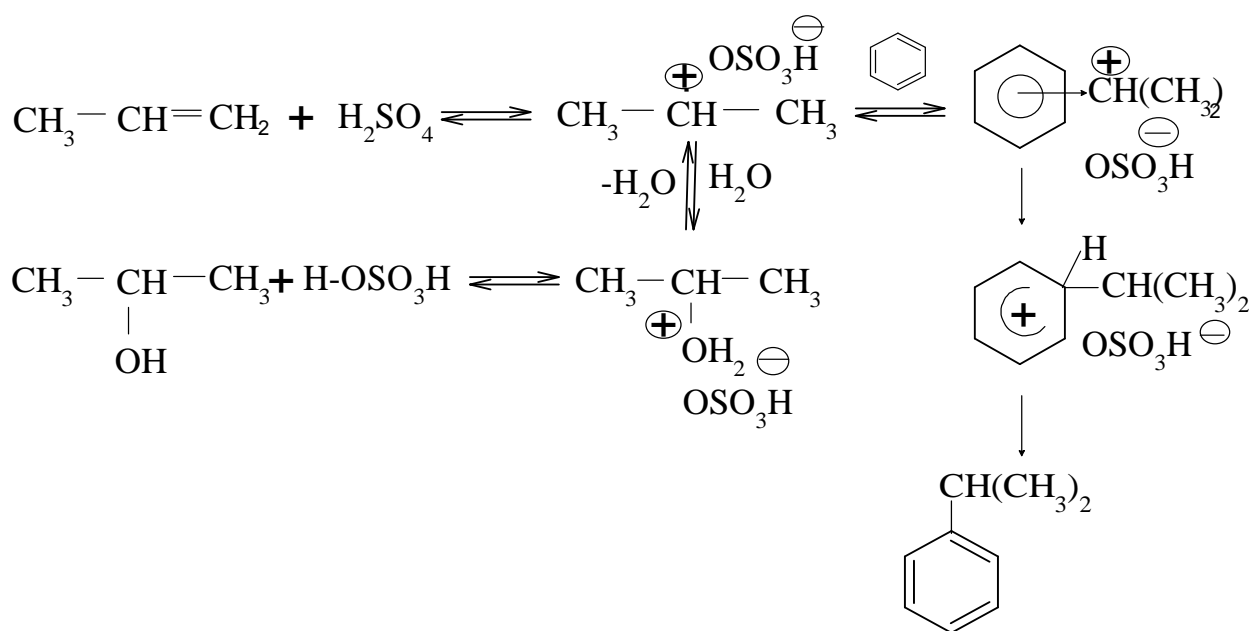
1. Алкилування. Реакція Фріделя–Крафтса–Густавсона:



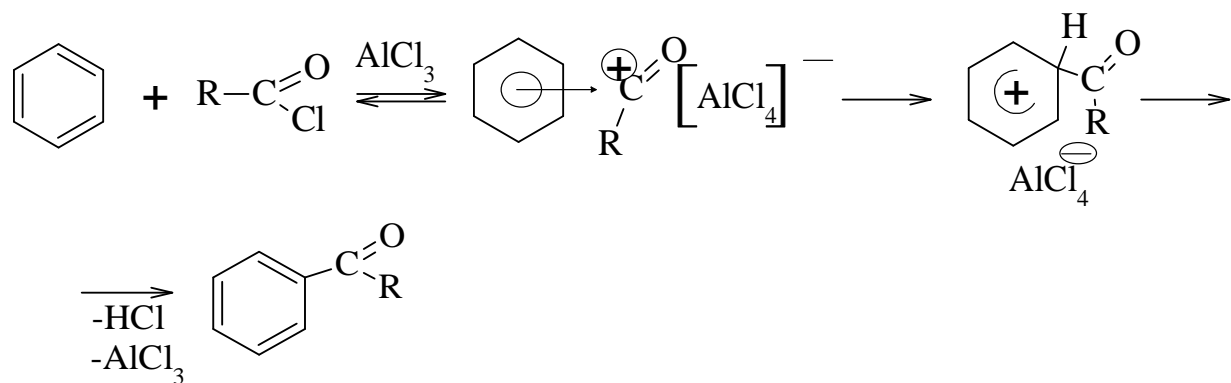
У реакції алкилування завжди утворюються ди- та триалкілпродукти:



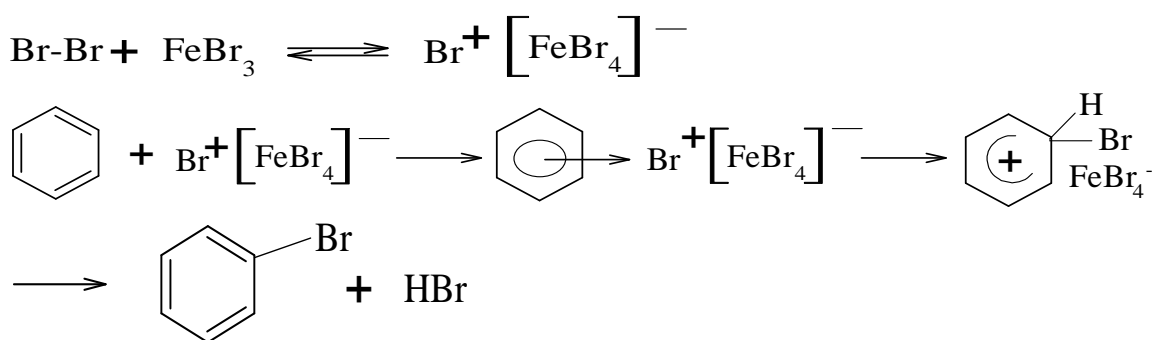
Алкилувати можна алкенами або спиртами в присутності кислот:



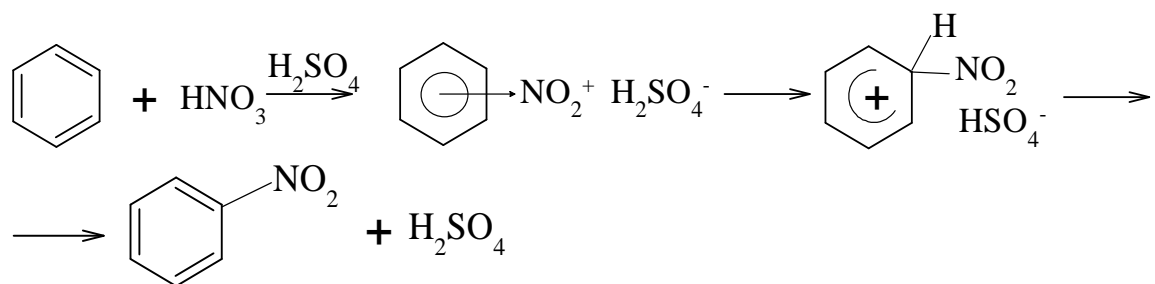
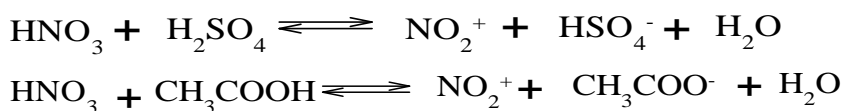
2. Ацилювання. Реакція Фріделя–Крафтса–Густавсона:



3. Галогенування. Каталізатори: Fe, кислоти Льюїса:



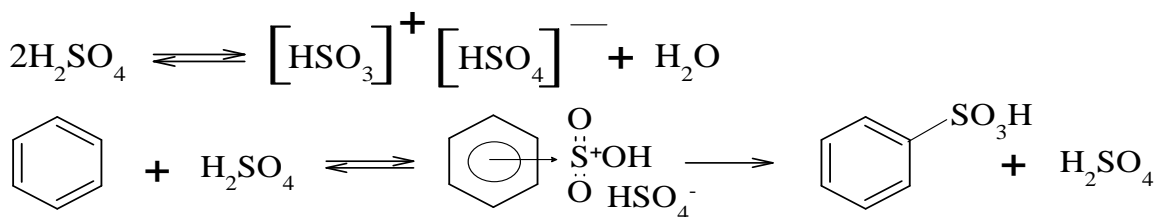
4. Нітрування



5. Сульфування

H_2SO_4 (конц) або олеум (SO_3 в H_2SO_4).

Бензол важко сульфується:

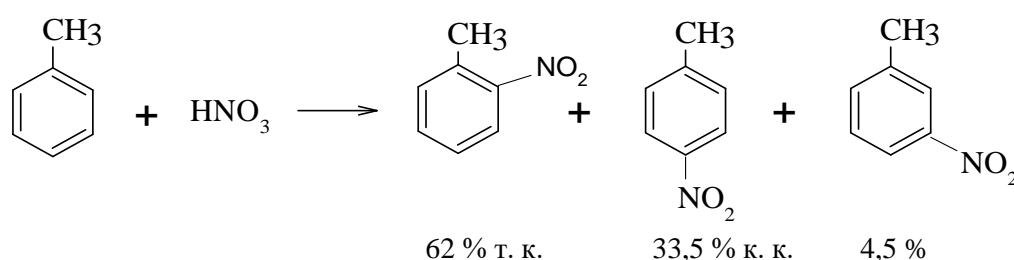


Завершуючи розгляд реакцій S_E , ще раз повернемося до правил орієнтації в бензольному ядрі, а саме розглянемо випадок, коли вихідна речовина має *декілька замісників у бензольному ядрі*. В цих випадках переважний спрямовуючий вплив має той замісник, у якого *найбільший активуючий ефект*.

Найпоширеніші замісники за селективністю орієнтуючого впливу в реакціях S_E розташовані в такому ряду: $NH_2 \succ OH \succ OR \succ Cl \succ I \succ Br \succ CH_3$.

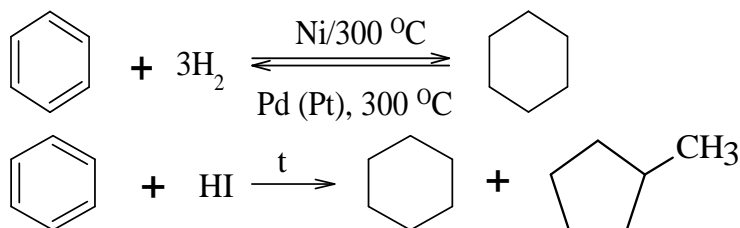


Правила орієнтації не мають характеру закону. Йдеться лише про головний напрям реакції. В реакціях утворюються найчастіше всі можливі продукти, але кількісно переважають ті з них, що утворюються за правилами орієнтації. Так:

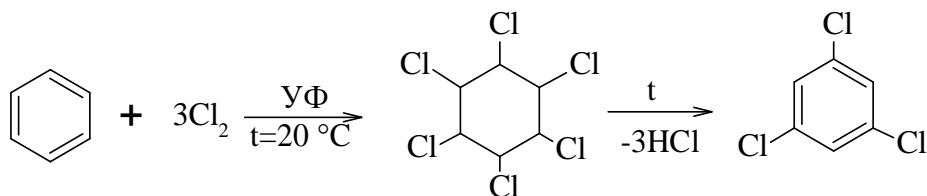


II. Реакції приєднання:

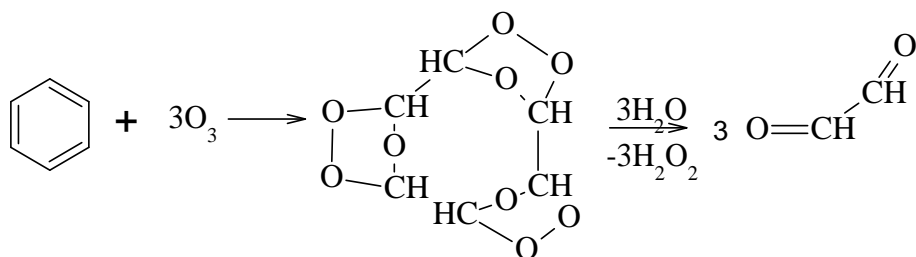
1. Гідрювання

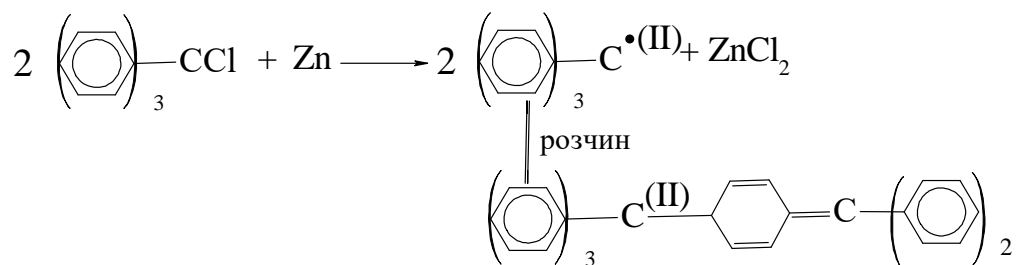
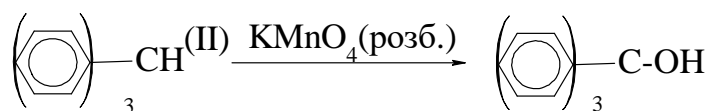
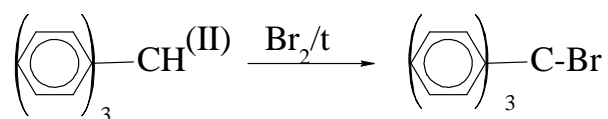
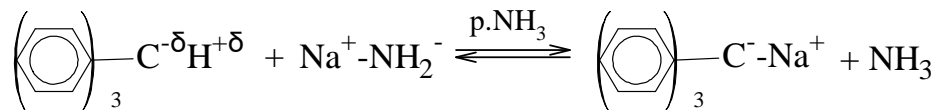
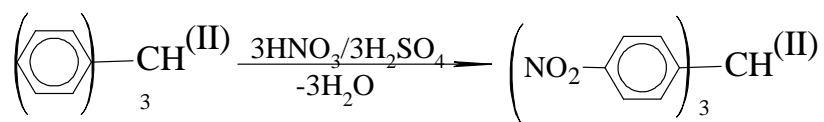


2. Галогенування

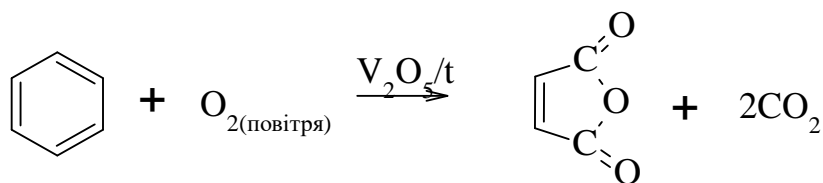


3. Озонування – для доказу ненасиченості бензолу:



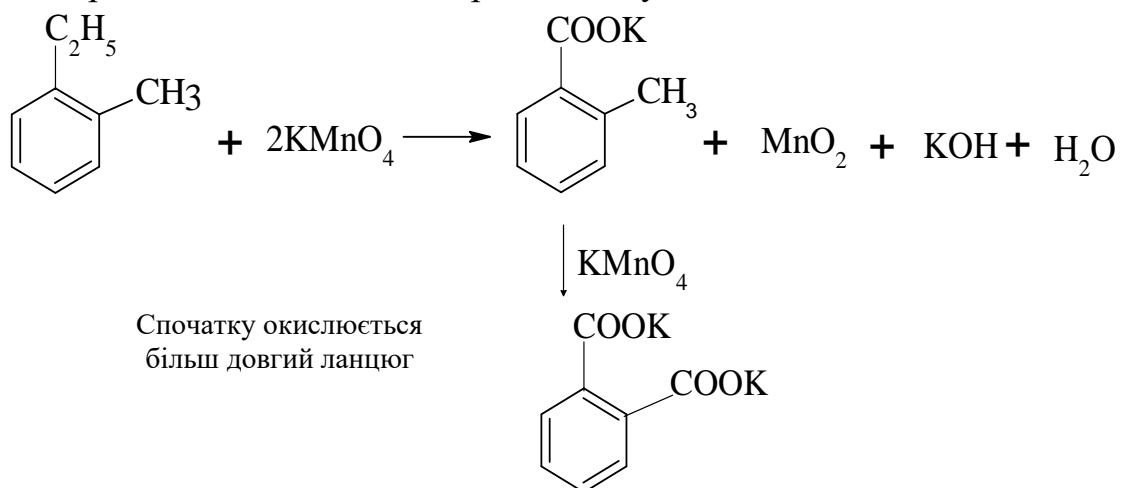


III. Окислення. На холоді KMnO_4 , CrO_3 , HNO_3 на бензол не діють:

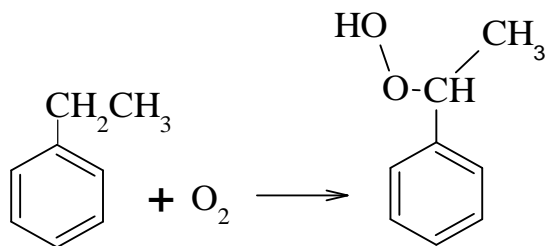


Окислення гомологів бензолу:

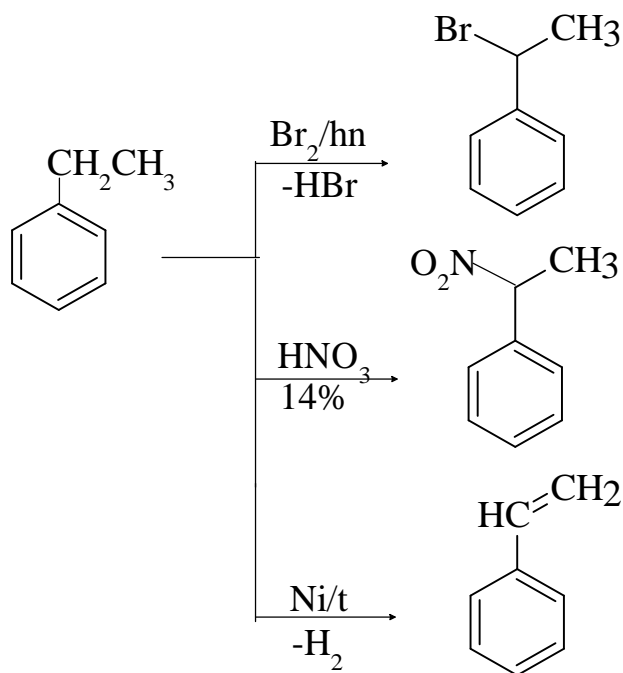
1. Перманганатом калію чи хромовою сумішшю:



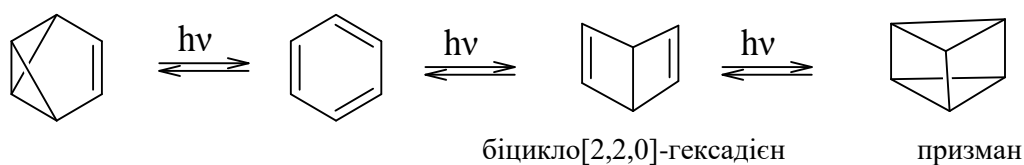
2. Окислення O_2 повітря – утворюються гідропероксиди:



IV. Реакції в бічний ланцюг

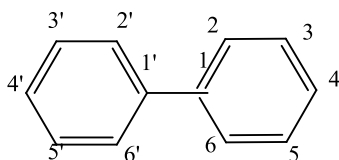


V. Фотохімічна ізомеризація

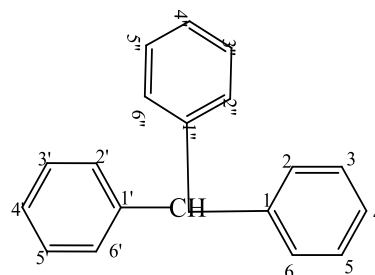
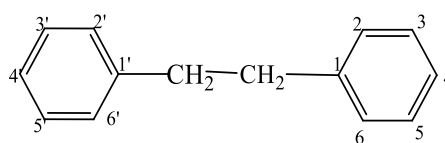
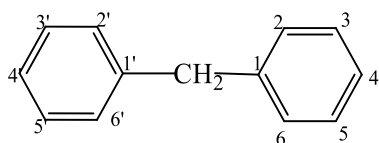


1.7.2. Багатоядерні поліциклічні ариени з ізольованими (неконденсованими) ядрами

У цій групі бензольні цикли можуть бути сполучені безпосередньо – тип біфенілу:



або через місткові групи – типи:



дифенілметан

дифенілетан

трифенілметан

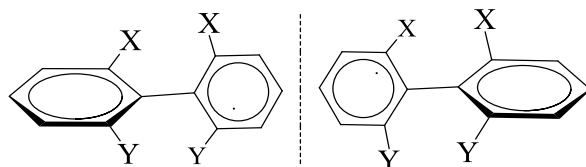
Біфеніл наявний у невеликій кількості в кам'яновугільній смолі.

Ізомерія

Рентгенографічні дослідження показали, що біфеніл має пласку (планарну) будову. Якщо в положеннях 2, 2', 6 та 6' є замісники, то вільне обертання навколо осі C¹-C^{1'} стає неможливим. Цикли стають перпендикулярними один до одного:



У разі неоднакових замісників молекула може існувати у двох *енантіомерних* (стереоізомерних) формах, тобто як два *дзеркальні ізомери*.



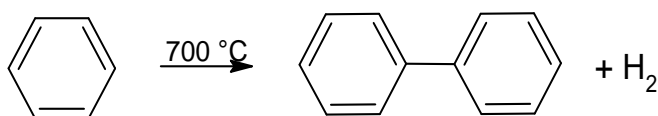
Антроізомерія ($r_x + r_x$ або $r_y + r_y \geq 0,290$ нм).

Стереоізомери оптично активні, тобто обертають площину поляризації світла.

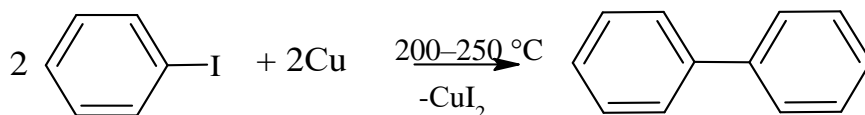
Методи добування

Біфеніл утворюється в усіх реакціях, у яких можуть утворюватися вільні фенільні радикали.

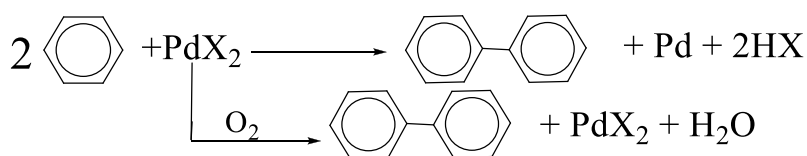
1. Піроліз бензолу:



2. З галогенпохідних (реакція Ульмана), особливо І-похідних:

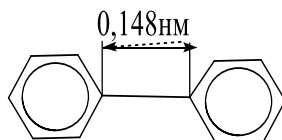


3. Димеризація бензолу та його гомологів:



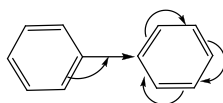
Фізичні властивості

БФ: $t_{\text{топл.}} = 70$ °С, $t_{\text{кип.}} = 254$ °С. Термічно стійкі, тому використовується в промисловості як температуростійкий теплоносіє. $E_{\text{стаб.БФ}} = 83$ кКал/моль, а $E_{\text{стаб.Б}} = 38$ кКал/моль. Тобто біфеніл – це більш ароматична система, ніж бензол. У біфенілі феніл виявляє \bar{e} -донорні властивості. Це об'єднує реакції з електрофільними реагентами.

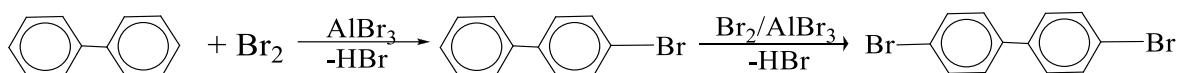


Хімічні властивості

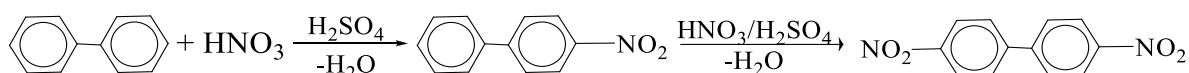
Біфеніл легко галогенується, нітрується та вступає в інші S_E -реакції.
Заміщення в 4 та 4'-положення:



1. Галогенування

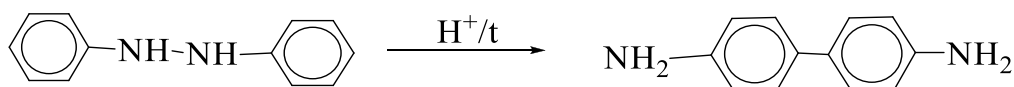


2. Нітрування



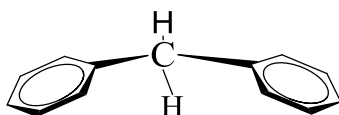
Похідні

Бензидинове перегрупування дає змогу добувати бензидин, який використовується у виробництві барвників:



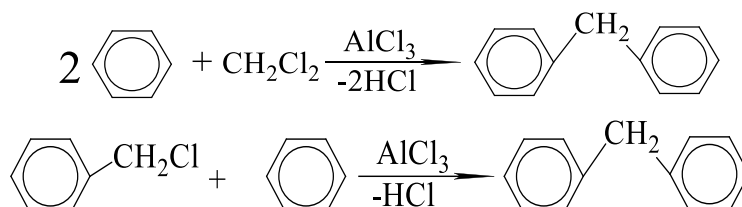
Дифенілметан

Будова, номенклатура

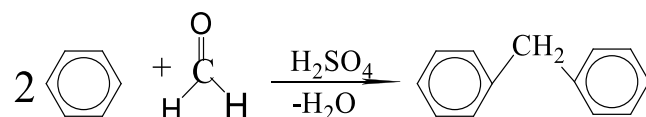


Методи добування

1. Алкілування за Фріделем–Крафтсом:



2. Конденсація бензолу з формальдегідом:



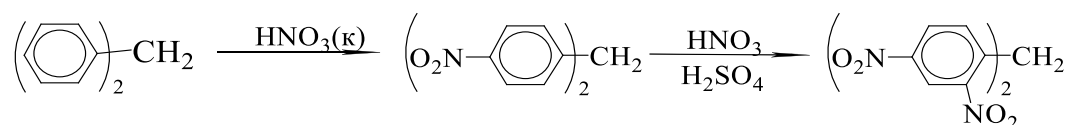
Фізичні властивості

ДМФ – безбарвна речовина, $t_{\text{топл.}} = 26\text{--}27\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 261\text{--}262\text{ }^{\circ}\text{C}$. Запах апельсинів. Використовується як домішки до розчинників у лакофарбовій промисловості, для віддушки мил.

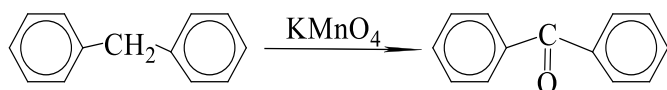
Хімічні властивості

ДМФ має два повністю ізольовані бензольні цикли, між якими немає спряження. За хімічними властивостями ДМФ нагадує толуол. Легко реагує в реакціях S_E . Заміщення йде в 4,4'-положення, може в 2, 6, 2', 6'-положення.

1. Нітрування

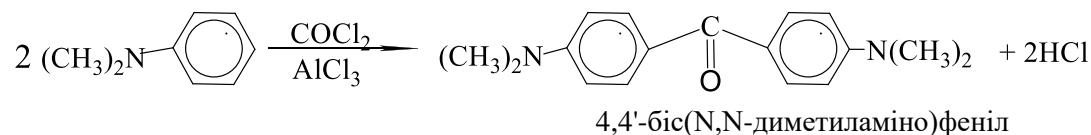


2. Окислення



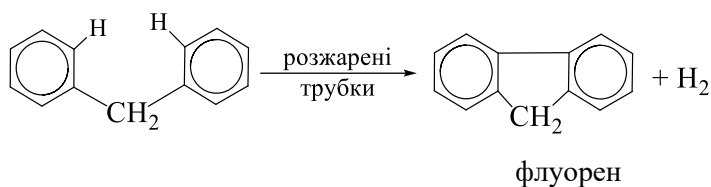
Бензофенон використовується в парфумерії.

Похідне бензофенону – кетон Міхлера:

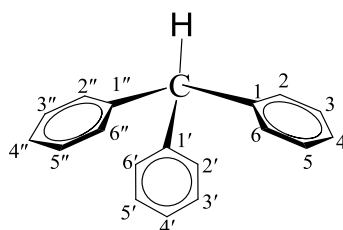


Використовується для синтезу барвників.

3. Конденсація з утворенням флуоренів

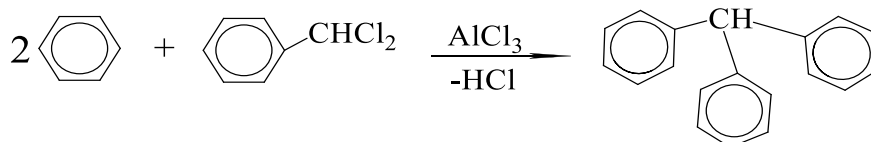
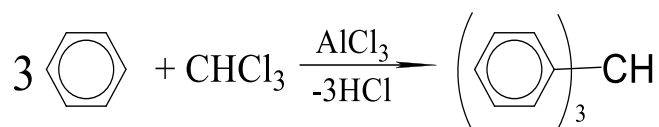


Трифенілметан

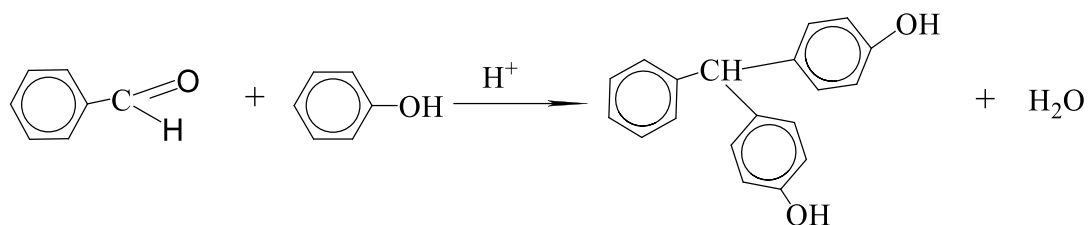


Методи добування

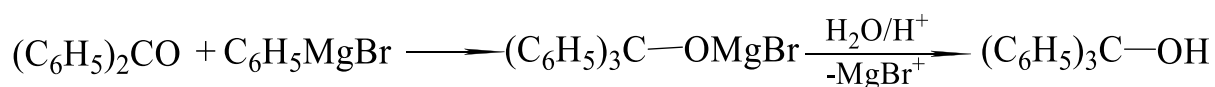
1. Алкилування



2. Конденсація



3. З магнійорганічними сполуками



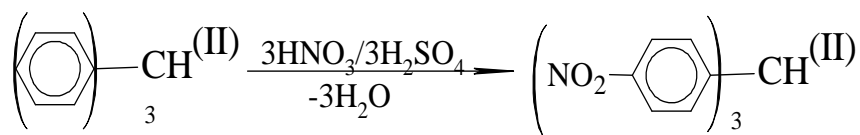
Трифенілкарбінол

Фізичні властивості

ТФМ: $t_{\text{топл.}} = 92,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 360 \text{ }^\circ\text{C}$.

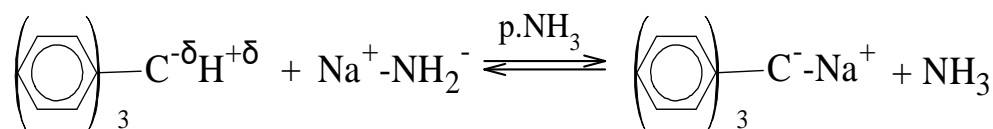
Хімічні властивості

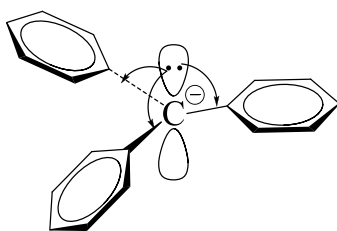
1. Нітрування (S_E)



Найцікавішими є реакції у центрального атома С, що пов'язані з утворенням стабільних карбокатионів, карбоаніонів, вільного радикала.

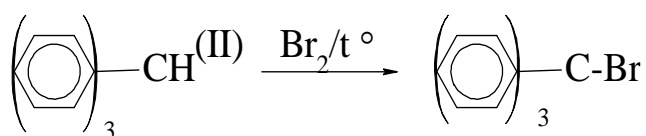
2. З металами (S_E)



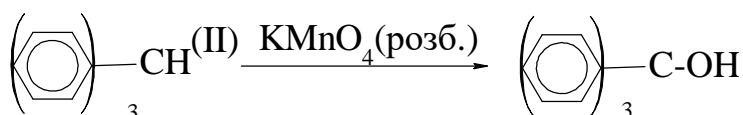


Центральний атом С має sp^2 -гібридний стан, але всі три бензолні цикли в одній площині розміститися не можуть, тому що заважає відштовхування о-атомів Н. Бензолні цикли вивернуті з площині на $30\text{--}40^\circ\text{C}$ (структура «повітряного гвинта»).

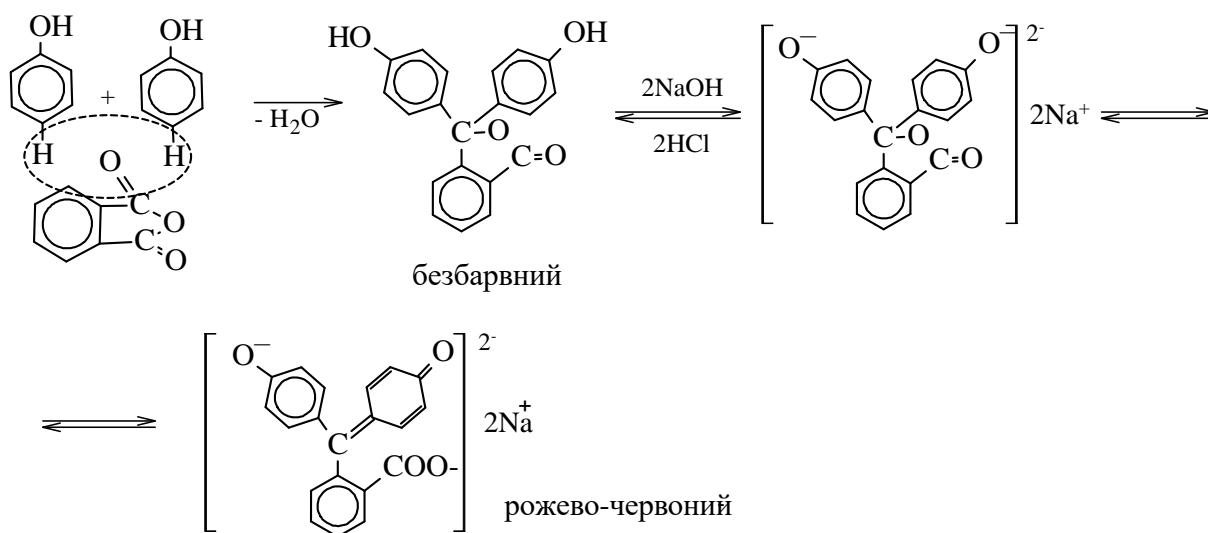
3. Галогенування (S_R)



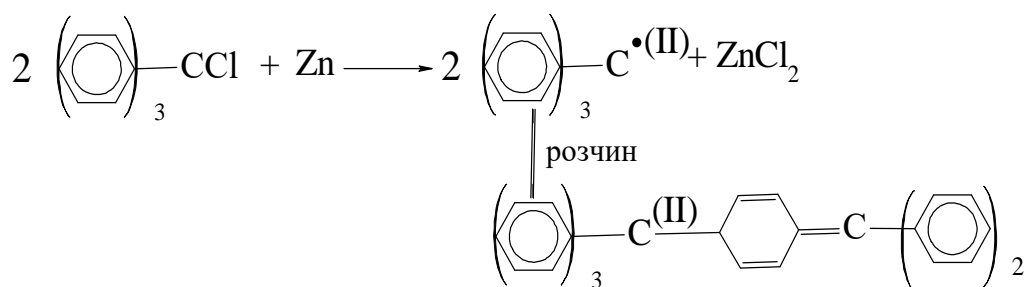
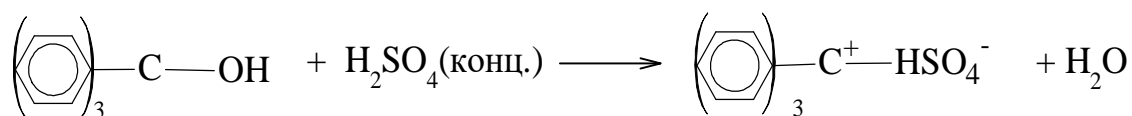
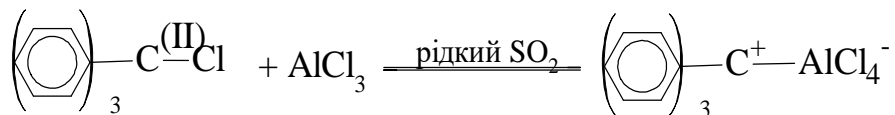
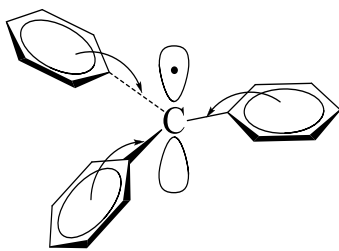
4. Окислення (S_R)



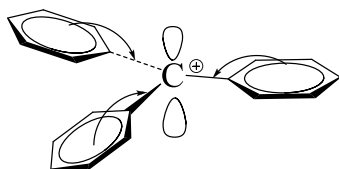
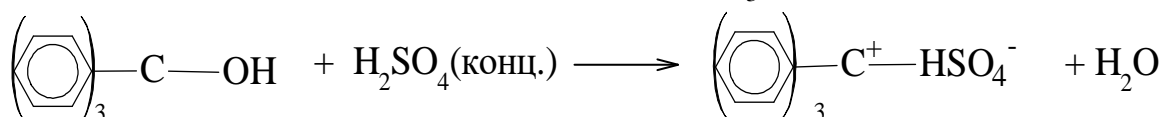
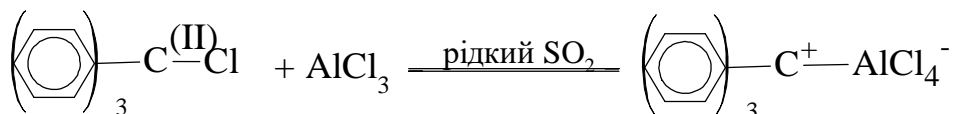
Вільний радикал – трифенілметил – нестабільний, жовтого кольору. Найчастіше його одержують:



М. Гомберг (1900 р.) вперше спостерігав трифенілметильний радикал. Стабілізація трифенілметилу викликає делокалізацію непарного електрона:



5. Іонізація ТФХМ – трифенілметил-катион червоногарячого кольору (S_N):



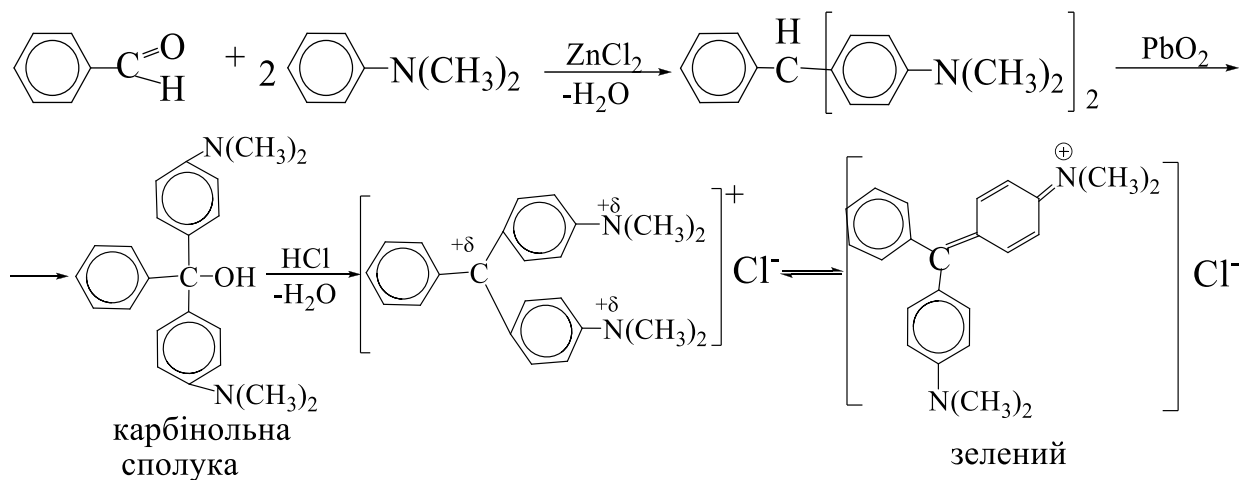
Стабільний карбо-катион

Трифенілметанові барвники

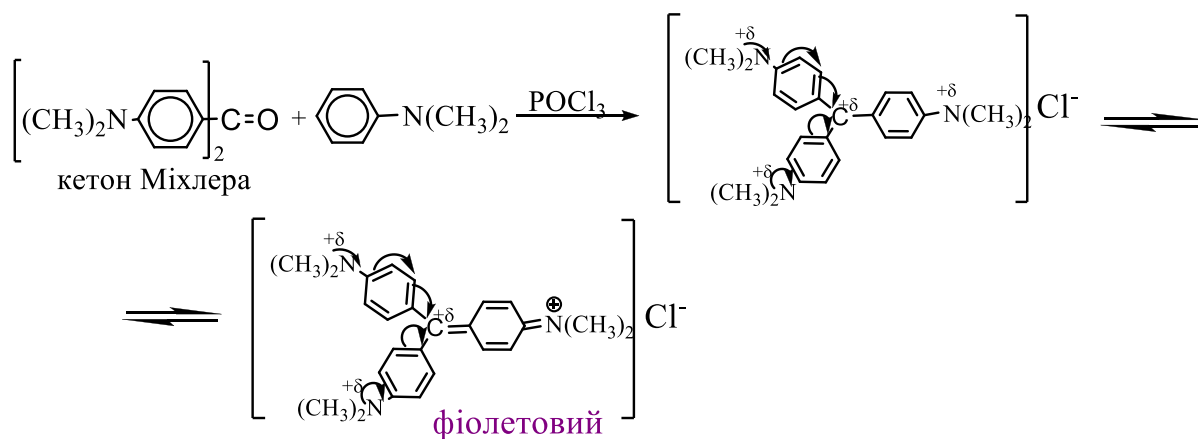
ТФМ барвники можуть бути катіонними або аніонними та відповідно мають у молекулах NH₂- або OH-групи.

Катіонні (кислотні) барвники

Малахітовий зелений – лейкополука, безбарвна:



Кристалічний фіолетовий:

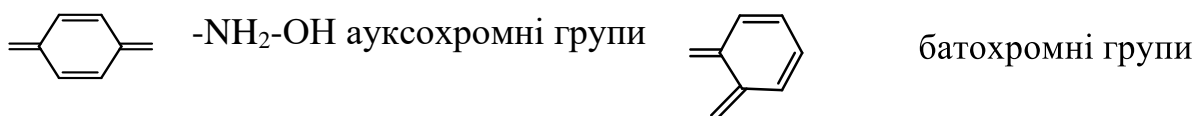


Аніонні (основні) барвники

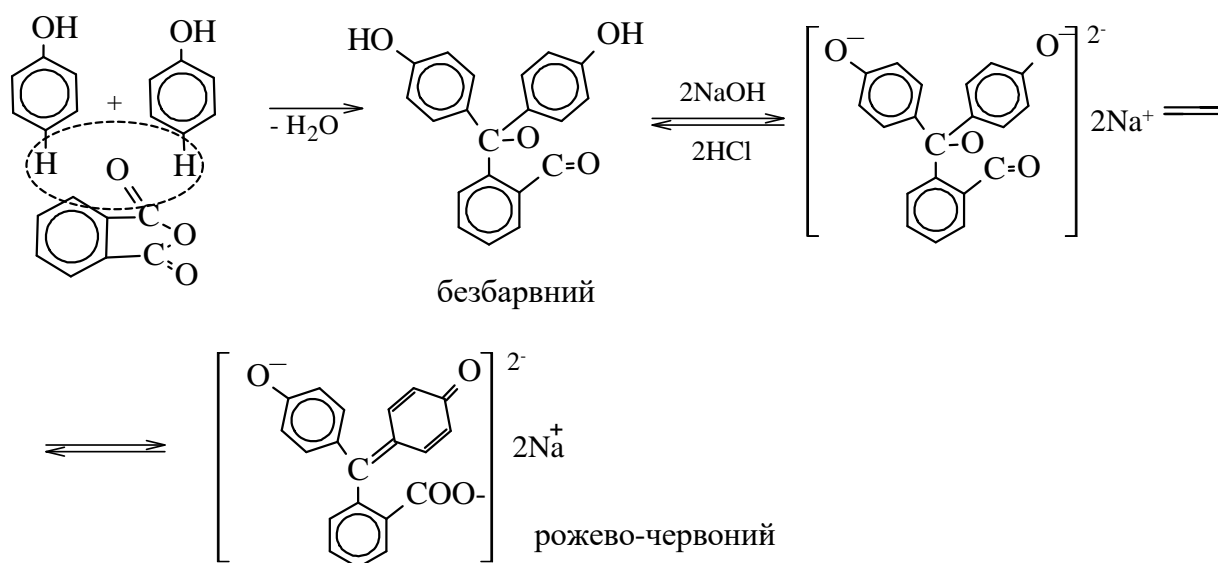
Фталеїни здобувають конденсацією фенолів зі фталевим ангідридом: фенолфталеїн – конденсацією фенолу з фталевим ангідридом; флуоресцеїн – конденсацією резорцину з фталевим ангідридом.

Носії забарвлення – кон'юговані іони хіноїдної структури (якщо порушити спряження, забарвлення зникає). Основна причина забарвлення – існування хіноїдної структури, груп $C=O$, $C=N$, $C=C\dots$

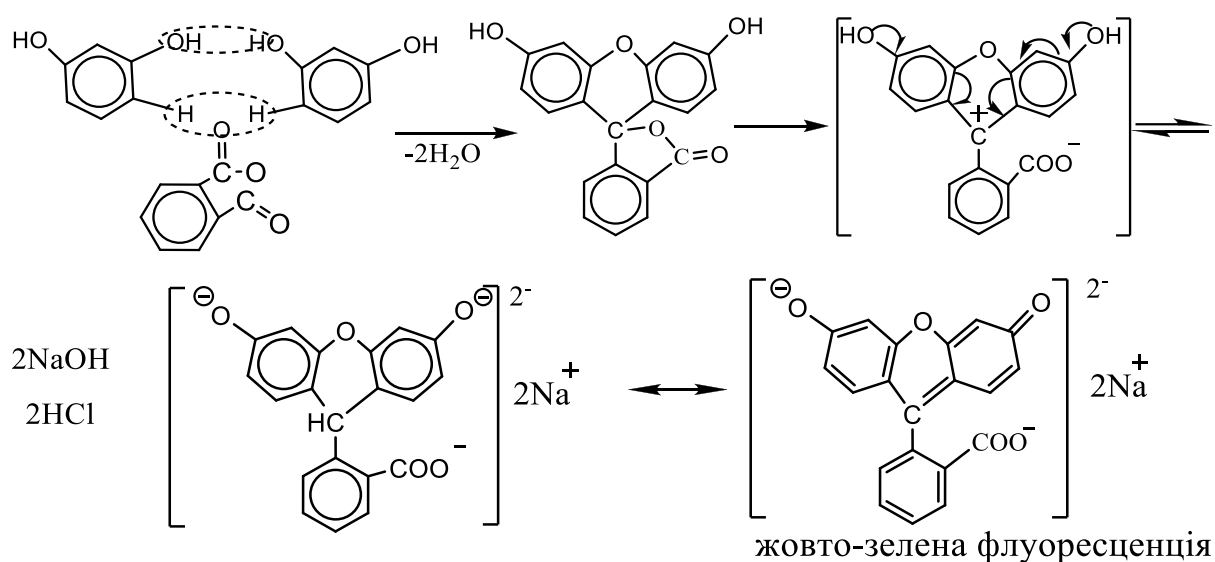
Галохромія – наука про забарвлення.



Фенолфталеїн:



Флуоресцеїн:



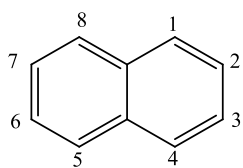
Таблиця 1.16 – рН переходу барвників

Індикатор	рН переходу	Забарвлення	
		H ⁺	OH ⁻
Малахітовий зелений	0,13–2,00 11,5–13,2	Жовтий Блакитно-зелений	Блакитно-зелений безбарвний
Фенолфталеїн	8,2–10,0	безбарвний	пурпуровий
Флуоресцеїн	3,8–6,1	не флуоресціює	зелений

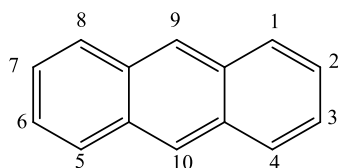
1.7.3. Арени з конденсованими циклами

Існує три основні типи конденсованих систем:

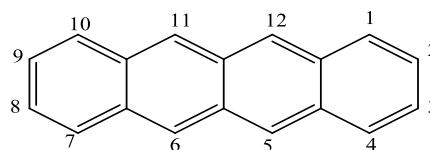
1) лінійно-конденсовані цикли



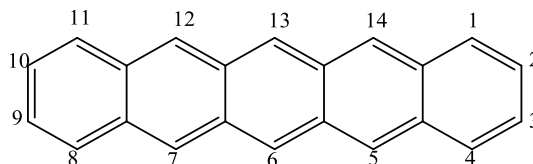
нафталін



антрацен

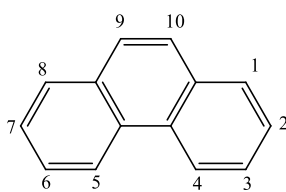


тетрацен (нафтацен)

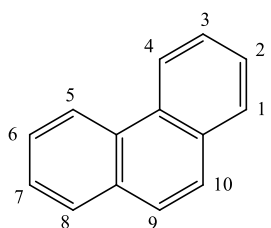


пентацен

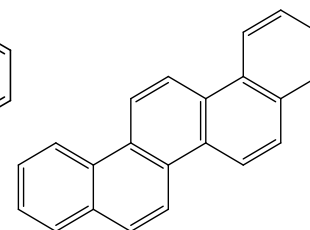
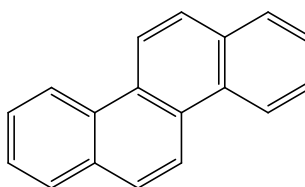
2) ангулярно-конденсовані цикли



фенатрен

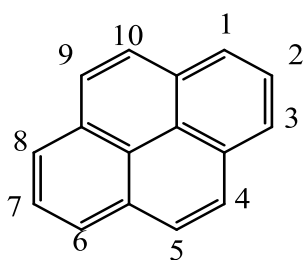


хризен

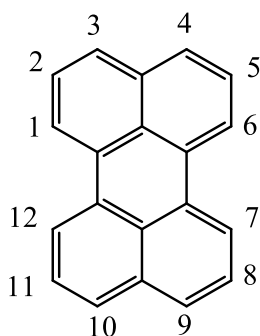


пицен

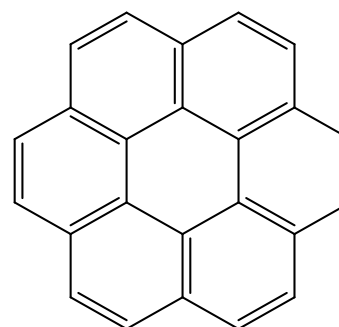
3) периконденсовані цикли



пірен



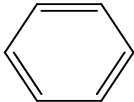
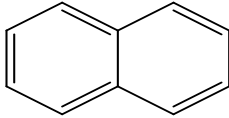
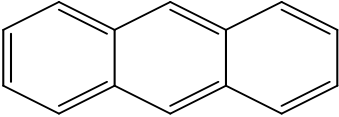
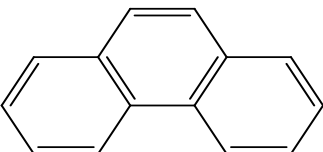
перилен



коронен

Енергія стабілізації конденсованих аренів зростає від фенантрєну до нафталіну. Бензол має найвищу енергію стабілізації (табл. 1.17). Підвищення абсолютного значення $E_{\text{стаб}}$ свідчить про збільшення ступеня делокалізації в поліциклічних аренах та підвищення електронодонорних властивостей аренів, тобто полегшуються реакції S_E .

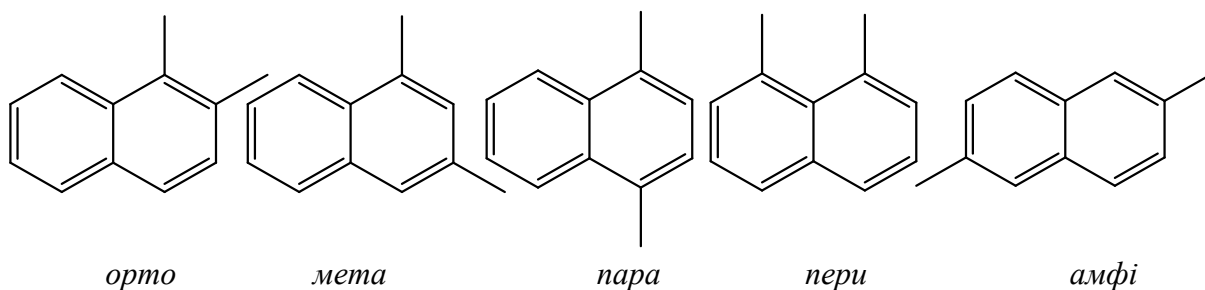
Таблиця 1.17 – Стабільність ароматичних систем

Сполуки	Е, кКал/моль
	$38 = 160 \text{ кДж/моль}$
	$71 < 38 \times 2 = 76$
	$104 < 38 \times 3 = 114$
	$111 < 38 \times 3 = 114$

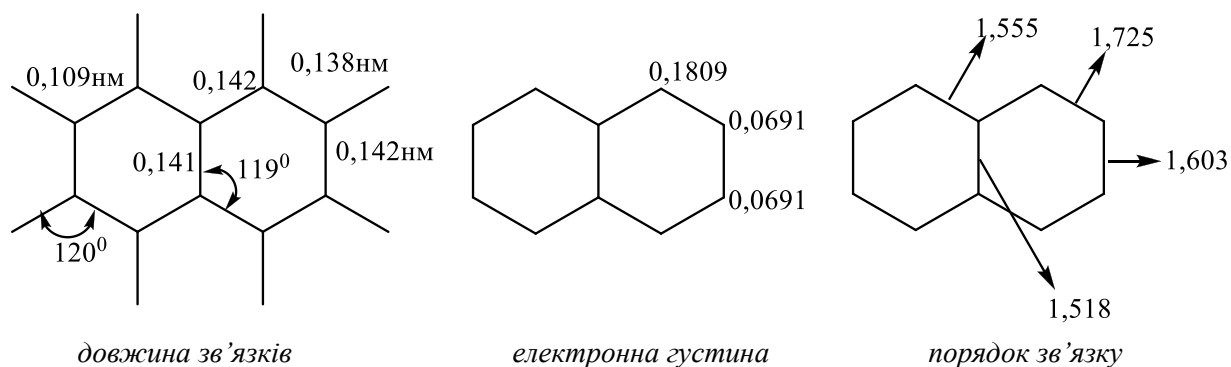
Нафталін

Будова

Положення замісників:



Рентгенографічні та електронографічні дані свідчать про те, що молекула нафталіну планарна, бо цикли однакові, але довжина зв'язків різна.

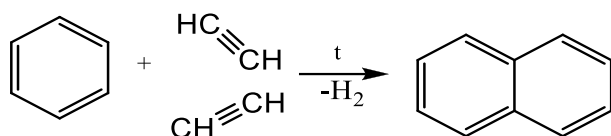


$E_{\text{стаб.нафт.}} = 71/2 = 35,5 < E_{\text{стаб.Б}} = 38$. Це свідчить, що утворення конденсованої системи двох циклів дає менший вигравш енергії. В реакціях легше йде приєднання та перетворення системи нафталіну в систему дизаміщеного бензолу. Розподіл електронної густини показує, що найбільш реакційноздатним є α -положення нафталіну.

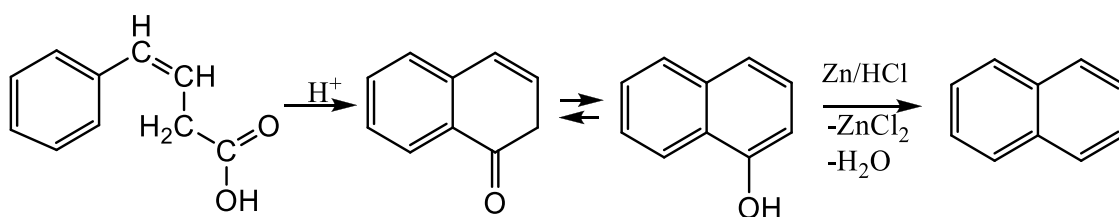
Методи добування

1. З кам'яновугільної смоли.

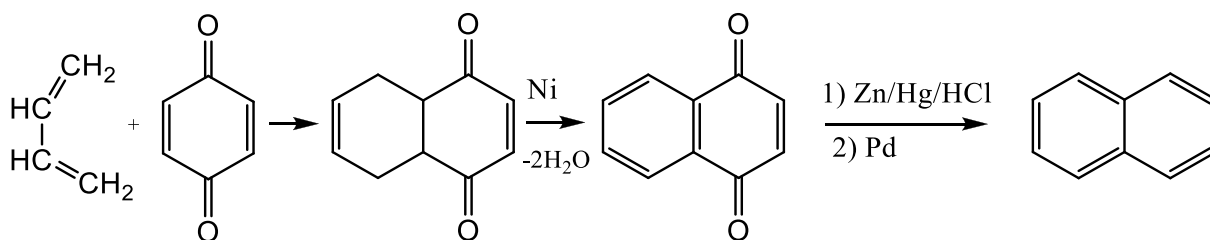
2. З бензолу та ацетилену пропусканням їх крізь розжарені трубки:



3. Зі стирилоцтової кислоти:



4. Конденсація хінону з дивінілом:



Ці методи підтверджують будову нафталіну, але на практиці застосовується метод 1.

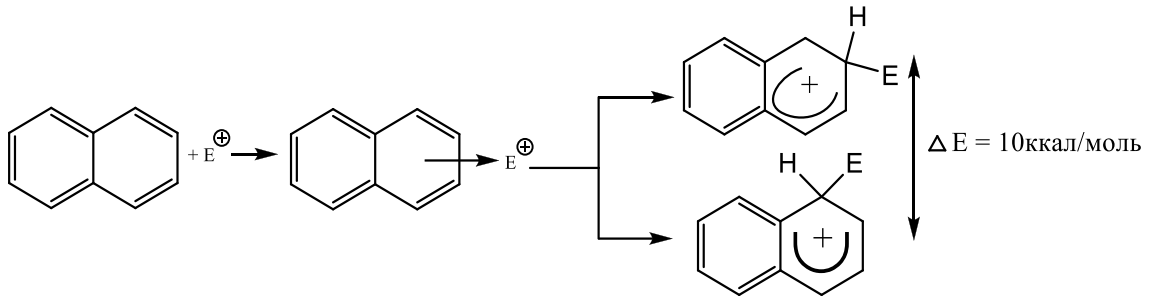
Фізичні властивості

$t_{\text{топл.}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, летючий.

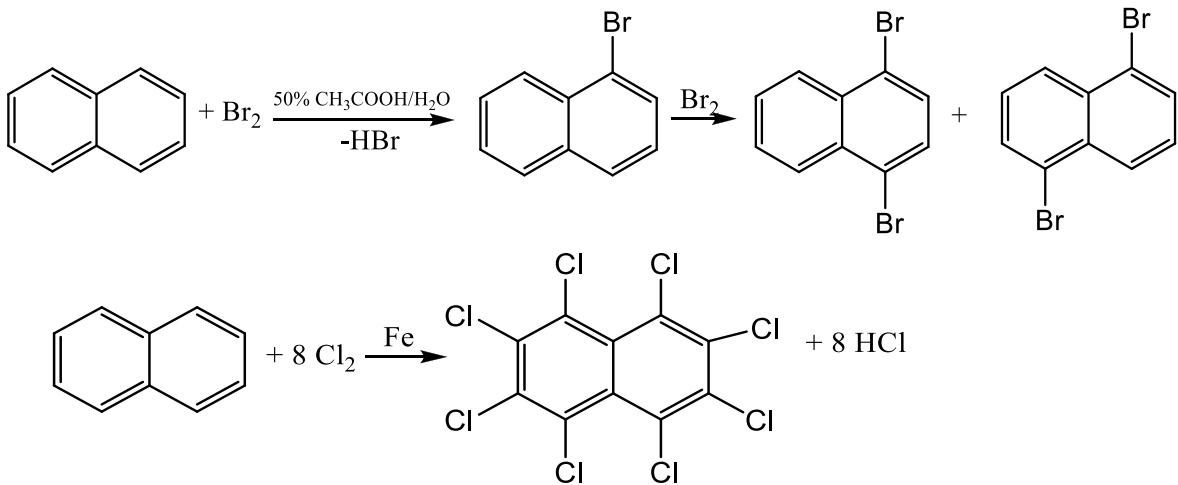
Хімічні властивості

Найбільш характерні реакції електрофільного заміщення (S_E) в положення α .

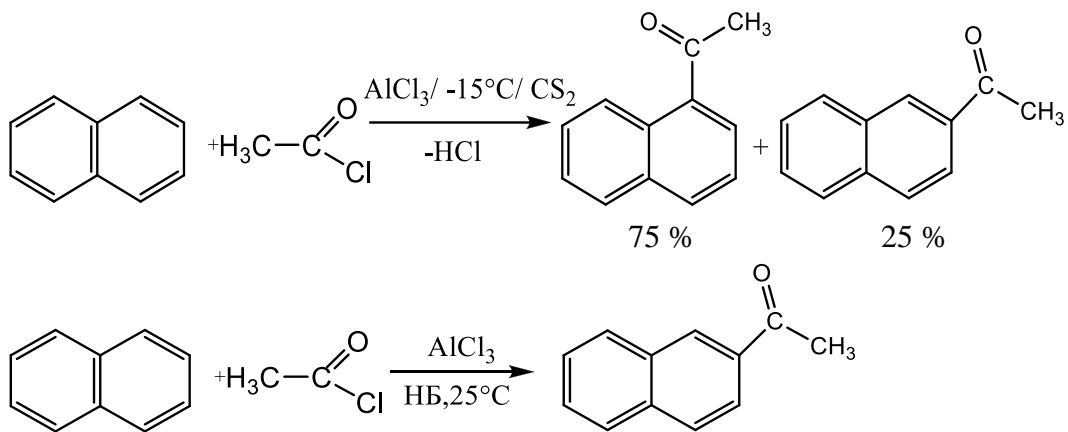
Механізм реакцій S_E :



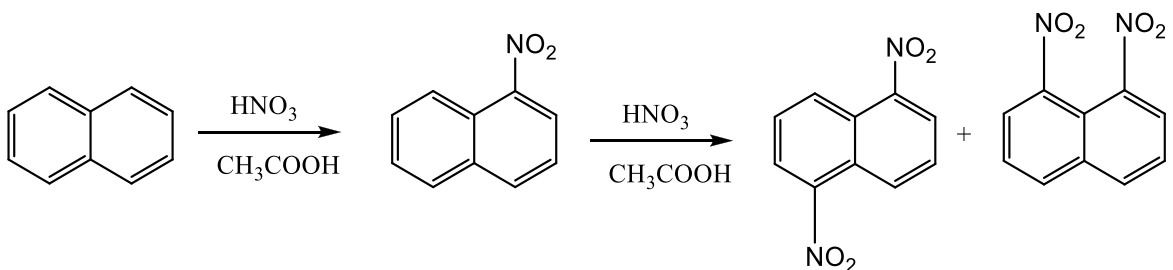
1. Галогенування легше, ніж для бензолу:



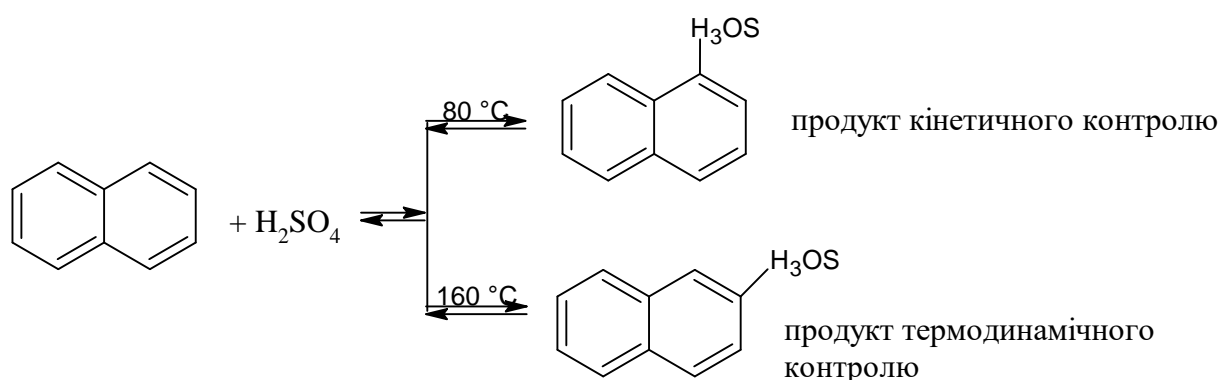
2. Алкілування та ацилювання здійснюються легше, ніж для бензолу:



3. Нітрування (проходить легко):



4. Сульфування – продукт залежить від температури реакції:

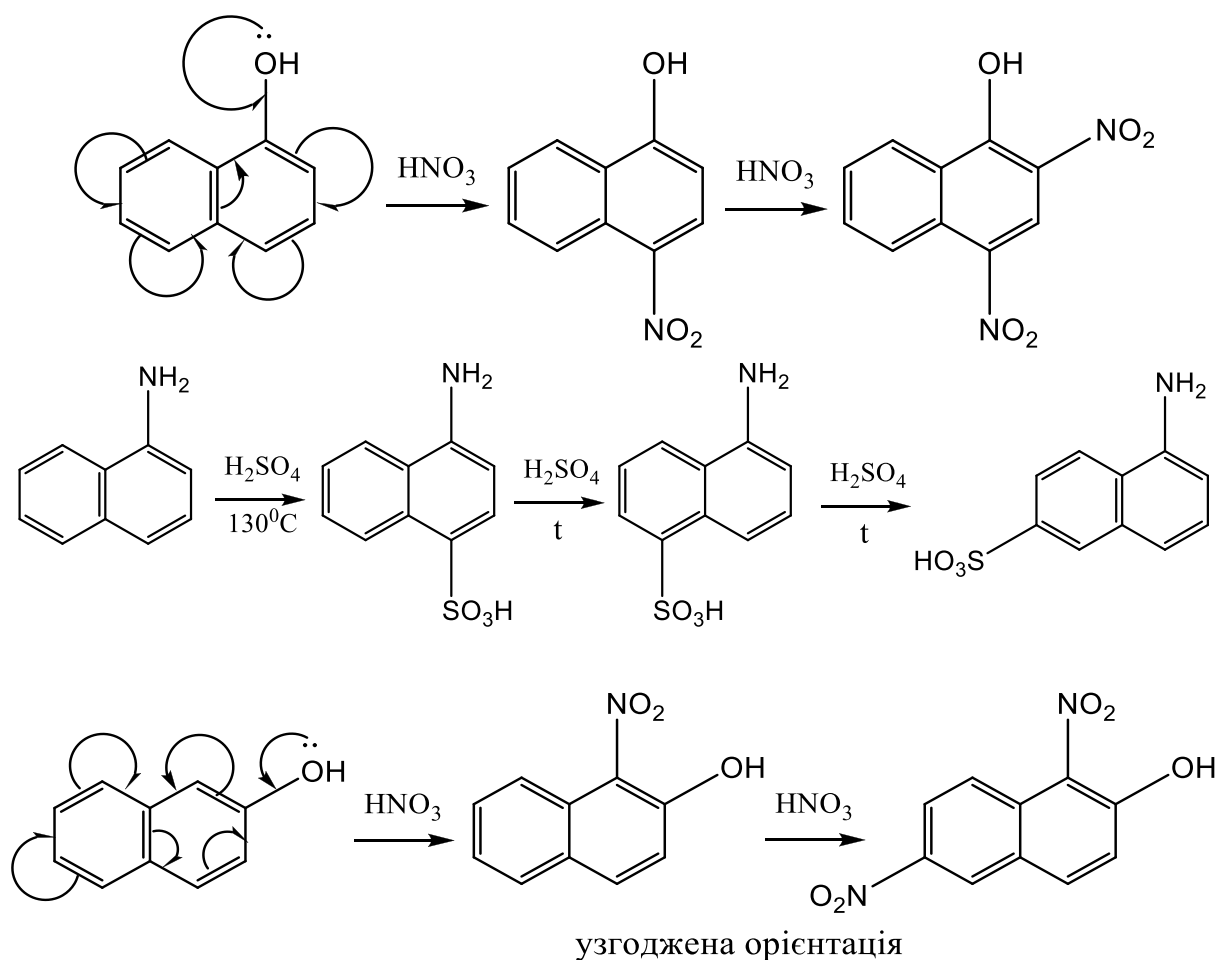


Правила орієнтації в нафталіновому циклі

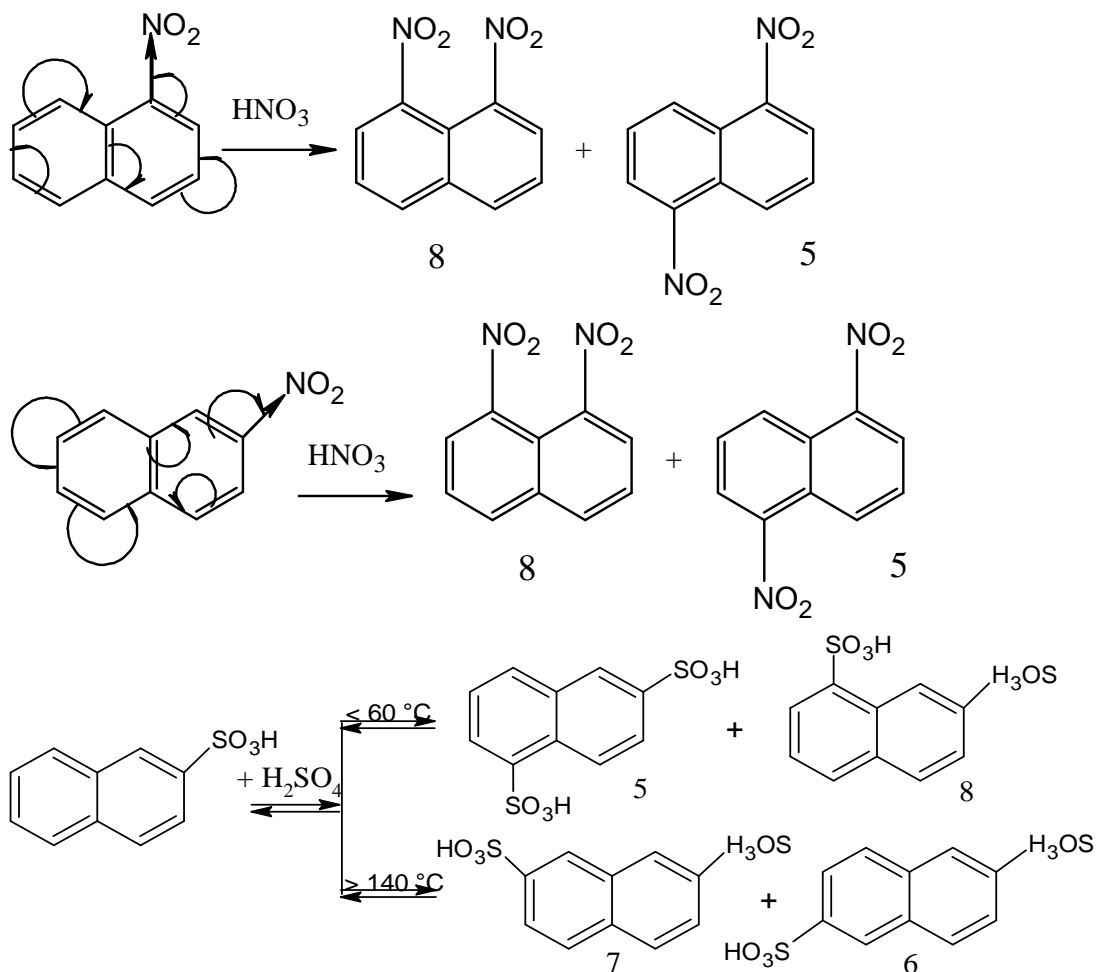
Місце вступу нового замісника в нафталінове кільце визначається:

- 1) орієнтаційним впливом замісника, що вже є;
- 2) різницею в реакційній здатності α - та β -положень

1. Якщо в одному ядрі нафталіну є електродонорний замісник I роду, то новий замісник у S_E реакції вступає в те ж кільце:

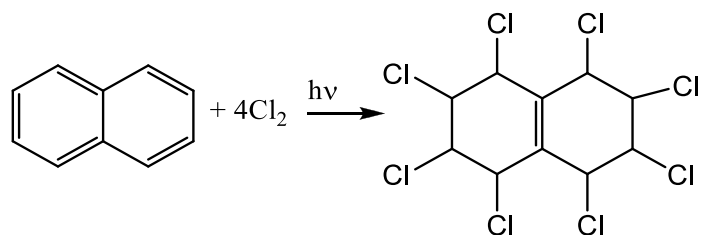


2. Якщо в одному ядрі нафталіну є замісник II роду, то реакція S_E йде в інше ядро:

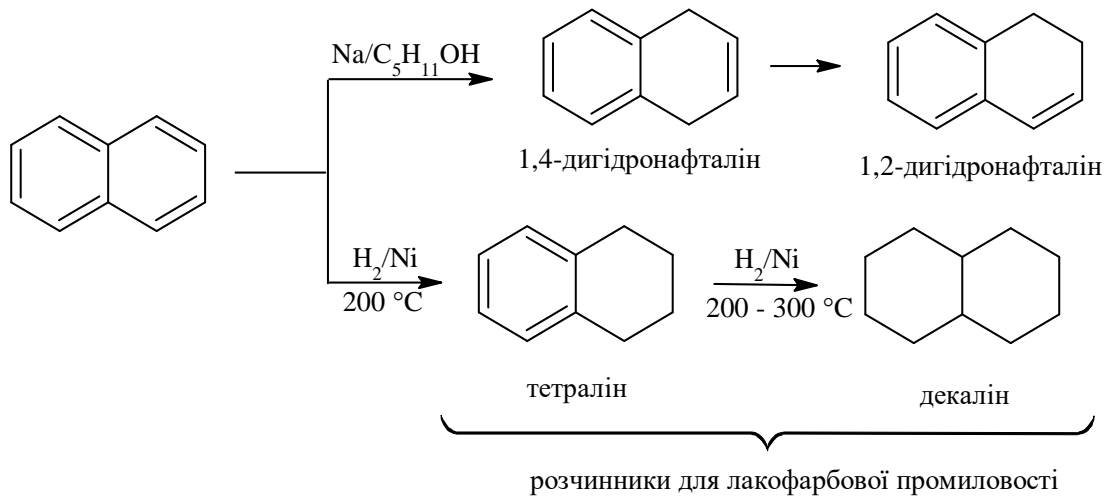


Реакції приєднання йдуть легше, ніж у бензолі.

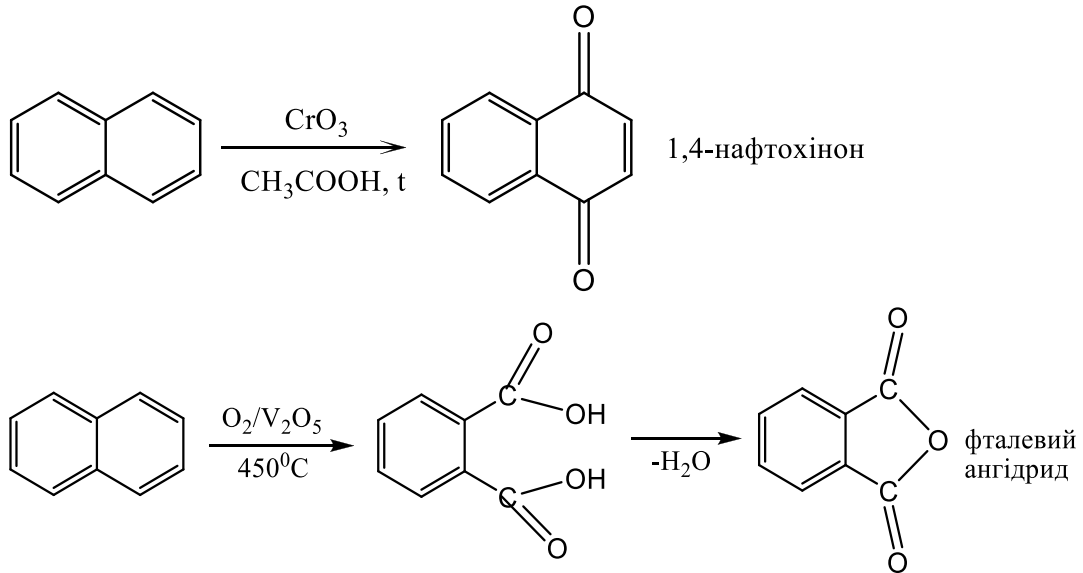
1. Галогенування:



2. Гідрування:



3. Окислення:

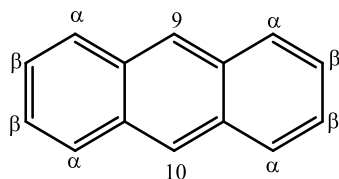


Застосування: для виробництва фталевого ангідриду; тетралін, декалін – розчинники в лакофарбовій промисловості; сульфо- та нітронафталіни – для виробництва барвників.

Антрацен

Будова

Положення замісників:



9,10 - мезо (γ)

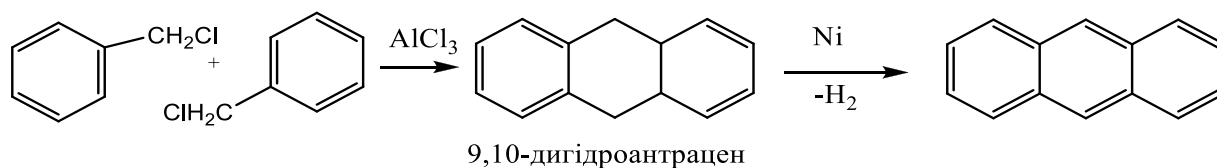
$E_{\text{стаб.}} = 104/3 = 34,7 \text{ кКал/моль} < E_{\text{стаб.бензолу}} = 38 \text{ кКал/моль}$.

Тобто антрацен – менш стабільна ароматична система. Висока $E_{\text{стаб.}}$ свідчить про легкість реакцій електрофільного заміщення в антрацені, порівняно з бензолом. Довжина зв'язків у нафталіні та антрацені приблизно однакова.

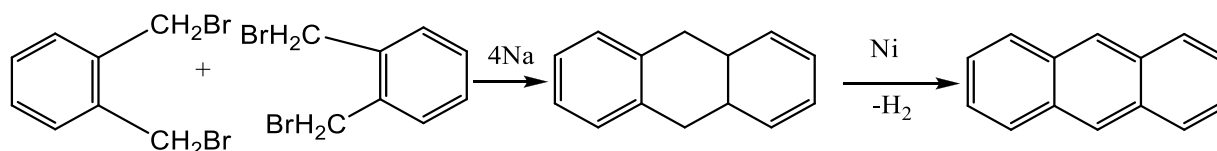
Методи добування

1. З кам'яновугільного дьогтю.

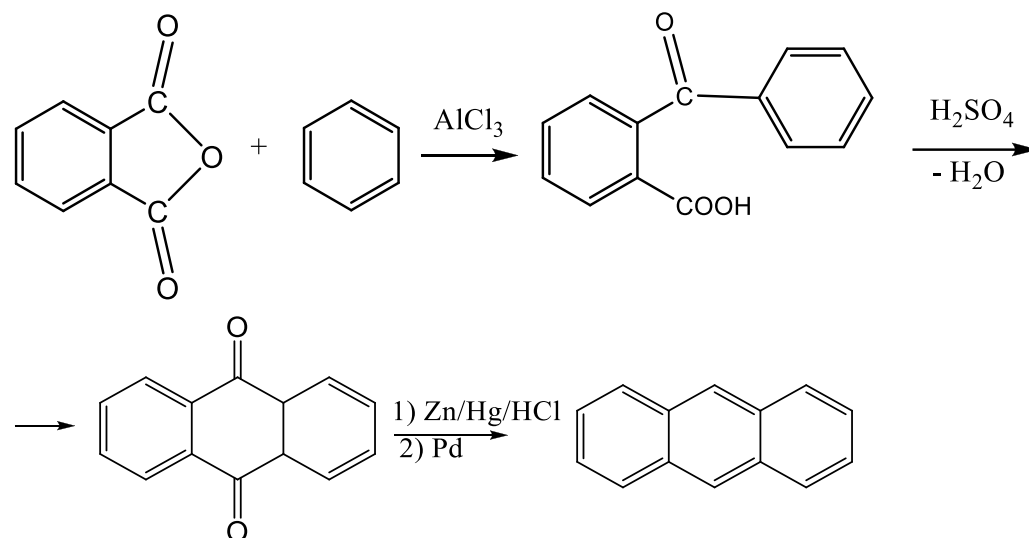
2. Алкілювання:



3. Реакція Вюрца–Фіттига:



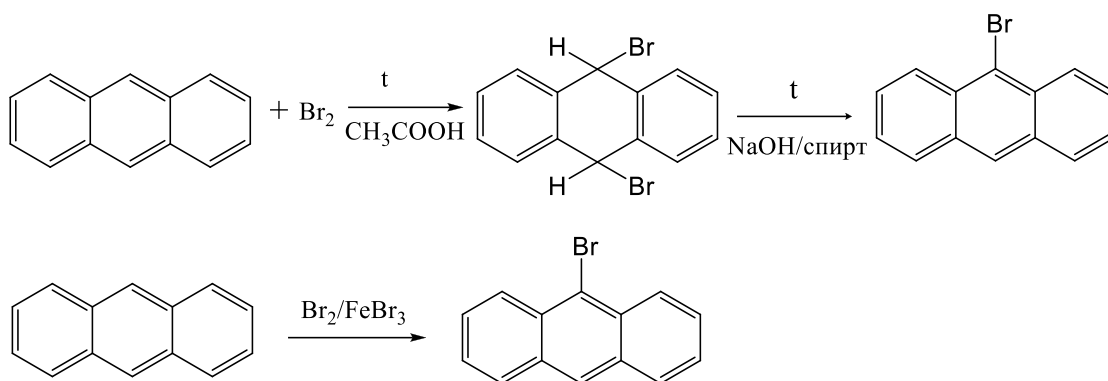
4. Ацилювання:



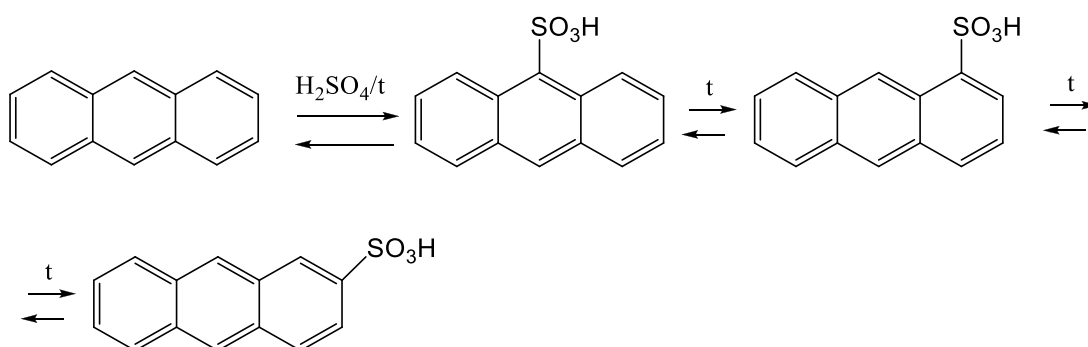
Хімічні властивості

Взаємодія з електрофільними реагентами йде легко, але в більшості випадків спочатку утворюються продукти приєднання в мезо-положення (9,10). За температури продукти приєднання перетворюються у продукти заміщення антрацену. Для антрацену ще більше, ніж для нафталіну, характерні реакції приєднання.

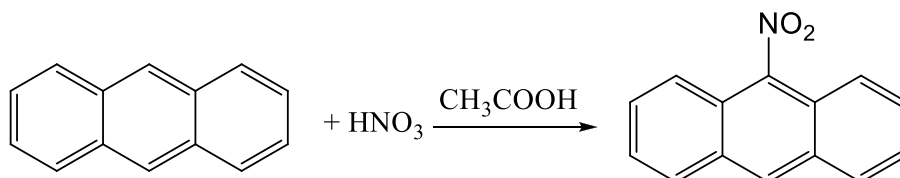
1. Галогенування



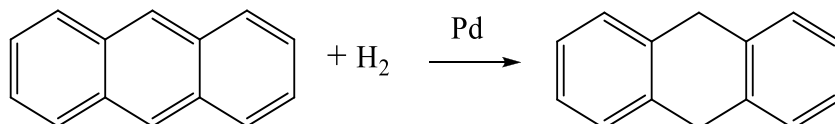
2. Сульфування



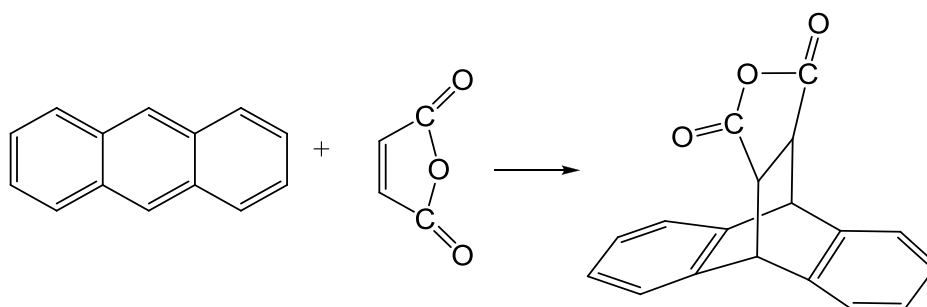
3. Нітрування



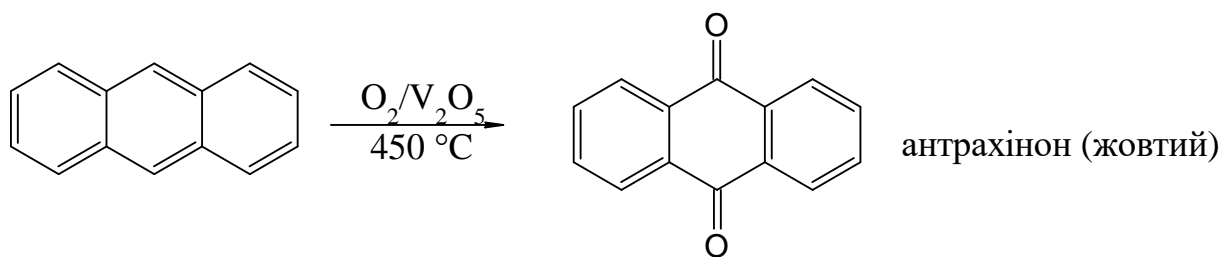
4. Гідрювання



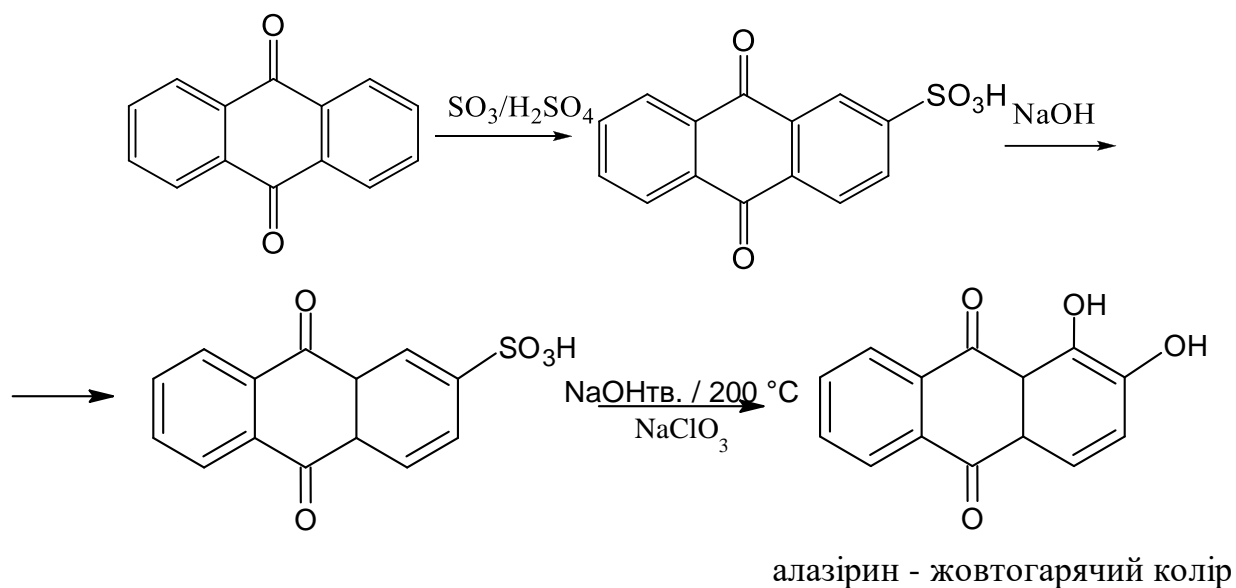
5. Дісний синтез



6. Окислення

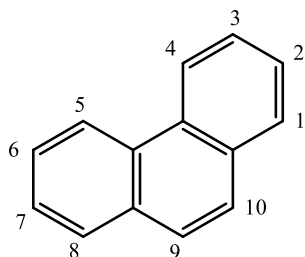


Похідне антрахінону – алізарин:



Алізарин завдяки Al-протраві забарвлює тканини в червоний колір; завдяки Cr-протраві – в бордо; завдяки Fe-протраві – у фіолетовий.

Фенатрен



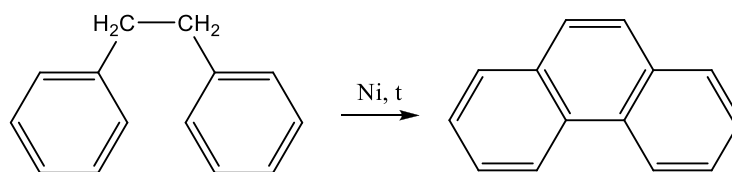
$$E_{\text{стаб.}} = 111/3 = 37 \text{ кКал/моль} \leq E_{\text{стаб.бензолу}} = 38 \text{ кКал/моль}$$

Фенантрен більш стабільний, ніж антрацен.

Методи добування

1. З кам'яновугільної смоли.

2. Дегідрування:

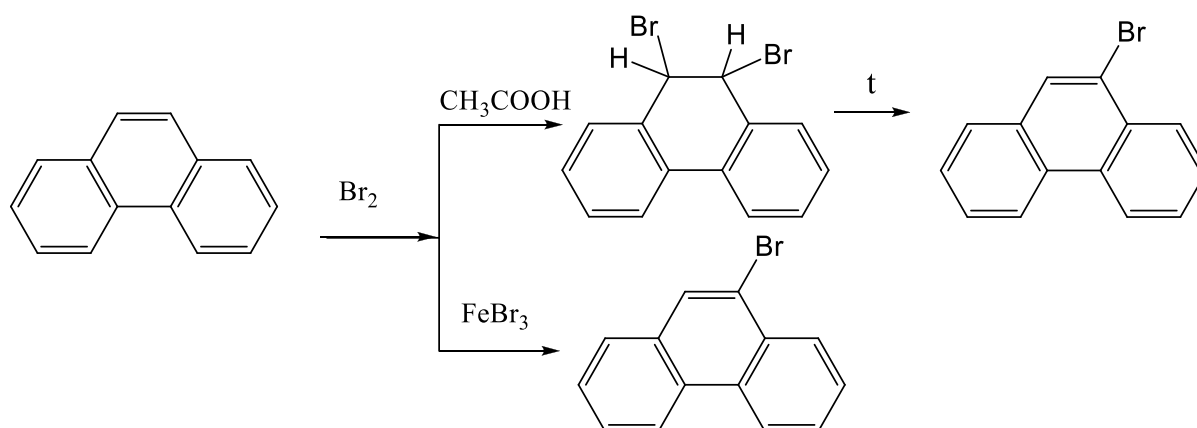


Хімічні властивості

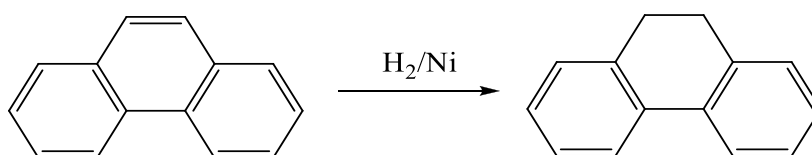
Фенантрен легко вступає в реакції електрофільного заміщення. Завдяки більшій $E_{\text{стаб}}$ реакційна здатність фенатрену менша, ніж антрацену.

Найбільш активні 9,10-положення, можна виділити іноді продукти приєднання.

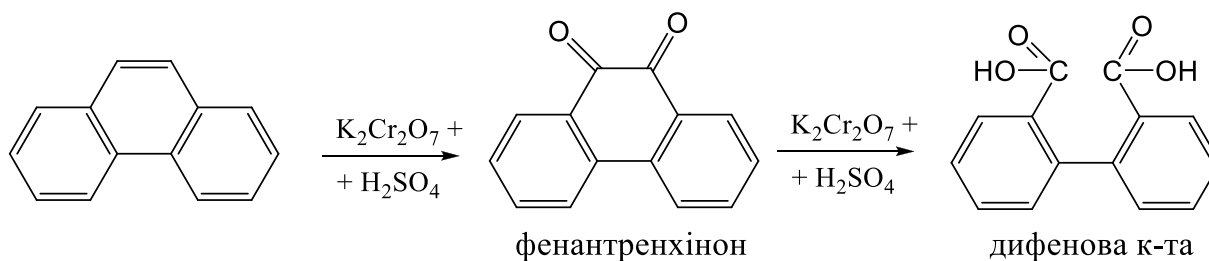
1. Галогенування



2. Гідрування



3. Окислення

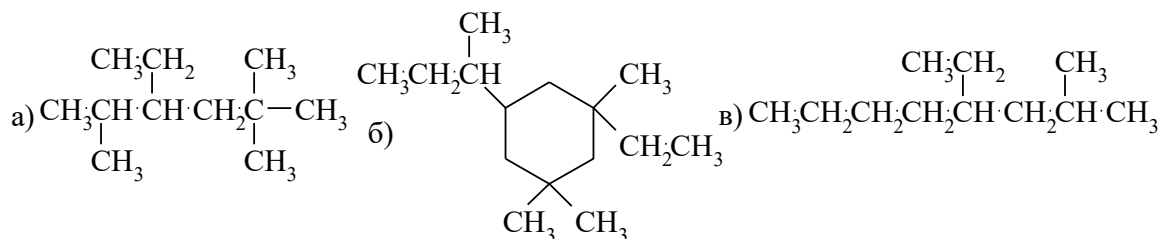


2. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

2.1. АЛКАНИ

Варіант 1

1. Назвіть за ІЮПАК, раціональною та женеvською номенклатурами сполуки:



2. Напишіть структурні формули та назвіть за раціональною номенклатурою:

- а) 3-етилотан;
 б) 2,2,3,4-тетраметил-3-ізопропілгексан;
 в) 2,2,4-триметил-3-етилпентан.

3. Отримайте етан, бутан та 2,3-диметилбутан електролізом водних розчинів калієвих солей органічних кислот відповідної будови та розгляньте механізм цієї реакції на прикладі здобування етану.

4. Наведіть три методи синтезу таких речовин:

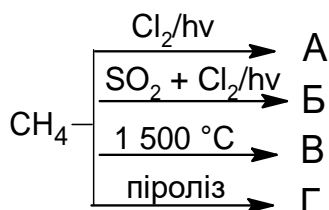
- а) 2-метилпропану, б) 2,3-диметилбутану.

5. Напишіть рівняння реакцій нітрування за Коноваловим:

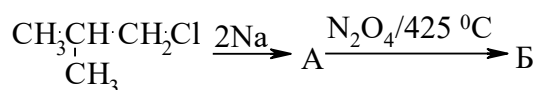
- а) ізопентану, б) неопентану.

Вкажіть умови реакцій та наведіть механізм.

6. Складіть рівняння реакцій за схемою. Назвіть продукти реакцій.



7. Здійсніть реакції. Назвіть продукти. Наведіть механізм утворення Б.



8. Яка структурна формула вуглеводню C_6H_{14} , якщо під час його бромовання отримують третинне бромпохідне як єдиний продукт реакції?

Варіант 2

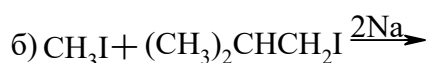
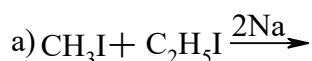
1. Напишіть структурні формули ізомерів вуглеводню складу C_7H_{16} , що містять третинні атоми вуглецю. Назвіть їх за раціональною та ІЮПАК номенклатурами.

2. Напишіть структурні формули та назвіть за раціональною номенклатурою сполуки:

а) 2-хлор-2,3-диметилпентен-3;

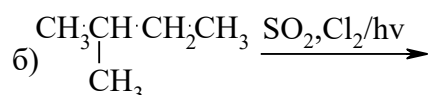
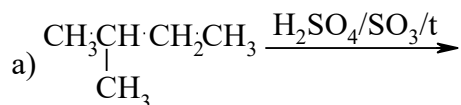
б) 1-аміно-3,5-диетил-4-трет.-бутилгексанол-2;

в) 3,4,6-триметил-3-феніл-5-бензилгеп-таналь-1.



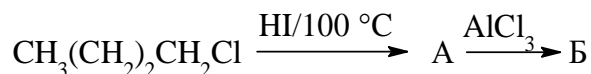
3. Напишіть та назвіть продукти реакції:

4. Отримайте бутан та 2-метилпентан за методом Клеменсена. Вкажіть умови реакції.



5. Напишіть продукти реакцій. Наведіть механізм реакції б.

6. Здійсніть перетворення. Назвіть продукти реакції.

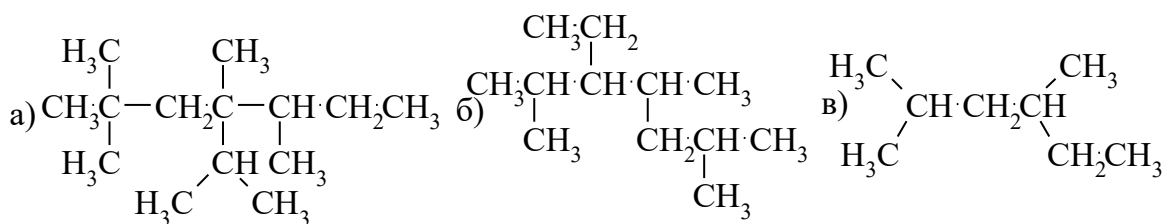


7. Напишіть можливі продукти термічного крекінгу н-гексану. Вкажіть умови.

8. Для проведення реакції нітрування за Коноваловим взяли бутан та ізо-бутан. Який вуглеводень буде легше вступати в реакцію? Яка частинка ініціює цю реакцію? Поясніть результати з погляду механізму реакцій.

Варіант 3

1. Назвіть за женеvською, раціональною та ІЮПАК номенклатурами:



2. Напишіть формули сполук:

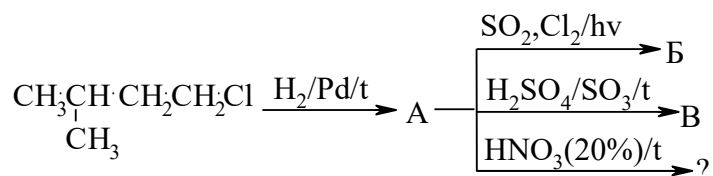
- а) 2,2,4-триметилпентан;
 б) етилпропілвтор.-бутилметан;
 в) 2-метил-3,3-диетилпентан.

3. Отримайте чотирма методами 2-метилбутан.

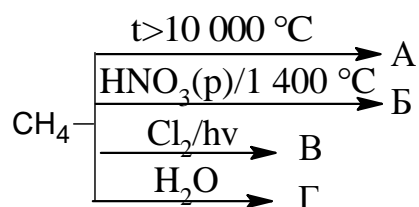
4. Яку сполуку можна отримати реакцією Mg з 1-йод-2-метилпропаном та наступною обробкою водою? Вкажіть умови реакцій.

5. Складіть схему реакції диметилметану з $\text{Cl}_2/h\nu$. Наведіть механізм S_R для цієї реакції.

6. Здійсніть перетворення. Назвіть продукти реакцій. Напишіть механізм утворення В.



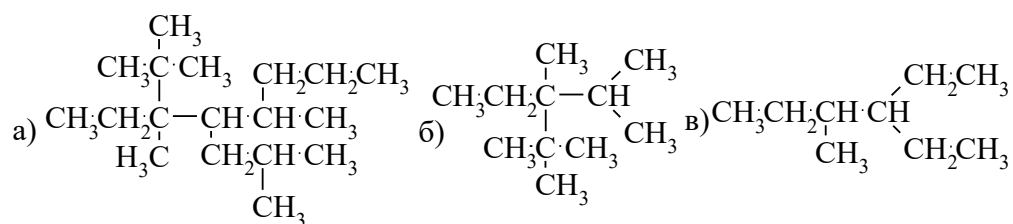
7. Наведіть продукти реакцій. Назвіть їх. Наведіть умови утворення Г.



8. Напишіть структурну формулу речовини складу C_5H_{12} , якщо під час її бромовання та нітрування одержують здебільшого третинні похідні. Чому заміщення S_R легше йде у третинного атома вуглецю? Доведіть це на прикладі механізму нітрування для цієї речовини.

Варіант 4

1. Назвіть за раціональною, женеvською та ІЮПАК номенклатурами:



2. Напишіть формули сполук:

а) 2,2,3,4,4,6-гексаметил-5-етилгептан;

б) 3,4,4-триетилоктан;

в) 4-ізопропілгептан.

3. Напишіть продукти реакції Вюрца для сумішей галогенвмісних сполук:

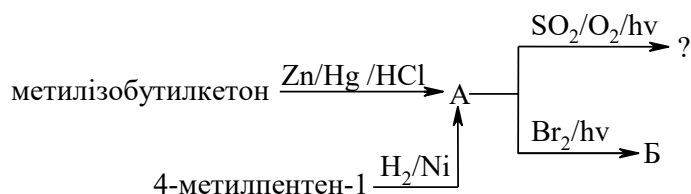
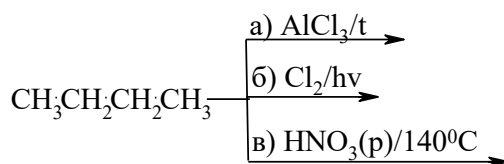
а) хлористий етил та хлористий метил, б) 2-йодопропан та йодетан, в) 1-бром-2-метилбутан та бромметан.

Вкажіть умови реакцій.

4. За допомогою реактиву Грин'яра отримайте 2,5-диметилгексан.

5. Отримайте 3-метилгексан та 2,3-диметилпентан із ненасичених вуглеводнів. Вкажіть умови реакцій.

6. Назвіть продукти реакцій. Для продукту реакції (а) напишіть реакції сульфохлорування та сульфоокислення. Запропонуйте механізм сульфохлорування.

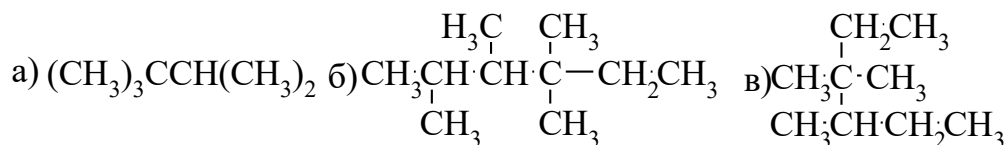


7. Здійсніть перетворення. Наведіть механізм реакції А→Б. Назвіть продукти.

8. Алкілбромід А утворює реактив Грин'яра, який під дією води перетворюється в н-гексан. Під час обробки А натрієм утворюється 4,5-диетилпентан як єдиний продукт реакції. Встановіть будову А. Назвіть його, наведіть рівняння реакцій.

Варіант 5

1. Назвіть за раціональною, женеvською та ІЮПАК номенклатурами:



2. Напишіть формули сполук та назвіть їх за раціональною чи ІЮПАК номенклатурою:

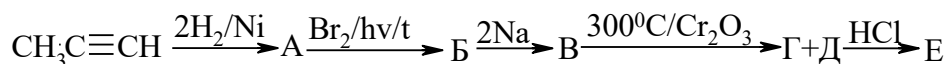
а) 2,3-диметил-4-етилгексан;

б) α -етил- β,β -диізопропіл- α -перв.-бутил- α -втор.-бутилетан;

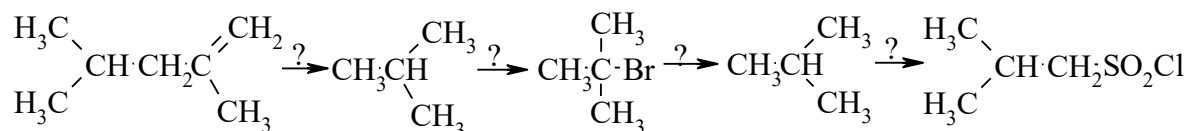
в) 2,2,8-триметил-3(3¹-метоетил)-5(5²,5²-диметопропіл) нонан.

3. Отримайте ізопентан трьома методами (відновленням спирту, каталітичним гідруванням, електролізом водних розчинів солей карбонових кислот).

4. Здійсніть перетворення, назвіть проміжні і кінцевий продукти:



5. Напишіть реакцію нітрування бутану в газовій фазі (реакція Гесса). Вкажіть умови і можливі продукти.



6. Напишіть реакції відповідно до схеми, вкажіть умови:

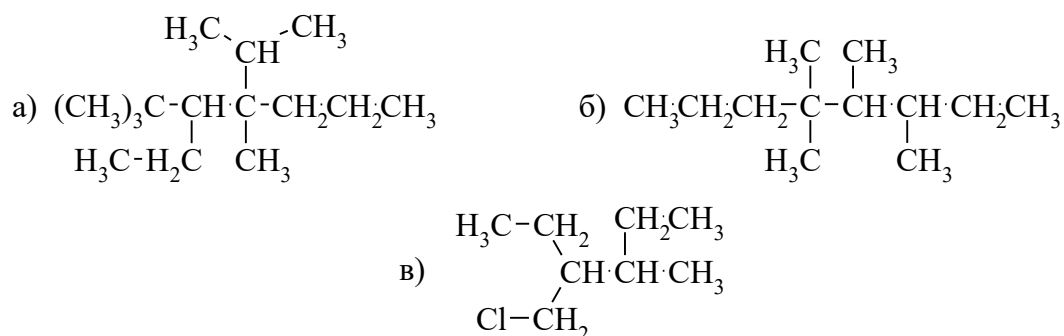
Чому в останній реакції заміщення відбувається переважно у первинного атома вуглецю? Запропонуйте механізм цієї реакції.

7. Розгляньте механізм S_R на прикладі бромовання ізогексану. Оцініть стійкість радикалів, які утворюються в цій реакції. Який продукт переважно утворюється?

8. Встановіть формулу сполуки, яку можна отримати відновленням за Клеменсеном, реакцією Вюрца, піролізом відповідної солі карбонової кислоти та яка під час термічного крекінгу утворює метан і етилен. Напишіть вказані реакції.

Варіант 6

1. Назвіть за раціональною, женеvською та ІЮПАК номенклатурами:



2. Напишіть формули сполук та назвіть їх за раціональною чи ІЮПАК номенклатурою:

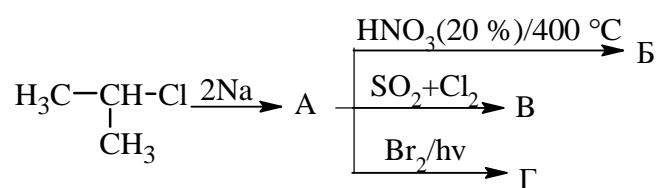
- а) 2,3,3-триметилгексан;
 б) 2,4-диметил-3-ізопропілпентан;
 в) метилізопропіл-трет.-бутилметан.

3. Які речовини утворюються під час лужного сплавлення з NaOH зі вказаних речовин?

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$, б) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{COONa}$, в) CH_3COONa .

4. Наведіть три методи синтезу: а) 2,3-диметилбутану; б) 3-метилпентану.

5. Здійсніть перетворення:



Назвіть продукти реакцій та наведіть механізм реакцій А→Б та А→Г.

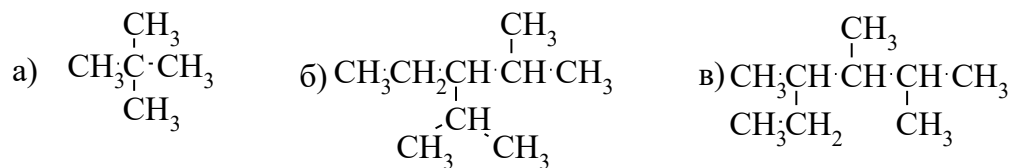
6. Розташуйте радикали: метил, ізопропіл, трет.-пентил та неопентил у порядку збільшення їх стійкості. Поясніть відповідь.

7. Отримайте ізопентан з магнійорганічних сполук та напишіть для нього реакції дегідрогалогенування та сульфоекиснення. Вкажіть умови.

8. Встановіть будову сполуки C_8H_{18} , яка має два третинні атоми вуглецю та може бути синтезована як єдиний продукт бромованням алкану А з наступною обробкою металічним натрієм. Напишіть вказані реакції.

Варіант 7

1. Назвіть за раціональною, женеvською та ІЮПАК номенклатурами сполуки:

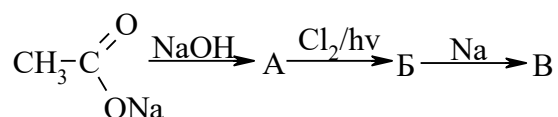


2. Напишіть формули сполук та назвіть їх за раціональною номенклатурою:

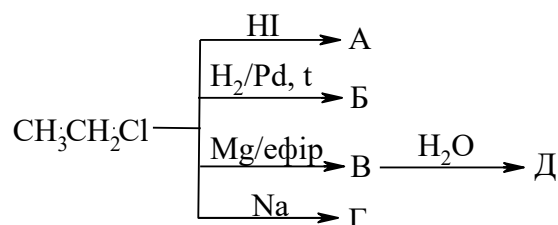
- а) 2,3,4-триметил-3-етилпентан;
 б) 3,3-диетил-4-ізобутилоктан;
 в) 2,4-диметил-4-неопентилоктан.

3. Здобуйте бутан: а) із реактиву Гриньяра; б) методом Кольбе (наведіть механізм); в) гідруванням алкенів.

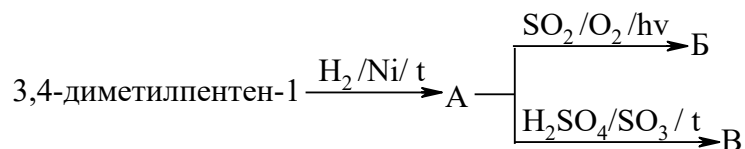
4. Здійсніть перетворення. Назвіть продукти реакцій. Наведіть механізм утворення Б.



5. Напишіть рівняння реакцій. Назвіть продукти.



6. Здійсніть перетворення. Назвіть продукти.



7. Напишіть продукти крекінгу бутану та ізопентану. Вкажіть умови реакції.

8. Встановіть будову сполуки C_6H_{14} , що утворюється як єдиний продукт у реакції Вюрца вуглеводню $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, який здобувають під час взаємодії пропілену з бромоводнем. Напишіть реакції, що вказані.

Варіант 8

1. Напишіть формули ізомерів гексану, що містять третинні атоми вуглецю, назвіть їх за раціональною, женеvською та ІЮПАК номенклатурами.

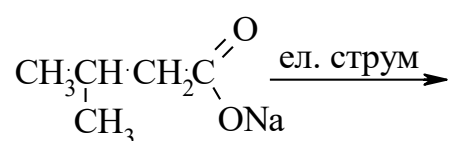
2. Напишіть формули сполук та назвіть за раціональною номенклатурою:

а) 3,4,5-триметил-3-етилгептан;

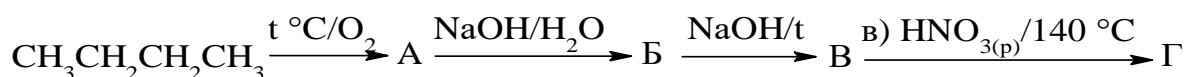
б) 2,2,4,4-тетраметилпентан;

в) 3-етил-4-ізобутил-5-неопентилнонан.

3. Розгляньте схему електролізу Кольбе на прикладі реакції. Назвіть продукти.



4. Здійсніть перетворення:

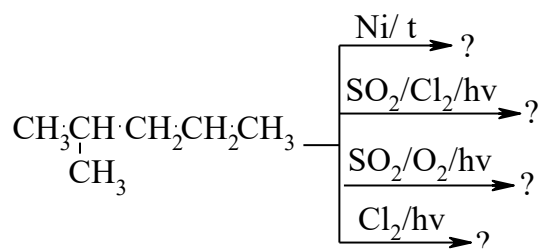


Назвіть продукти. Наведіть механізм утворення Г.

5. Які речовини можна отримати під час термічного крекінгу пентану? Вкажіть умови реакції.

6. З яких галогеналкілів можна здобути 2,9-диметилдекан реакцією Вюрца? Який з них найбільш вигідний для використання? Наведіть рівняння реакцій.

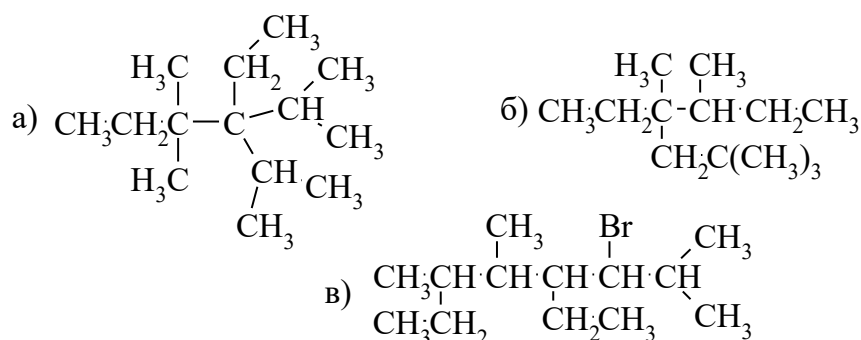
7. Напишіть реакції. Назвіть продукти. Наведіть механізм реакції сульфохлорування.



8. Встановіть структурну формулу речовини C_4H_{10} , якщо під час її нагрівання з AlCl_3 та наступного бромовання переважно отримують третинне галогенпохідне. Напишіть реакції.

Варіант 9

1. Назвіть сполуки за раціональною, женеvською та ІЮПАК номенклатурами:



2. Напишіть ізомери гептану, які містять третинні та четвертинні атоми вуглецю, та назвіть їх за раціональною та ІЮПАК номенклатурами.

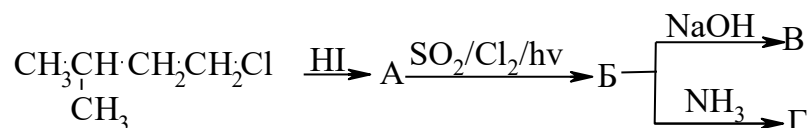
3. Здобудьте ізогексан чотирма методами.

4. Які вуглеводні можна отримати дією металічного натрію на вказаній суміші?

- бромистого пропілу та бромистого втор.-бутилу;
- бромистого етилу та йодистого ізобутилу;
- йодистого метилу та йодистого ізобутилу.

5. Утворення яких моноклорпохідних можливо під час хлорування 2,2,3-триметилпентану? Розгляньте механізм реакції.

6. Запропонуйте продукти реакції парофазного нітрування пропану за Гессом. Вкажіть умови реакції.



7. Здійсніть перетворення:

Назвіть продукти. Напишіть механізм утворення Б.

8. Встановіть структурну формулу сполуки C_7H_{16} , що здобута під час ізомеризації нормального ізомеру, має два третинні атоми вуглецю, в реакції з 1 моль Br_2 дає один ізомер. Напишіть вказані реакції.

Варіант 10

1. Напишіть структурні формули ізомерних вуглеводнів складу C_7H_{16} , головний ланцюг яких містить 5 атомів вуглецю, та назвіть їх за раціональною та ІЮПАК номенклатурами.

2. Напишіть формули сполук та назвіть їх за женеvською номенклатурою:

а) метилізобутилметан;

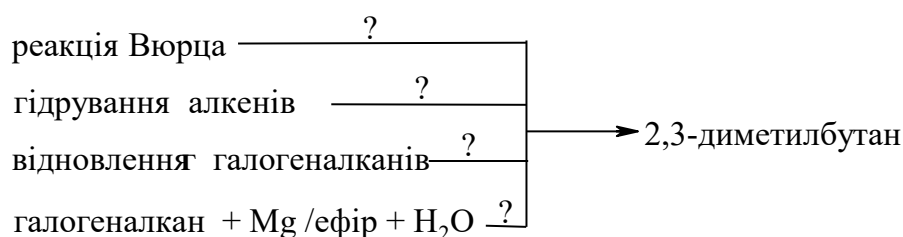
б) триметилвтор.-бутилметан;

в) α , β -диметил- α -ізопропіл- β -трет.-бутилетан.

3. Із бромистого н.-пентилу отримайте насичений вуглеводень:

а) з тією ж будовою вуглецевого ланцюгу,

б) з подвійною кількістю атомів вуглецю у вуглецевому ланцюгу.

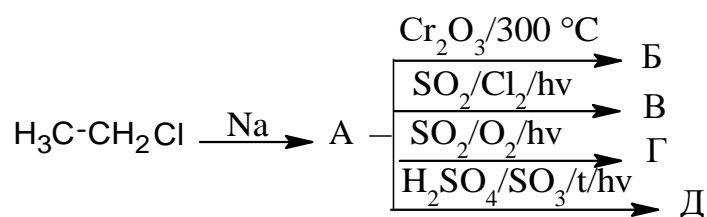


4. Напишіть реакції. Вкажіть умови їх перебігу.

5. Напишіть рівняння реакцій здобування пропану і бутану декарбоксілюванням відповідних натрієвих солей карбонових кислот.

6. Напишіть рівняння ізомеризації пентану та бутану. Вкажіть умови реакції.

7. Здійсніть реакції. Назвіть продукти. Наведіть механізм утворення В.

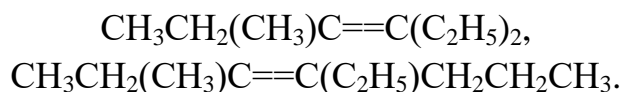


8. Напишіть реакції фторування, хлорування та бромовання метану. Розгляньте механізм хлорування. Розташуйте галогени в порядку збільшення їх реакційної здатності до цієї реакції.

2.2 АЛКЕНИ ТА АЛКАДІЄНИ

Варіант 1

1. Здобудьте трьома способами сполуки:



Напишіть для них геометричні ізомери та назвіть їх.

2. Під час нагрівання 3-бром-2-метилпентану зі спиртовим розчином луку отримали ненасичений вуглеводень. Напишіть рівняння реакції та назвіть отриманий вуглеводень за раціональною, систематичною та женеvською номенклатурами. Який вуглеводень здобувають за тих же умов із: а) йодистого ізобутилу; б) 3-бром-2,2-диметилпентену; в) 2-бром-2-метилбутану?

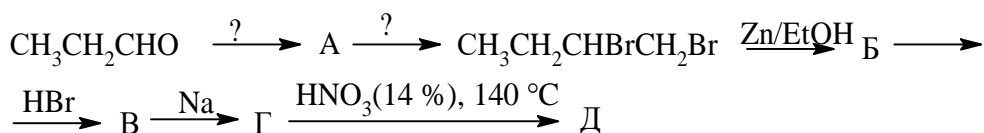
3. Запропонуйте шлях синтезу 4,4-диметилпентену-1 з 1-хлор-4,4-диметилпентану. Вкажіть умови.

4. Запропонуйте чотири способи здобування 4-метилпентену-2.

5. Отримайте бутадієн-1,3 з:

а) бутандіолу-1,3; б) бутиндіолу-1,4 (метод Реппе).

6. Напишіть структурні формули продуктів реакцій та назвіть їх:



Наведіть механізм реакції Б→В.

7. Отримайте з дигалогенпохідного 2,4-диметилгексен-3 та напишіть його реакції з: а) HBr; б) KMnO₄(р); в) PdCl₂+H₂O (механізм); г) H₂SO₄; д) H₂/Ni. Вкажіть умови.

8. Напишіть схему реакцій дієнового синтезу дивінілу з такими речовинами: а) бутен-2-аль; б) ангідрид бутен-2-дівої кислоти (малеїновий ангідрид).

9. Яку будову має дієновий вуглеводень складу C₇H₁₂, якщо під час розкладу водою отриманого з нього озоніду був вилучений глутаровий диальдегід (пентандіаль)? Напишіть відповідні реакції та назвіть вихідний вуглеводень.

10. Встановіть структурну формулу вуглеводню складу C₅H₁₀, під час окиснення якого хромовою сумішшю утворюються ацетон та оцтова кислота. Напишіть реакцію.

Варіант 2

1. Здобудьте з відповідних спиртів вуглеводні:

- а) $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$; б) $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CH}_3$;
в) $\text{CH}_3\text{—C(CH}_3\text{)=CH—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_3$.

Напишіть для них формули геометричних ізомерів та назвіть їх.

2. Які вуглеводні утворюються під час дії цинку на сполуки?

- а) $\text{CH}_3\text{—CHBr—CHBr—CH}_2\text{—CH}_3$; б) $\text{CH}_3\text{—CHBr—CBr}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_3$;
в) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHCl—CH}_2\text{Cl}$.

Назвіть сполуки, що отримали, за раціональною, женеvською та систематичною номенклатурами.

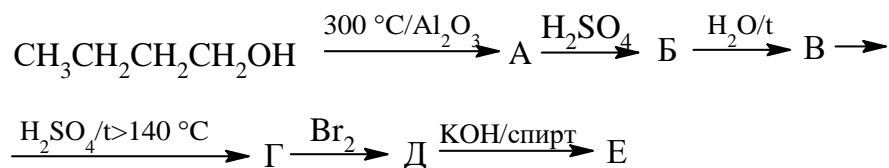
3. Отримайте 3,3-диметилпентен-1 за реакцією Віттіга.

4. Отримайте ізопрен трьома способами та напишіть його реакції з:

- а) HCl ; б) бензохіноном; в) Cl_2 (умови реакції); г) полімеризація (каталізатор Циглера–Натта); д) O_3 ; $\text{H}_2\text{O/Zn}$.

5. Отримайте дієновий вуглеводень нагріванням 3-бромпентену-3 зі спиртовим розчином лугу. Назвіть його за номенклатурою ІЮПАК. Вкажіть, чи буде він утворювати каучукоподібний полімер.

6. Напишіть формули та назвіть продукти реакцій. Наведіть механізм реакції $\text{A} \rightarrow \text{B}$.



7. Отримайте з алілброміду та інших необхідних сполук: а) 4-метилпентен-1; б) 1,2,3-трибромпропан та напишіть реакції 4-метилпентену-1 з:

- а) $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$ (механізм); б) HCl ; в) KMnO_4 (к.); г) O_2 / Ag^+ ; д) B_2H_6 .

8. Які речовини утворюються під час взаємодії 2,3-диметилбутадієну-1,3 з хлороводнем (вкажіть умови)? Як довести їх будову?

9. Під час дегідратації двох ізомерних спиртів $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ утворюється один і той же етиленовий вуглеводень, окиснення якого дає суміш ацетону та пентанової кислоти. Встановіть структурні формули спиртів. Напишіть вказані реакції.

10. Встановіть структурну формулу вуглеводню C_6H_{10} , якщо внаслідок його озонолізу утворюються формальдегід та янтарний альдегід (бутандіаль). Напишіть вказану реакцію.

Варіант 3

1. Отримайте трьома способами: а) 3,5-диметилгексен-3; б) 2,5-диметил-3-етилгексен-3. Напишіть їх геометричні ізомери та назвіть їх.

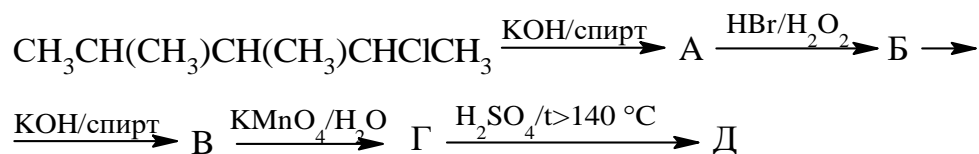
2. Які галогенпохідні алкенів або одноатомні спирти треба взяти як вихідні речовини, щоб отримати вуглеводні: а) несим.-диметилетилен; б) триметилетилен; в) 3-метилгексен-2? Назвіть сполуки за раціональною, женеvською та ІЮПАК номенклатурами.

3. Які реагенти треба взяти для синтезу диметилвінілметану за реакцією Віттіга? Напишіть відповідну реакцію.

4. Напишіть формули алкенів, під час гідрохлорування яких утворюються сполуки: а) 2-хлор-2,4,4-триметилгексан; б) 5-хлор-2,3,5-триметил-3-етилгептан.

5. Які вуглеводні утворюються під час дії натрію на суміші: а) бромистий аліл та 3-хлорбутен-1; б) йодистий аліл та 3-хлор-2-метилпропен-1?

6. Напишіть формули та назвіть продукти реакцій. Наведіть механізм реакції $A \rightarrow B$.



7. Отримайте 4-метилпентен-1 з відповідного дибромпохідного та напишіть його реакції з: а) V_2H_6 ; б) KMnO_4 (конц)/t; в) $\text{CO} + \text{H}_2$ (кат., 90–150 °C, P); г) $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$.

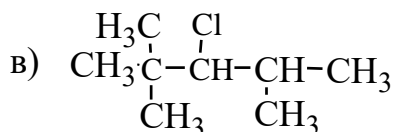
8. Отримайте трьома способами 2,3-диметилбутадиєн-1,3 та напишіть його реакції з: а) HOCl ; б) Cl_2 ; в) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COH}$; г) H_2/t ; д) HBr (механізм).

9. Вуглеводень $C_{11}H_{20}$, який під час каталітичного гідрування поглинає 2 моль водню, утворює внаслідок окиснення речовини $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$; $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Встановіть його структуру та напишіть реакції.

10. Встановіть структурну формулу вуглеводню C_5H_8 , якщо внаслідок розкладу його озоніду утворюється формальдегід, оцтовий альдегід та гліоксаль ($OHC-CHO$)?

Варіант 4

1. Які алкени утворюються під час дії спиртового розчину KOH на галогеналкани?



Напишіть для алкенів формули геометричних ізомерів та назвіть їх.

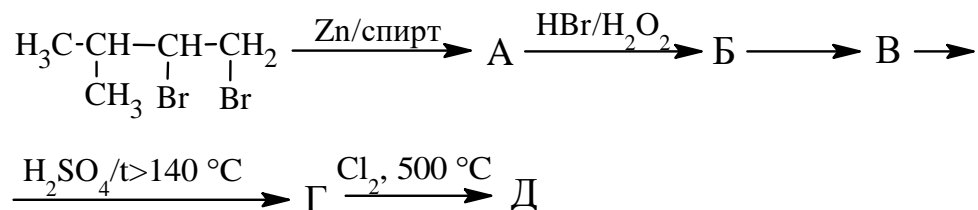
2. Яку будову мають етиленові вуглеводні, що утворюються під час дегідратації: а) ізоамілового спирту; б) диметилбутилкарбінолу; в) ізопропілового спирту?

3. Які реагенти треба використовувати для синтезу 2,2,7,7-тетраметил-3,6-диетилуктен-4 з 3,3-диметил-2-етилбутену-1?

4. Який вуглеводень утворюється, якщо до триметилетилену додати бром і отриману сполуку обробити спиртовим розчином гідроксиду калію? Напишіть його реакції з: а) H_2O/H^+ ; б) HCl (надл.); в) H_2/Pd ; г) $O_3, H_2O/Zn$; д) $KMnO_4$ (конц.).

5. Запропонуйте чотири способи синтезу 2-метилгексادیєн-1,5. Напишіть та назвіть продукти реакції. Наведіть механізм реакції $B \rightarrow B$.

6. За допомогою ізоамілового спирту синтезуйте 2-хлор-2-метилбутан.



7. Напишіть реакції продукту його дегідрогалогенування з:

а) B_2H_6 ; б) Br_2 (механізм); в) $HOCl$; г) $AlR_3 + TiCl_4$ (полімеризація).

8. Назвіть продукти послідовних перетворень бутадієну-1,3: 1) реакція гідробромовання/60 °С (1 моль HBr); 2) взаємодія з металічним натрієм; 3) обробка 2 моль Броду.

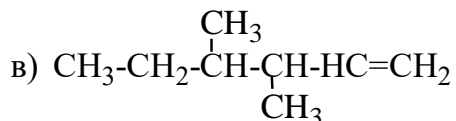
9. Який дієновий вуглеводень внаслідок приєднання двох атомів броду утворює 2,5-дибромгексен-3? Напишіть рівняння реакції. Назвіть вихідну сполуку за раціональною, женеvською та систематичною номенклатурами.

10. Напишіть структурну формулу етиленового вуглеводню, озонід якого під час розкладу водою утворює формальдегід (CH₂O) та метилетилоцтовий альдегід.

Варіант 5

1. Отримайте трьома способами 2,2-диметил-3-етилгексен-4 та напишіть його геометричні ізомери.

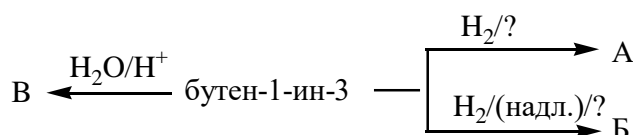
2. Напишіть формули дигалогенпохідних, із яких під час взаємодії з цинком утворюються такі вуглеводні:



3. Вуглеводень (а) назвіть за раціональною, женеvською та систематичною номенклатурами.

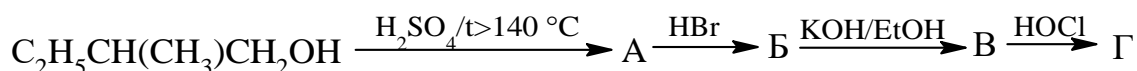
4. Отримайте трьома способами бутен-1 та напишіть цю реакції з: а) RCOOH; б) H⁺/H₂O (механізм); в) B₂H₆; г) HOCl; д) KMnO₄(к./т); е) Cl₂(500 °С).

Який вуглеводень утворюється під час взаємодії цинкового пилю з 2,3,3,4-тетрахлорпентаном? Напишіть для нього реакцію димеризації.

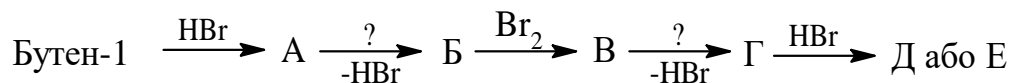


Напишіть реакції, вкажіть умови. Наведіть механізм утворення В.

5. Напишіть структурні формули і назвіть проміжні та кінцеві продукти реакції:



6. Як можна провести синтез 2-метилбутанол-2 з 1-бром-3-метилбутану? Наведіть схеми реакцій. Напишіть схеми послідовних реакцій:



7. Назвіть проміжні та кінцеві продукти. В яких умовах можна здобути переважно Д, а в яких Е?

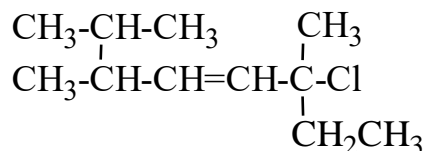
8. Встановіть будову дієнового вуглеводню C_6H_{10} , якщо відомо, що приєднуючи одну молекулу Броду, він утворює сполуку складу $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$, внаслідок озонолізу якої утворюється бромацетон ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$). Напишіть вказані реакції.

9. Напишіть структурну формулу вуглеводню C_5H_8 , під час озонолізу якого утворюється диальдегід маленової кислоти ($\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CHO}$) і формальдегід.

10. Наведіть структурну формулу етиленового вуглеводню, під час окислення якого KMnO_4 (конц.) утворюється ацетон та пропіонова кислота.

Варіант 6

1. Здобудьте трьома методами сполуку. Назвіть її за ІЮПАК, раціональною, женеvською номенклатурами. Напишіть геометричні ізомери та назвіть їх.



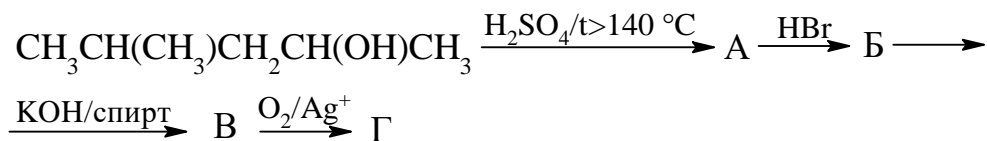
2. Під час нагрівання 2-хлор-2,3-диметилбутану зі спиртовим розчином лугу отримали ненасичений вуглеводень. Напишіть рівняння реакції та назвіть отриманий вуглеводень. Який вуглеводень утвориться за таких умов з: а) йодистого трет.-бутилу; б) 2-хлор-3,3-диметилпентану; в) 3-хлор-2,3-диметилгексану?

3. Які реагенти треба використовувати, щоб синтезувати триетилетилен за реакцією Віттіга?

4. Які вуглеводні здобувають під час дії металічного натрію на суміш: а) хлористий аліл та 5-хлорпентен-1; б) бромистий аліл та 2-хлор-3-метилбутен-2?

5. Отримайте двома способами 4,4-диметилпентадієн-1,2 та напишіть для нього реакції: а) димеризації; б) H_2O ; в) HCl .

6. Напишіть структурні формули проміжних та кінцевих продуктів реакцій та назвіть їх:



7. Напишіть схеми реакцій 2,2,4-триметилгексену-3 з хлором: а) за 20 °С; б) за 500 °С. Назвіть та порівняйте механізми реакцій.

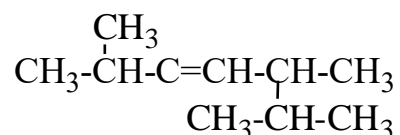
8. Напишіть схему полімеризації бутадієну-1,3 в присутності натрію. Розберіть механізм.

9. Наведіть структурну формулу вуглеводню, якщо відомо, що під час його озонолізу утворюється $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—CH}_3$ та формальдегід.

10. Напишіть структурну формулу ненасиченого вуглеводню, під час окислення якого $\text{KMnO}_{4(\text{к.})}$ утворилась суміш щавлевої та оцтової кислот.

Варіант 7

1. Отримайте трьома способами сполуку. Напишіть формули геометричних ізомерів та назвіть їх.



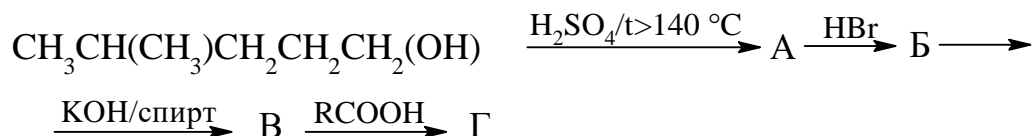
2. Під час нагрівання 2-хлор-4,4-диметилгексану зі спиртовим розчином лугу отримали ненасичений вуглеводень. Напишіть рівняння реакції та назвіть отриманий вуглеводень за раціональною, женецькою та систематичною номенклатурами. Який вуглеводень здобувають за таких же умов із: а) бромистого ізопропілу; б) 2-бром-3-метилбутану; в) 3-хлор-2,3-диметилпентану?

3. Які реагенти треба використовувати для синтезу 3,4,4-триметилгексен-2 з 3,4,4-триметилгексену-1? Наведіть рівняння реакцій.

4. Отримайте гексадієн-1,5 за реакцією Віттіга.

5. Напишіть реакції дегідратації: а) бутандіолу-1,4; б) 2,3-диметилбутандіолу-2,3. Вкажіть умови. Назвіть продукти реакцій.

6. Напишіть структурні формули проміжних і кінцевих продуктів реакцій та назвіть їх. Наведіть механізм реакції $A \rightarrow B$.



7. Отримайте з дигалогенпохідного сим-бутилен та напишіть його реакції з: а) $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$; б) Br_2 ; в) $\text{PdCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (механізм); г) Na (полімеризація).

8. Здійсніть перетворення:



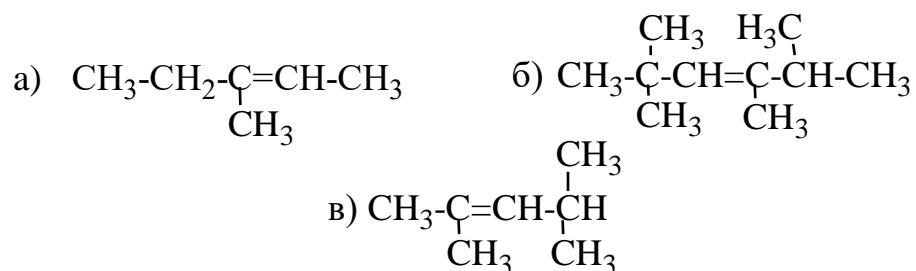
9. Напишіть продукти відновлювального та окислювального озонлізу 3,7-диметилоктатрієну-1,3,5. Назвіть продукти.

10. Напишіть структурну формулу вуглеводню C_8H_{16} , який: 1) під час дії N -бромсукциніміду дає третинне галогенпохідне, 2) під час гідрування утворює вуглеводень, що може бути отриманий у якості єдиного продукту за реакцією Вюрца з первинного галогеналкілу.

Варіант 8

1. Отримайте з відповідних спиртів такі вуглеводні:

Напишіть для них геометричні ізомери та назвіть їх.



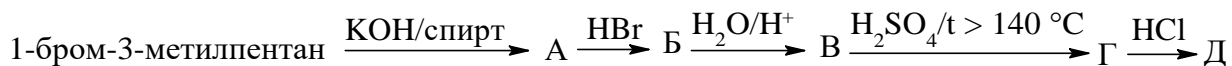
2. Із метилацетилену отримайте пропілен та напишіть його реакції з: а) HOCl ; б) $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$; в) $\text{CO} + \text{H}_2$; г) RCOOH ; д) $\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$. Назвіть продукти.

3. Гідратацією яких алкенів можна отримати: а) диметилетилкарбінол; б) бутанол-2. Напишіть механізм реакції (б).

4. Отримайте 2,4-гексадієн за реакцією Віттіга. Напишіть його реакції з: а) H_2/Ni ; б) Br_2 (20°C ; 80°C); в) $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$; г) HCl (надл.). Напишіть механізм реакції (б).

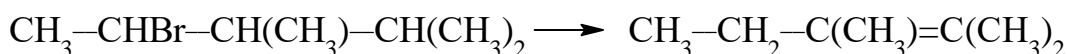
5. Напишіть схему добування ізопрену з ізобутилену та формальдегіду.

6. Напишіть структурні формули проміжних і кінцевих продуктів реакцій та назвіть їх. Наведіть механізм реакції утворення В.



7. Напишіть схеми реакції дієнового синтезу для 2,3-диметилбутадієну-1,3 та а) малеїнового ангідриду; б) акролеїну.

8. Запропонуйте схему перетворення:



9. Напишіть схему окислення вуглеводню будови R—CH=CH—CH₂—R

а) киснем повітря в присутності солей марганцю;

б) KMnO_{4(p)};

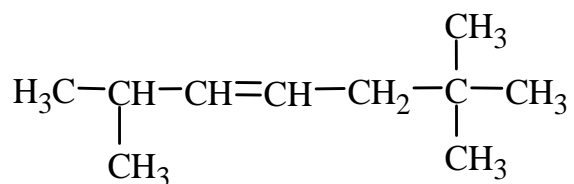
в) K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄.

10. Вуглеводень C₁₁H₂₀ під час окислення утворює такі продукти:

CH₃(CH₂)₂COOH, HOOC—CH₂—CH₂—COOH та CH₃CH₂COOH. Встановіть його структуру. Вкажіть окислювачі.

Варіант 9

1. Отримайте трьома способами сполуку:



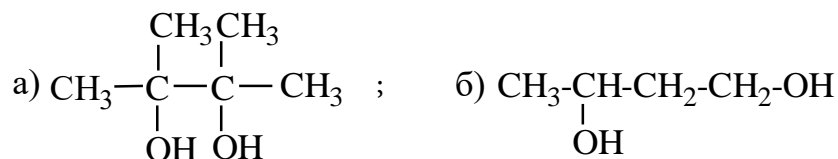
Напишіть для неї геометричні ізомери та назвіть їх.

2. Напишіть схеми синтезу відповідних алкенів та алкадієнів з: а) 1,2-дибромпропану; б) 2,3-дибромбутану. Вкажіть реагенти.

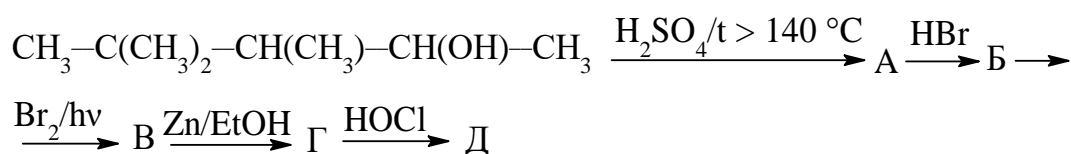
3. Які реагенти треба використовувати, щоб здобути диметилвінілметан за реакцією Віттіга?

4. Отримайте двома методами цис-транс-гексадієн-2,4. Напишіть його геометричні ізомери та реакції з: а) C₂H₃COOCH₃; б) Br₂ (вкажіть умови); в) H₂/Ni; г) HBr; д) HBr (2 моль). Наведіть механізм реакції (б).

5. Які дієнові вуглеводні утворюються під час каталітичної дегідратації наведених сполук?

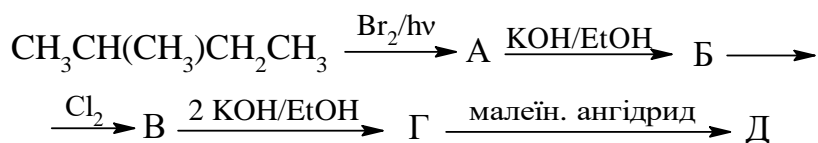


6. Напишіть структурні формули проміжних і кінцевих продуктів реакцій та назвіть їх.



7. Отримайте двома методами 2,4,4-триметилпентен-1 та напишіть реакцію його гідроборування з наступною обробкою H_2O_2 . Поясніть механізм.

8. Здійсніть перетворення. Назвіть проміжні продукти:

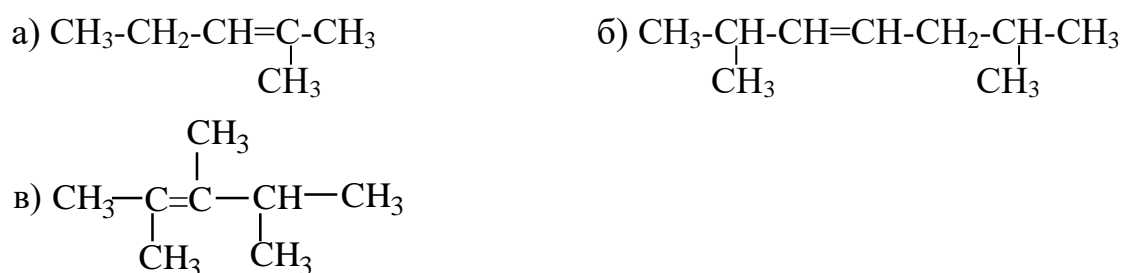


9. Яка будова мономеру, продукт полімерізації якого під час відновлювального озонолізу утворює диальдегід – бутандіаль?

10. Вуглеводень складу C_6H_{12} знебарвлює розчин бром, розчинюється в концентрованій сірчаній кислоті, перетворюється в н-гексан під час гідрування, окислення надлишком KMnO_4 утворюється суміш двох кислот типу RCOOH . Наведіть можливі структури вихідного вуглеводню.

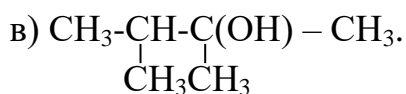
Варіант 10

1. Отримайте з відповідних галогеналкілів такі сполуки:



Напишіть формули геометричних ізомерів та назвіть їх.

2. Які алкени утворюються під час дегідратації поданих спиртів?



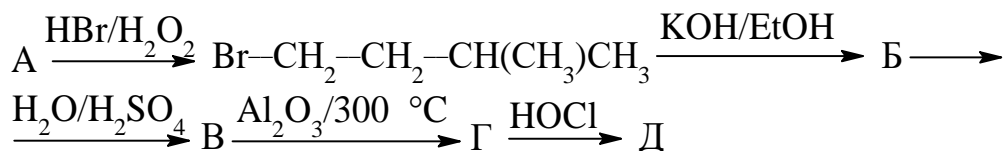
Назвіть їх. Вкажіть умови реакції.

3. Які реагенти необхідно використовувати для синтезу 2,5-диметилгексен-2 із 2-метилпропену-1? Напишіть схему перетворення.

4. Напишіть реакції дегідратації: а) 1,4-бутандіолу; б) 2,3-диметил-2,3-бутандіолу. Вкажіть умови. Назвіть продукти реакцій за раціональною, женеvською та систематичною номенклатурами.

5. Отримайте дієнові вуглеводні з: а) 1,2-дибромпропану; б) 3,4-дибромгексану; в) 1,3-дихлор-2-метилбутану. Вкажіть умови.

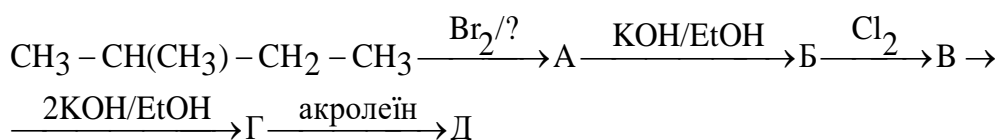
6. Напишіть структурні формули проміжних і кінцевих продуктів реакції та назвіть їх.



Наведіть механізм реакції $\text{Г} \rightarrow \text{Д}$.

7. Отримайте з ізопропілетилену триметилетен. Напишіть його реакції з а) HCl ; б) $\text{CO} + \text{H}_2$ (механізм); в) $\text{KMnO}_4(\text{H}_2\text{O})$; г) Br_2 ; д) PdCl_2 .

8. Напишіть структурні формули проміжних та кінцевих продуктів реакції та назвіть їх:



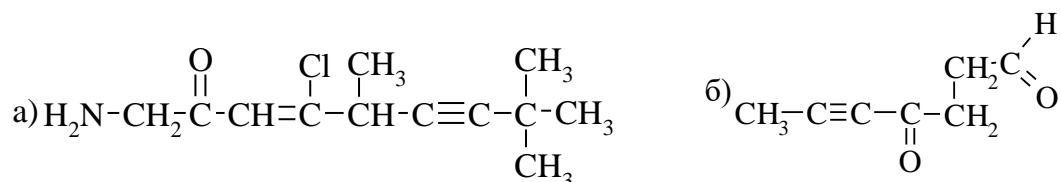
9. Напишіть структурну формулу вуглеводню C_5H_8 , під час озонолізу якого утворюється диальдегід малонової кислоти ($\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CHO}$) і формальдегід.

10. Яка будова вуглеводню $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, під час окислення якого $\text{KMnO}_{4(\text{к})}$ утворюється валеріанова (пентанова) кислота?

2.3. АЛКІНИ

Варіант 1

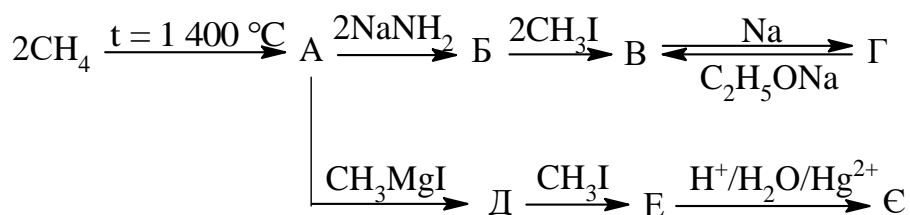
1. Подані сполуки назвіть за раціональною (якщо можливо), женеvською та систематичною номенклатурами:



2. Напишіть структурні формули всіх ізомерних алкінів складу C_5H_8 . Назвіть їх за номенклатурами: ІЮПАК, женеvською та раціональною. Вкажіть, які ізомери C_5H_8 містять вторинні, третинні атоми вуглецю.

3. Наведіть реакції добування ацетилену трьома методами. З ацетилену отримайте пропін, використовуючи реакцію алкілування.

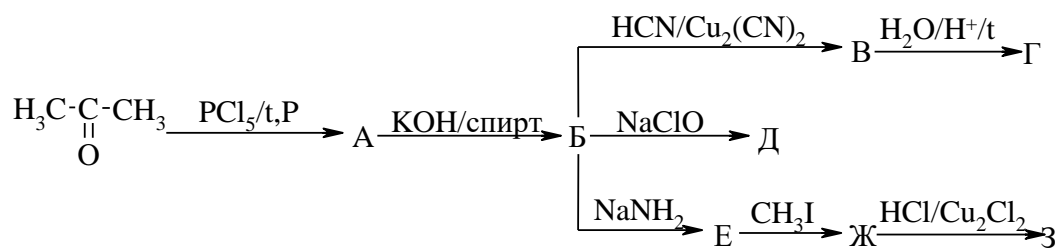
4. Здійсніть перетворення, назвіть проміжні та кінцеві продукти:



5. Вкажіть, які сполуки утворюються під час каталітичної гідратації за реакцією Кучерова ацетиленових вуглеводнів: а) пентин-1; б) 3,3-диметилпентин-1. Напишіть механізм реакції для сполуки (а).

6. Отримайте з Mg_2C_3 пропін-1 та напишіть його реакції з: а) $\text{HCl}/\text{Cu}_2\text{Cl}_2$; б) $\text{H}_2\text{O}/\text{Hg}^{2+}/\text{H}^+$; в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{KOH}$ (механізм); г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$; д) $\text{H}_2/\text{Pd}/\text{PbO}$.

7. Здійсніть перетворення, напишіть структурні формули проміжних та кінцевих продуктів реакції, назвіть їх:

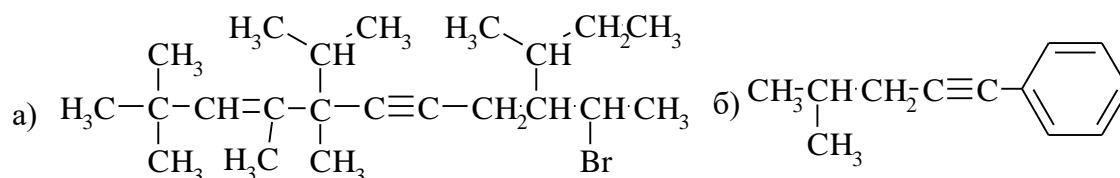


8. Із пропіну синтезуйте пентин-2.

9. Встановіть будову C_5H_8 , що реагує з аміачним розчином оксиду срібла, а в реакції Кучерова утворює метилізопропілкетон. Напишіть реакції.

Варіант 2

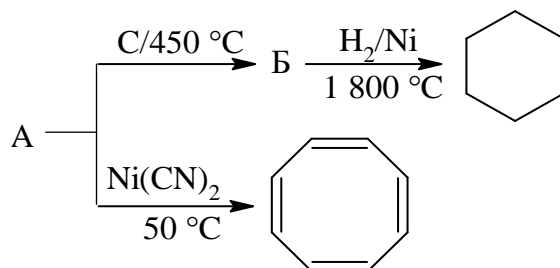
1. Подані сполуки назвіть за раціональною (якщо можливо), женеvською та систематичною номенклатурами:



2. Напишіть структурні формули всіх ізомерних ацетиленових вуглеводнів складу C_5H_7Cl , що містять вторинні, третинні вуглецеві атоми. Назвіть їх за номенклатурами ІЮПАК, женеvською та раціональною.

3. Запропонуйте три методи добування пропіну, включно алкілування похідного ацетилену.

4. Здійсніть перетворення, назвіть сполуки.



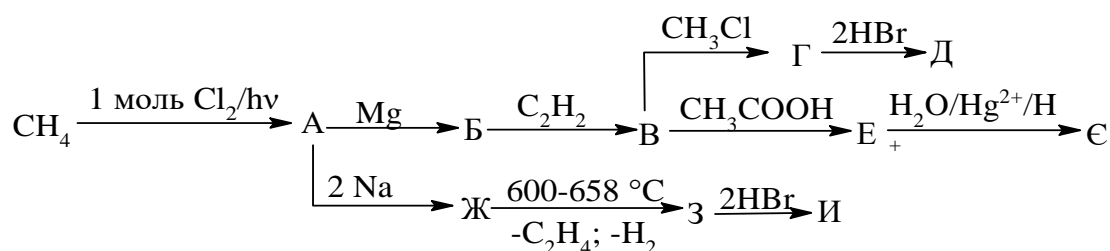
5. Наведіть схеми синтезів:

а) $C_2H_2 \rightarrow$ бутадиєн-1,3;

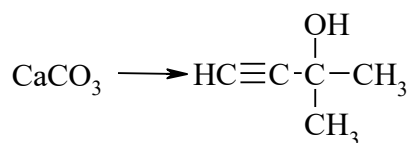
б) $CaCO_3 \rightarrow$ дихлорацетилен.

6. Отримайте трьома методами ацетилен та напишіть його реакції з реагентами: а) H_2/Ni ; б) HCl ; в) $H_2O/Hg^{2+}/H^+$ (наведіть механізм); г) $[Cu(NH_3)_2]OH$; д) CH_3COOH/Hg^{2+} .

7. Здійсніть перетворення, назвіть продукти. Наведіть механізм $\Gamma \rightarrow D$.



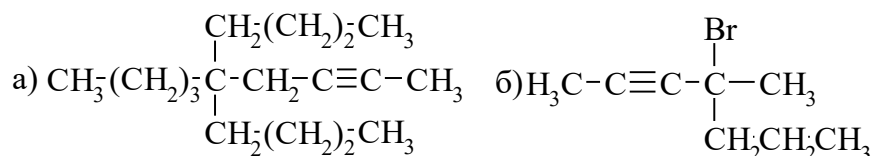
8. Здійснить перетворення:



9. Встановить будову речовини C_4H_6 , яка під час взаємодії з $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ утворює осад, а внаслідок реакції з $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ у присутності KOH утворює речовину $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. Наведіть вказані реакції.

Варіант 3

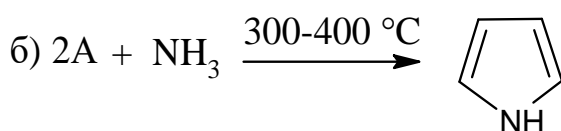
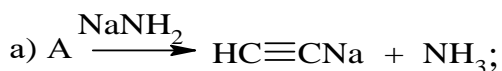
1. Надані сполуки назвіть за раціональною (якщо можливо), женеvською, систематичною номенклатурами:



2. Напишіть структурні формули всіх ізомерних ацетиленових вуглеводнів складу C_4H_6 . Назвіть їх за номенклатурами ІЮПАК, женеvською та раціональною. Вкажіть, які ізомери містять вторинні та третинні атоми вуглецю.

3. Внаслідок крекінгу алканів отримайте ацетилен. Проаналізуйте, як на протікання цього процесу впливає температура, які продукти реакції під час цього утворюються. Підтвердіть відповідь прикладами реакцій.

4. Вкажіть, яка речовина А необхідна для синтезів:

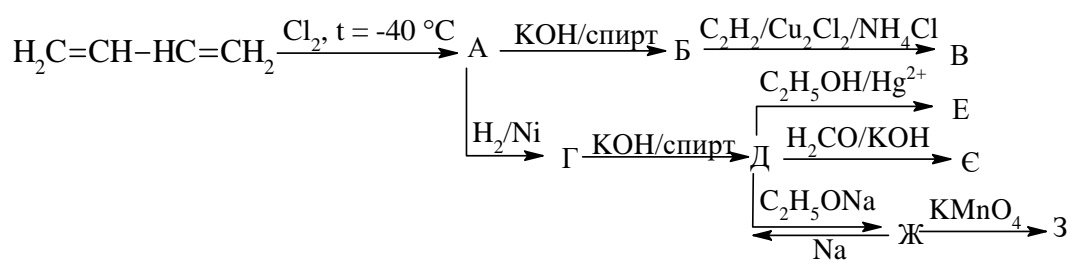


5. Наведіть схему синтезів:

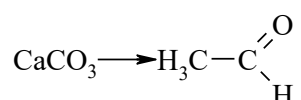


6. Отримайте з ацетилену 4-метилпентин-1 та напишіть його реакції з реагентами: а) HBr (надл.); б) H_2/Ni ; в) $\text{H}_2\text{O}/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ (наведіть механізм); г) $\text{HCN}/\text{Cu}_2(\text{CN})_2$; д) NaNH_2 .

7. Здійсніть перетворення, назвіть продукти. Напишіть механізм Д→Е.



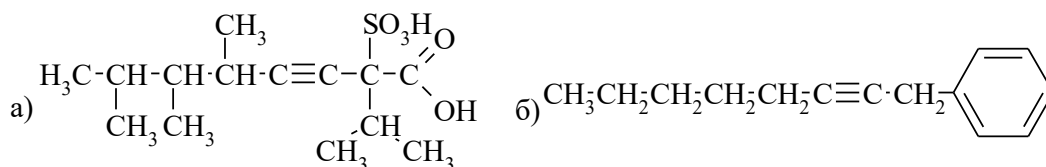
8. Здійсніть перетворення:



9. Яка будова речовини складу C_4H_6 , що під час гідратації утворює кетон, під час окислення – оцтову кислоту, під час тримеризації (реакція Шеффера) переходить у гексаметилбензол? Напишіть відповідні реакції.

Варіант 4

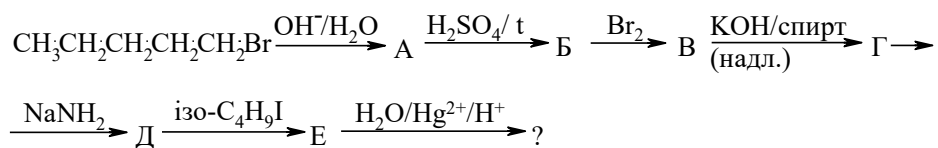
1. Подані сполуки назвіть за раціональною (якщо можливо), женеvською та систематичною номенклатурами:



2. Напишіть структурну формулу сполуки C_6H_{10} , яка має у своїй будові трет.-бутил радикал. Назвіть її за номенклатурами ІЮПАК, женеvською та раціональною.

3. Які дигалогенпохідні треба взяти, щоб під час дегідрогалогенування отримати: а) диметилацетилен; б) дитрет.-бутилацетилен?

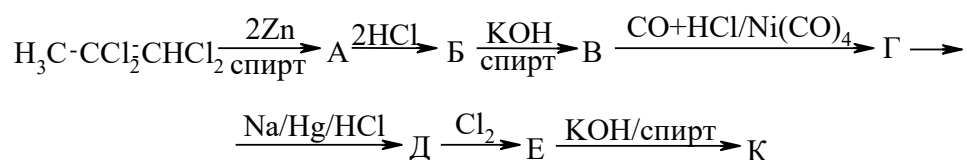
4. Здійсніть перетворення; назвіть продукти. Напишіть механізм Е → К.



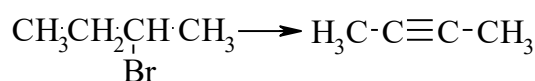
5. Які сполуки утворюються під час часткового та повного гідрування сполук: а) 4-метилпентин-2; б) трет.-бутилацетилен? Назвіть продукти та вкажіть умови їх здобування.

6. Отримайте трьома методами метилацетилен та напишіть його реакції з: а) воднем; б) бромом; в) бромоводнем; г) натрієм; д) аміачним розчином оксиду срібла. За яких умов відбуваються ці реакції? Напишіть механізм протікання реакції (в).

7. Здійсніть перетворення, назвіть продукти:



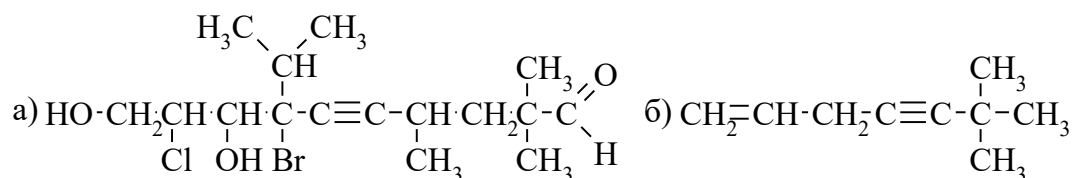
8. Здійсніть перетворення:



9. Установіть будову C_4H_6 , що приєднує 4 атоми брому, не реагує з аміачним розчином оксиду міді, а під час кип'ятіння з водою в присутності сульфату ртуті утворює метилетилкетон. Напишіть вказані реакції.

Варіант 5

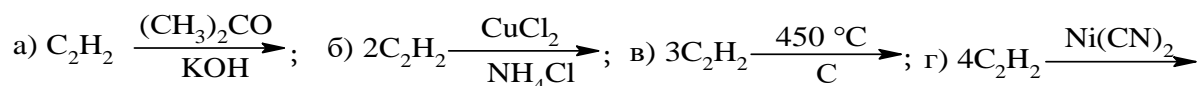
1. Подані сполуки назвіть за раціональною (якщо можливо), женеvською та систематичною номенклатурами:



2. Напишіть структурні формули сполук складу C_8H_{14} , що мають два ізопропільні радикали. Назвіть запропоновані ізомери за номенклатурами ІЮПАК, женеvською та раціональною.

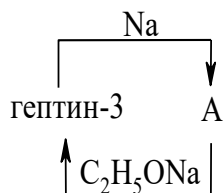
3. Отримайте трьома методами вуглеводні: а) метилацетилен; б) бутин-2.

4. Вкажіть продукти реакцій:

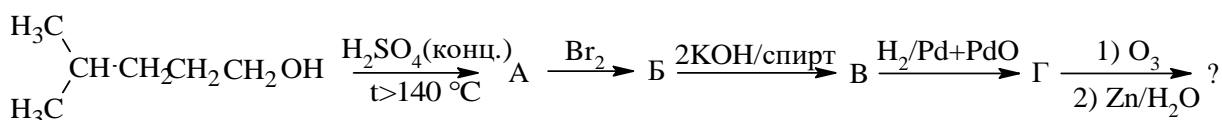


5. Отримайте трьома методами ацетилен та напишіть його реакції з такими речовинами: а) NaClO (надл.); б) CH_3MgI ; в) Cl_2 (надл.); г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{KOH}$; д) $\text{CO}/\text{HCl}/\text{Ni}(\text{CO})_4$. Напишіть механізм реакції (г).

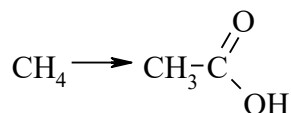
6. Отримайте з тетрагалогеналкану пентин-1, а з нього, використовуючи реакції алкілування, гептин-3. Наведіть схеми перетворень гептину-3:



7. Здійсніть перетворення, назвіть продукти. Наведіть механізм $\text{A} \rightarrow \text{Б}$.



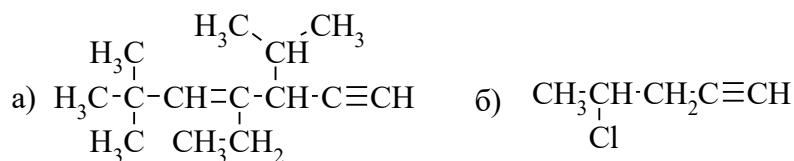
8. Здійсніть перетворення:



9. Установіть будову речовини складу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}(\text{А})$, яка під час обробки концентрованим розчином KMnO_4 дає CO_2 та $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. Якщо на А подіяти етилатом натрію в присутності $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, то утворюється Б, окислення якої концентрованим розчином KMnO_4 дає оцтову кислоту. Напишіть вказані реакції.

Варіант 6

1. Подані сполуки назвіть за раціональною (якщо можливо), женеvською та систематичною номенклатурами:

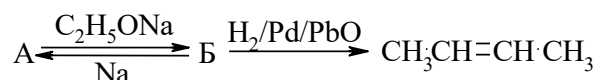


2. Напишіть структурні формули всіх ізомерних алкінів складу $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$. Назвіть їх за номенклатурами ІЮПАК, женеvською та раціональною. Вкажіть, які ізомери містять вторинні, третинні атоми вуглецю.

3. Отримайте трьома методами: а) 4-метилпентин-1; б) 5-метилгексин-2.

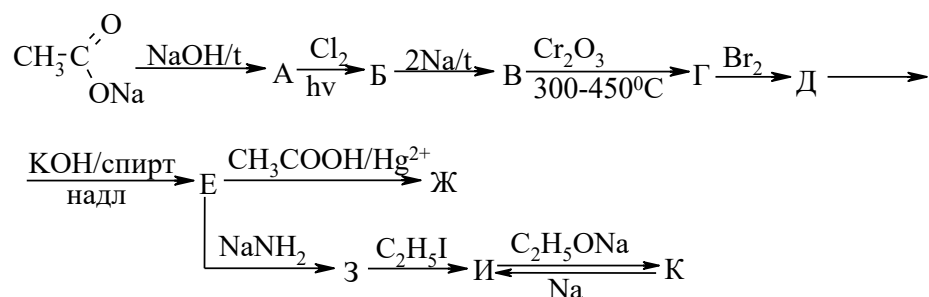
4. Які речовини утворюються під час дії аміачного розчину оксиду срібла на: а) 3-метилбутин-1; б) 3,3-диметилпентин-1; в) бутин-2?

5. З'ясуйте, здійснюючи перетворення, що за невідомі речовини надані в схемі. Назвіть їх за раціональною та систематичною номенклатурами.

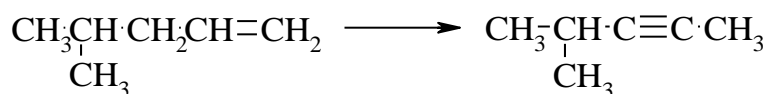


6. Отримайте трьома методами ацетилен та напишіть його реакції з: а) етиловим спиртом; б) синильною кислотою; в) мурашиним альдегідом; г) оцтовою кислотою; д) ацетоном. Вкажіть умови реакцій. Напишіть механізм реакції (а).

7. Здійсніть перетворення, назвіть продукти. Напишіть механізм $E \rightarrow Ж$.



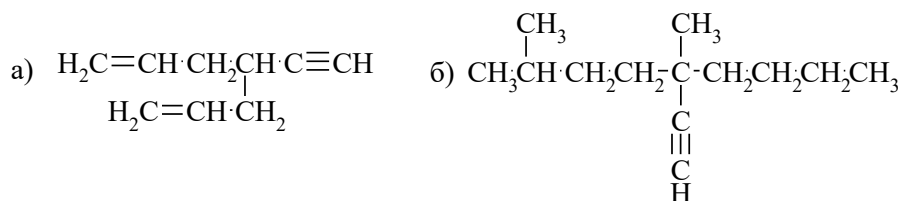
8. Здійсніть перетворення:



9. Встановіть структурну формулу C_6H_{10} , яка під час гідрування дає 2-метилпентан, в умовах реакції Кучерова приєднує одну молекулу води з утворенням кетону і не взаємодіє з аміачним розчином оксиду срібла. Напишіть вказані реакції.

Варіант 7

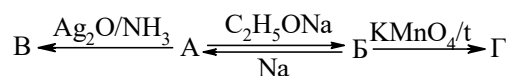
1. Подані сполуки назвіть за раціональною (якщо можливо), женеvською та систематичною номенклатурами:



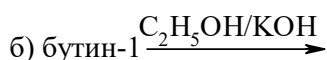
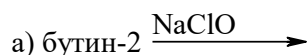
2. Напишіть структурні формули всіх ізомерних ацетиленових вуглеводнів складу $\text{C}_5\text{H}_7\text{OH}$. Назвіть їх за номенклатурами ІЮПАК, женеvською та раціональною. Вкажіть, які ізомери містять у своїх молекулах третинні, вторинні атоми вуглецю.

3. Отримайте трьома методами: а) пентин-1; б) 4,4-диметилгексин-1.

4. З'ясуйте, здійснюючи перетворення, що за невідомі речовини надані. Назвіть їх.



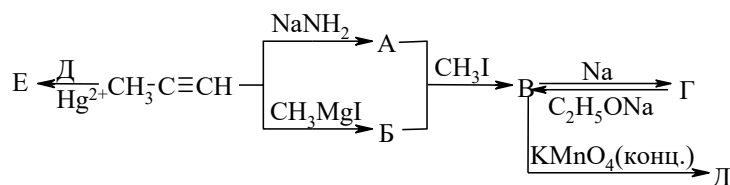
5. Вкажіть можливі продукти реакції:



Напишіть механізм реакції (б).

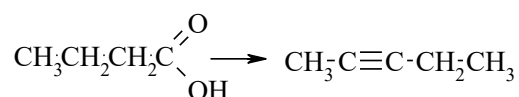
6. З ацетилену здобудьте пропін-1 та напишіть його реакції з такими речовинами: а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{KOH}$; б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$; в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$; г) CH_3MgI ; д) Br_2 (надл).

7. Здійсніть перетворення, напишіть структурні формули проміжних і кінцевих продуктів реакції та назвіть їх:



Напишіть механізм утворення Е.

8. Здійсніть перетворення:



9. Встановіть структурну формулу речовини C_6H_{10} , яка під час металювання $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ утворює осад. Вихідна речовина може бути здобута з ацетиленід магній бромід та н-бутил-бромід. Напишіть вказані реакції.

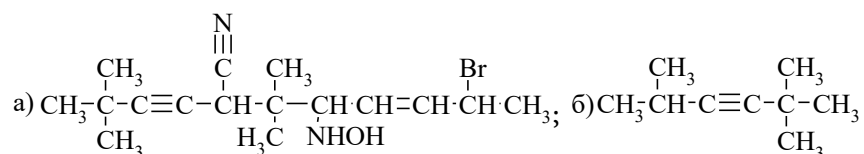
Варіант 8

1. Напишіть структурні формули всіх ізомерних алкінів складу $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}$.

2. Напишіть, за допомогою яких реактивів і в яких умовах можна отримати:
а) етилацетилен з бутанолу-1; б) бутин-2 з бутену-2.

3. За допомогою реакції Йодича отримайте: а) з ацетилену етилацетилен та диетилацетилен; б) з пропіну-1 пентин-2 і 4-метилпентин-2.

4. Подані сполуки назвіть за раціональною (якщо можливо), женеvською, систематичною номенклатурами:

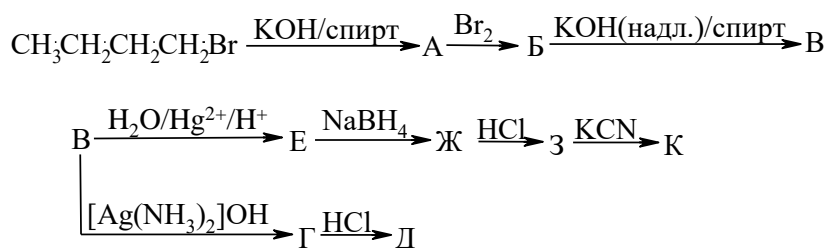


Назвіть їх за номенклатурами ІЮПАК, женеvською та раціональною. Вкажіть, які ізомери містять вторинні, третинні атоми вуглецю.

5. Напишіть рівняння та вкажіть умови реакцій: а) метилацетилену з метилетилкетеном; б) вінілацетилену з ацетоном.

6. Отримайте трьома методами ацетилен та напишіть його реакції з: а) CH_3MgI ; б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$; в) NaClO ; г) H_2/Pd ; д) HCl ; е) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{KOH}$. Напишіть механізм реакції (е).

7. Здійсніть перетворення, назвіть продукти. Напишіть механізм $\text{B} \rightarrow \text{E}$.



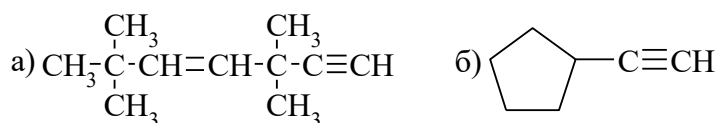
8. Здійсніть перетворення:



9. Визначте будову сполуки А, яку можна отримати з Mg_2C_3 дією води. Сполука А взаємодіє з оцтовою кислотою, аміачним розчином оксиду срібла. Напишіть вказані реакції.

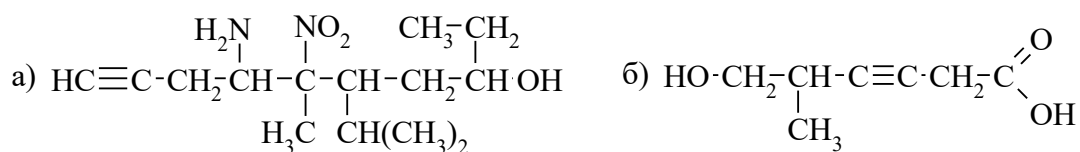
Варіант 9

1. Подані сполуки назвіть за раціональною (якщо можливо), женеvською, систематичною номенклатурами:



Варіант 10

1. Надані сполуки назвіть за раціональною (якщо можливо), женеvською та систематичною номенклатурами:



2. Напишіть структурні формули всіх ізомерних ацетиленових вуглеводнів складу C_7H_{12} , що містять вторинні та третинні атоми вуглецю. Назвіть їх за номенклатурами ІЮПАК, женеvською та раціональною.

3. Напишіть, за допомогою яких реактивів і в яких умовах можна отримати: а) бутин-2 з бутину-1; б) пентин-1 з пентанолу-1.

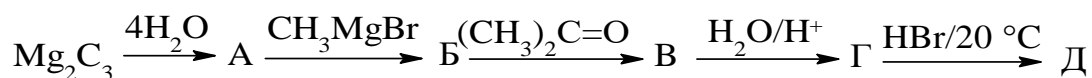
4. Який ацетиленовий вуглеводень і галогенпохідне потрібно взяти, щоб отримати: а) 2,2-диметилгексин-3; б) метилпропілацетилен; в) метилтрет-бутилацетилен?

5. Який вуглеводень утворюється, якщо на 4,4-диметилпентен-2 подіяти Бромом та утворену сполуку обробити надлишком спиртового розчину луку?

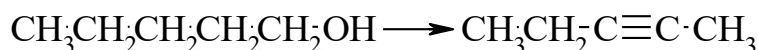
6. Отримайте трьома методами пропін-1 та напишіть його реакції з:

а) HCN ; б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$; в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$; г) $\text{CO}+\text{HCl}$; д) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. За яких умов відбуваються ці реакції? Напишіть механізм реакції (а).

7. Здійсніть перетворення, назвіть продукти. Напишіть механізм реакції $\text{Б} \rightarrow \text{В}$.



8. Здійсніть перетворення:

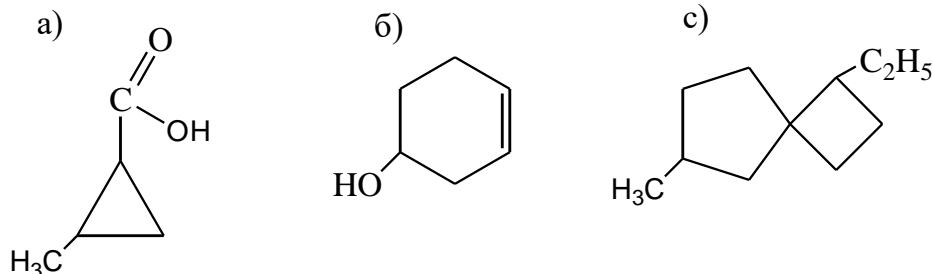


9. Вуглеводень складу C_6H_{10} приєднує дві молекули Брому; з аміачним розчином однохлористої міді дає осад; під час окислення утворює ізопропілоцтову та вугільну кислоти. Напишіть формулу вуглеводню і рівняння згаданих вище реакцій.

2.4. ЦИКЛОАЛКАНИ

Варіант 1

1. Назвіть речовини:

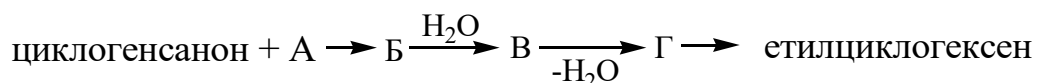


2. Утворення циклоалкану $(\text{CH}_2)_4$ за реакцією $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br} + \text{Zn}$ відбувається /конкурентно/ поряд з реакцією типу $2\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br} + \text{Zn} \rightarrow \text{Br}(\text{CH}_2)_{2n}\text{Br}$. З'ясуйте причини, внаслідок яких подібні реакції циклізації у разі проведення в розведених розчинах мають більший вихід циклоалканів, ніж у концентрованих?

3. Із малонового ефіру синтезуйте циклогептан та циклооктан.

4. Як змінюється стійкість циклів у ряду: циклопропан, циклобутан, циклооктан? Доведіть свою думку відповідними реакціями з H_2 , Br_2 , HBr .

5. Напишіть формули сполук, що пропущені, та назвіть їх:



6. Напишіть реакції відновлюваного та окислювального озонлізу:

а) циклобутену; б) 1-метил-2-етилциклогексену-1.

7. Циклічний вуглеводень складу C_5H_n реагує з Бромом, бромоводнем, амідом натрію, в реакції з малеїновим ангідридом утворює два продукти. Встановіть будову C_5H_n . Напишіть вказані реакції.

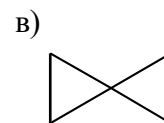
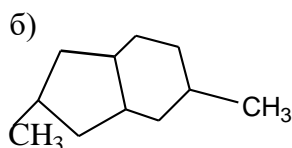
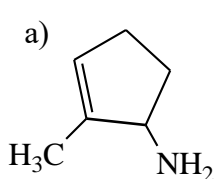
8. Напишіть рівняння реакцій циклобутану з: а) $\text{Br}_2/h\nu, t$; б) HBr/t ; в) $\text{H}_2/\text{Ni}, 120^\circ\text{C}$; г) $\text{Al}_2\text{O}_3 (t)$; д) H_2SO_4 (конц.).

9. Які сполуки утворюються дією на циклопентен лужного розчину KMnO_4 : а) за 20°C ; б) за нагрівання? Напишіть реакції.

10. Як із циклопентанону добути δ -аміновалеролактам (α -піперидон)? Наведіть схему синтезу.

Варіант 2

1. Назвіть речовини:

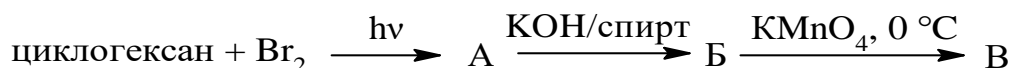


2. За допомогою малонового ефіру отримайте: а) 2-метилциклопропанкарбонову кислоту; б) циклобутанкарбонову кислоту.

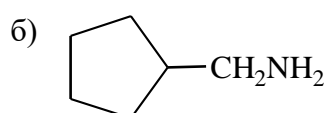
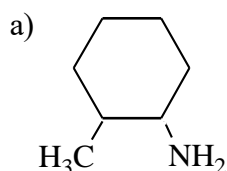
3. Отримайте з відповідних дигалогенпохідних: а) метилциклопропан; б) 1,2-диметилциклобутан, дайте обґрунтування вибору дигалогеніду.

4. Напишіть схеми реакцій циклопропану, циклобутану та циклогексану з воднем у присутності Нікелю. За яких температурних умов перебігатимуть ці реакції?

5. Здійсніть перетворення, назвіть продукти:



6. Які речовини утворюються дією азотистої кислоти на вказані аміни за перегрупуванням М. Я. Дем'янова?



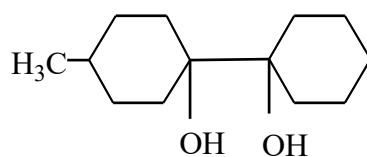
Назвіть отримані сполуки та напишіть механізм перегрупування.

7. Речовина складу C_7H_{14} є оптично активною, здатна до приєднання малеїнового ангідриду, під час нагрівання з паладієм втрачає 2H , перетворюючись на толуол. Напишіть структурну формулу вихідної речовини та назвіть її.

8. Напишіть для лімонену (1-метил-4-ізопропенілциклогексену-1) реакції: а) хлорування (1 та 2 моль Cl_2); б) гідрохлорування (1 та 2 моль HCl); в) гідратації (1 та 2 моль H_2O). Назвіть добути речовини.

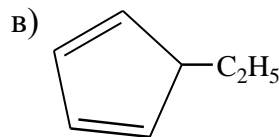
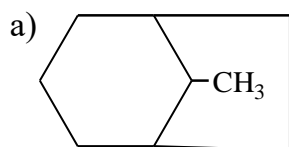
9. Під час каталітичного гідрування ($300\text{--}400^\circ\text{C}$) метилциклопентану отримано суміш, яка містить гексан (12 %), 2-метилпентан (66 %) і 3-метилпентан (22 %). Напишіть рівняння реакцій та поясніть результат.

10. Назвіть продукти пінаколінового перегрупування діолу:



Варіант 3

1. Назвіть речовини:

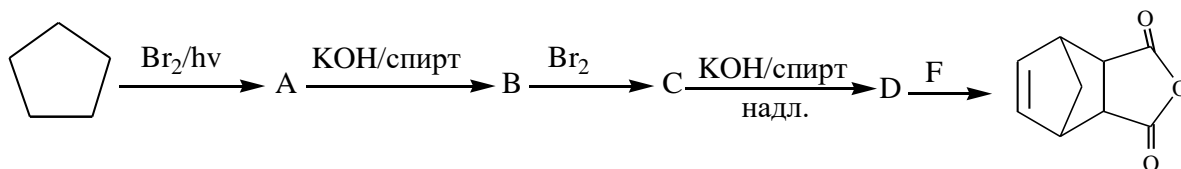


2. Вкажіть, що утворюється дією металічного натрію на подані нижче дигалогенпохідні: а) 1,2-дибромбутан; б) 1,3-дибромпентан; в) 1,2-дибромгексан; г) 1,3-дибромгексан; д) 1,3-дибромбутан. Назвіть їх.

3. Під час пропускання циклопропану крізь нагрітий оксид алюмінію відбувається розрив циклу та утворення пропілену. Назвіть етиленові вуглеводні, що утворюються за цих умов із етилциклопропану. Напишіть згадані реакції.

4. Напишіть формули ізомерів, які можна добути розщепленням кільця метилциклопропану за допомогою йодоводневої кислоти. Утворення якого з ізомерів більш ймовірне? Під час відповіді зважайте на закономірності, що сформульовані правилами Марковникова та Зайцева.

5. Напишіть формули сполук, які пропущені, та назвіть їх.



6. Напишіть схему відновлювального та окислювального озонолізу:

а) 3-метил-5-етилциклогептену; б) циклобутену. Назвіть продукти.

7. Вуглеводень C_8H_{12} під час гідрування приєднує 2 моль водню. Якщо вихідну речовину нагріти з паладієм, то можна отримати о-ксилол. Озонуванням вихідної сполуки можна отримати тільки одну речовину в кількості 1,7 моль (вихід–85 %). Напишіть структурну формулу вихідної речовини та рівняння згаданих реакцій.

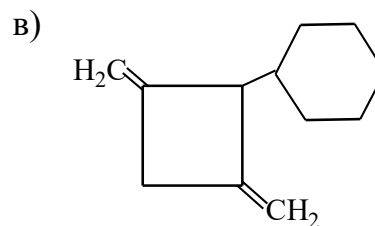
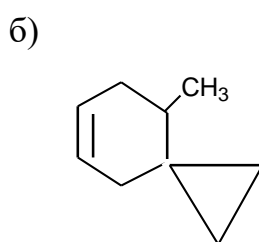
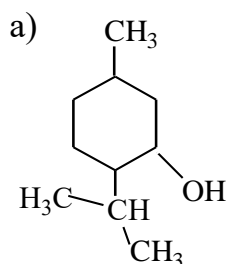
8. Циклогексен над платиновим каталізатором кількісно перетворюється на бензол та циклогексан (необоротний каталіз Зелінського). Які вуглеводні можна здобути в такий спосіб з 1-етилциклогексену-1?

9. Під час гідрування бензолу з платиновим каталізатором за 180 °С утворюється циклопарафіновий вуглеводень. Під час дегідрування добутого циклоалкану із тим же каталізатором за 300 °С, знову утворюється бензол. Напишіть рівняння реакцій. Який вуглеводень циклопарафінового ряду утворюватиметься гідруванням толуолу?

10. За допомогою дієнового синтезу отримайте циклогексادیєн-1,4-діову-1,2 кислоту.

Варіант 4

1. Назвіть речовини:

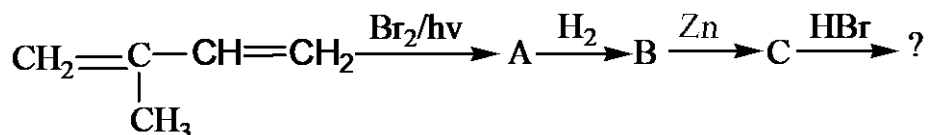


2. Тричленні цикли добувають приєднанням вільних метиленових радикалів відразу після їх утворення (розкладаючи, наприклад, діазометан із виділенням азоту) до етиленових вуглеводнів. Напишіть рівняння реакцій приєднання вільного метиленового радикалу до: а) гептену-1; б) бутену-2; в) циклопентену та назвіть отримані сполуки.

3. Напишіть реакції динатріймалонового ефіру з: а) 1,2-дибромметаном; б) 1,3-дибромпропаном.

4. Напишіть схеми реакцій хлору під час освітлення в газовій фазі з: а) циклопропаном; б) циклопентаном; в) циклогексаном. Чим пояснюється відмінність поведінки циклопропану, з одного боку, та циклопентану й циклогексану, з іншого?

5. Напишіть продукти, назвіть їх.



У кінцевій суміші назвіть сполуку, утворення якої є найімовірнішим, пояснивши, чому.

6. Розгляньте механізм взаємодії циклопропану з сірчаною кислотою. Назвіть отриману сполуку.

7. Внаслідок термічної полімеризації бутадієну-1,3, окрім полімеру, утворюється циклічний димер, який не схильний до наступної полімеризації. Під час встановлення його будови отримані такі результати: а) димер може бути прогідрованим з утворенням етилциклогексану; б) 1 моль димеру приєднує 2 моль Броду; в) деструктивним окисленням димеру добувають карбоксиадипінову кислоту. Напишіть рівняння вказаних реакцій.

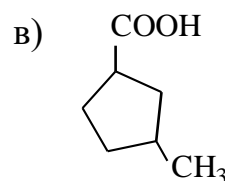
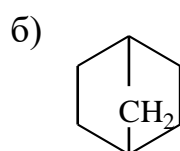
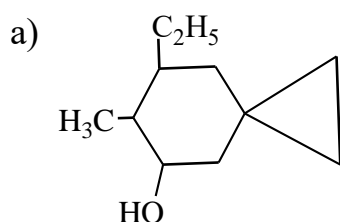
8. Порівняйте дію циклопропану та пропілену на: а) водень у присутності каталізатора; б) Бром; в) бромоводень.

9. Запропонуйте схему, за якою відбувається перетворення: циклогексанол \rightarrow циклопентан.

10. Отримайте н-пропіловий спирт дією на циклопропан концентрованої сірчаної кислоти, а потім води під час нагрівання. Напишіть реакції.

Варіант 5

1. Назвіть речовини:



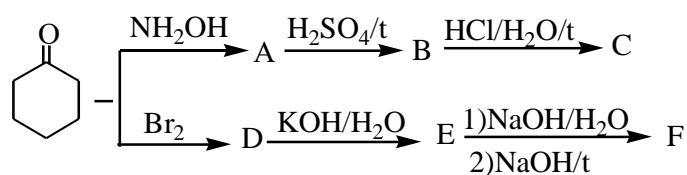
2. Які сполуки утворюються під час піролізу таких солей:

а) 2,5-диметиладипат кальцію; б) 2,3,6-триметилпімелат кальцію?

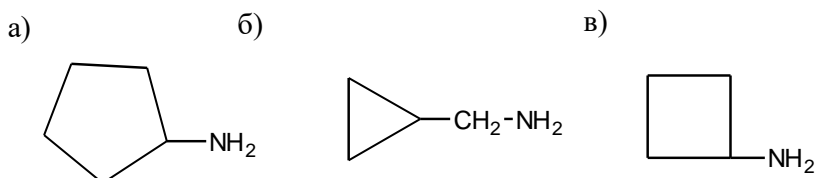
3. Складнофірною конденсацією Дікмана отримайте циклопентанкарбонову кислоту та 2-гідроксі-1-циклогексанкарбонову кислоту.

4. Порівняйте стійкість циклопропану, циклобутану, циклопентану та циклогексану. Які цикли найстійкіші? Доведіть схемами відповідних реакцій.

5. Напишіть структурні формули проміжних і кінцевих речовин у схемі:



Вкажіть, де в техніці застосовується сполука С.



6. Напишіть реакції з азотистою кислотою аліциклічних сполук:

Розгляньте механізм реакцій. Чому внаслідок реакції з азотистою кислотою сполук (б) і (в) утворюються однакові продукти?

7. Визначте будову вуглеводню складу C_6H_{10} , враховуючи, що він знебарвлює бромну воду, а під час окислення азотною кислотою утворює адипінову кислоту. Напишіть вказані реакції.

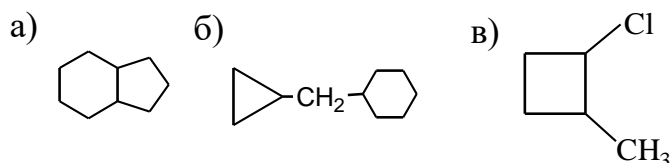
8. Напишіть реакції окислення: а) метилциклопентану; б) циклогексану; в) 2-метилциклогексанону; г) циклооктатетраєну-1,3,5,7. Вкажіть умови.

9. Запропонуйте схему перетворення циклогексену в циклогексадієн.

10. Які сполуки можна отримати дієновим синтезом: а) ізопрену з акрилонітрилом; б) ізопрену з метилвінілкетонем; в) дивінілу з малеїновим ангідридом? Назвіть їх.

Варіант 6

1. Назвіть речовини:



2. Отримайте димеризацією та дієновим синтезом сполуки:

- а) 4-метилциклогексен;
б) 4-вінілциклогексанон;

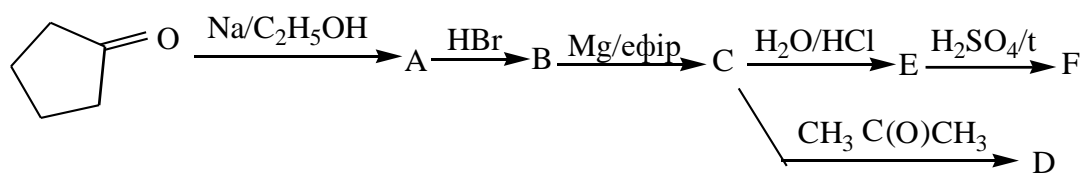
в) 4-метилциклогексан-1,2-дикарбонову кислоту;

г) 3,4-диметил-3-циклогексенкарбальдегід.

3. Із яких дигалогенпохідних можна отримати 1,2-диметилциклопропан; 1,3-диметилциклобутан? Напишіть реакції.

4. Вкажіть якісні реакції, за допомогою яких можна відрізнити ізомери: пентен-2; 1,2-диметилциклопропан; циклопентан.

5. Напишіть структурні формули проміжних та кінцевих сполук у схемі синтезу; назвіть речовини:

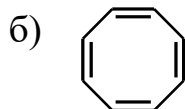


6. Конденсацією Дікмана отримайте етиловий ефір циклопентанон-2-ової-1 кислоти та розгляньте механізм цієї реакції.

7. Вуглеводень $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ під час гідрування поглинає 2 моль водню. Якщо речовину, що утворюється, або вихідну сполуку нагріти з паладієм, то можна отримати дифеніл. Вихідна речовина виступає дієном у реакції дієнового синтезу. Озонуванням вихідної сполуки здобувають тільки одну речовину. Встановіть структурну формулу вихідної сполуки та напишіть рівняння згаданих реакцій.

8. Напишіть реакції циклогексادیєну-1,3 з реагентами: а) Бром (1 моль); б) бромоводень (1 моль); в) малеїновий ангідрид.

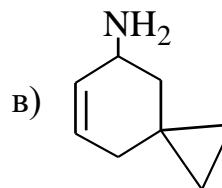
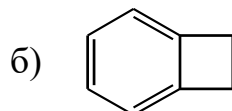
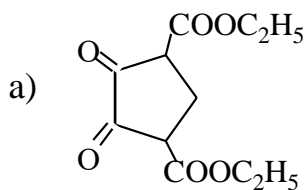
9. Використовуючи ацетилен як вихідну сполуку, запропонуйте схеми синтезу речовин:



10. Запропонуйте схему перетворення циклопентанону на циклогексанон.

Варіант 7

1. Назвіть речовини:

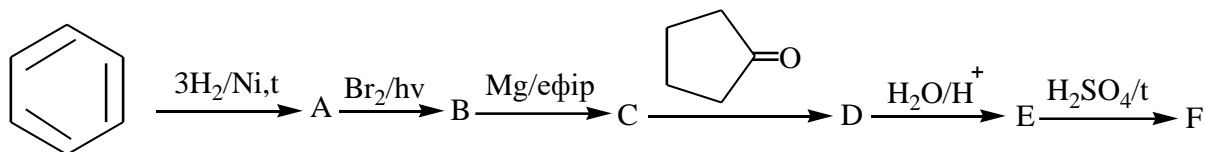


2. Отримайте з динаріймалонового ефіру та відповідних дигалогенпохідних 2,5-диметилциклопентанкарбонову та циклогексанкарбонову кислоти.

3. Отримайте піролізом кальцієвих солей відповідних двоосновних карбонових кислот метилциклопентан та 1,2-диметилциклогексан.

4. Дано суміш пропілену, циклобутану та циклопропану. Хімічними методами доведіть присутність кожної речовини.

5. Напишіть структурні формули і назвіть проміжні та кінцеві сполуки у схемі:



6. Напишіть схему реакції 3-метил-4-пропілциклопентанону з діазометаном. Яка сполука утворюється внаслідок цієї реакції?

7. Три рідкі вуглеводні А, В, С є ізомерами та мають формулу C_6H_{12} . Вони стійкі відносно озону та перманганату калію. Речовина С стійка до HI , А з HI дає один продукт, В – також стійка за кімнатної температури, але під час нагрівання дає суміш двох речовин, одна з яких у надлишку. Речовина В під час гідрування дає один продукт ізобудови. Під час каталітичного дегідрування від С легко відщеплюється 3 молекули водню. Назвіть А, В, С, напишіть їх структурні формули та схеми вказаних реакцій.

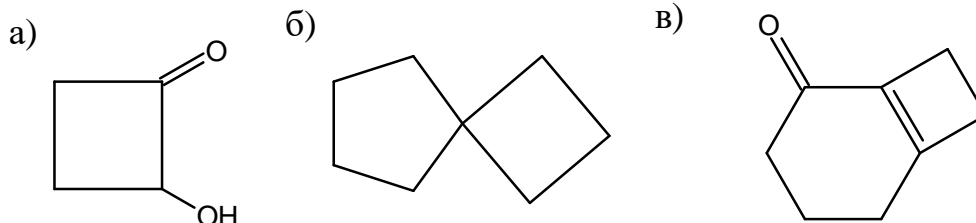
8. Якими реакціями можна добути з циклогексанолу метилциклопентан? Наведіть схему синтезу.

9. Запропонуйте схему перетворення адипінової кислоти на глутарову. Напишіть відповідні реакції.

10. Напишіть рівняння реакцій: а) 1,2-диметилциклопентен-1 + HCl →; б) 1-метилциклогексен-1 + Br₂ → та назвіть їх продукти. Чи можна в цих реакціях отримати стереоізомери?

Варіант 8

1. Назвіть речовини:

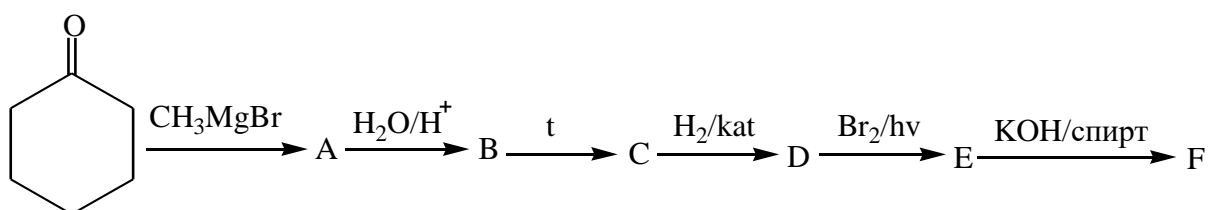


2. Які вуглеводні утворюються з 3-етилциклогексану за реакцією «необоротного каталізу» Зелінського? Напишіть рівняння реакції.

3. Напишіть схему утворення циклогексану з відповідної двоосновної карбонової кислоти.

4. На прикладі циклогексану, гексану та 1-гексену порівняйте ставлення циклопарафінів, парафінів та олефінів до дії водного розчину KMnO₄ на холоді та під час нагрівання.

5. Доповніть схему перетворень структурними формулами, назвіть проміжні та кінцеві речовини:



6. Із циклогексанону отримайте ε-амінокапронову кислоту (скористайтесь перегрупуванням Бекмана).

7. Вуглеводень складу C₈H₁₄ під час озонолізу та наступного гідролізу перетворюється на дикетон C₈H₁₄O₂. Під час бромовання в розчині цього вуглеводню та наступного дегідробромовання спиртовим розчином луку утворюється вуглеводень C₈H₁₂, озоноліз та подальший гідроліз якого дає суміш дикетону та диальдегіду (1:1) складу C₄H₆O₂. Після відновлення цієї суміші LiAlH₄ її

нагріли з H_2SO_4 (конц.) та здобули один продукт C_4H_6 . Напишіть структурні формули згаданих сполук та вказані реакції.

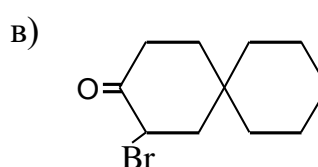
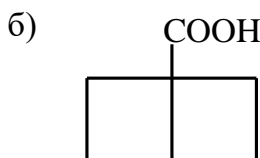
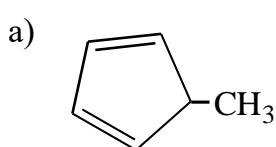
8. Із циклопропану отримайте: а) пропанол-1; б) пропандіол-1,3; в) пропанол-2.

9. За допомогою яких реакцій можна розрізнити етилциклобутан і циклогексан?

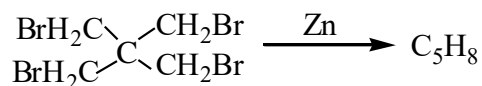
10. Запропонуйте декілька методів перетворення циклопентанону на циклопентан.

Варіант 9

1. Назвіть речовини:



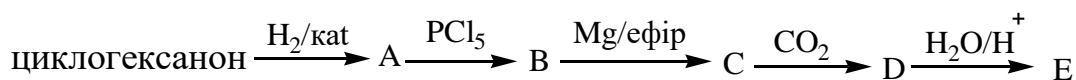
2. Яку будову має вуглеводень C_5H_8 , що утворюється в реакції? Назвіть його.



3. Запропонуйте схему добування циклопентану з: а) 1,5-дибромпентану; б) 1,5-пентандіолу; в) маленового ефіру; г) диетилового ефіру адипінової кислоти; д) кальцієвої солі адипінової кислоти. Який з цих методів є кращим?

4. За яких умов та як саме реагують циклопропан, циклобутан і циклопентан із Бромом? Напишіть схеми реакцій, поясніть відмінності.

5. Розшифруйте схему перетворень, назвіть проміжні та кінцеві сполуки та зобразіть найбільш стійку конформацію продукту реакції:

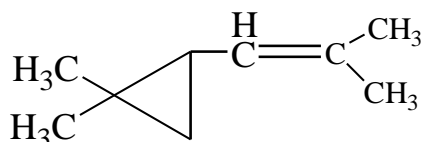


6. Циклогептанон утворюється з виходом 57–65 % дією розчину азотистої кислоти в оцтовій на 1-амінометилциклогексанол-1. З'ясуйте механізм перетворення.

7. Сполука, яка має склад C_6H_{12} , не взаємодіє з хлороводнем, але взаємодіє з

хлором під час освітлення. Під час перегрупування вихідної сполуки утворюється ізомер, який взаємодіє з хлором. Під час дії на вихідну сполуку воднем на нікелеві (за 300 °С) утворюється речовина C_6H_6 . Напишіть згадані реакції та назвіть сполуки, які беруть участь у згаданих перетвореннях.

8. Яка сполука утворюватиметься окисленням речовини:



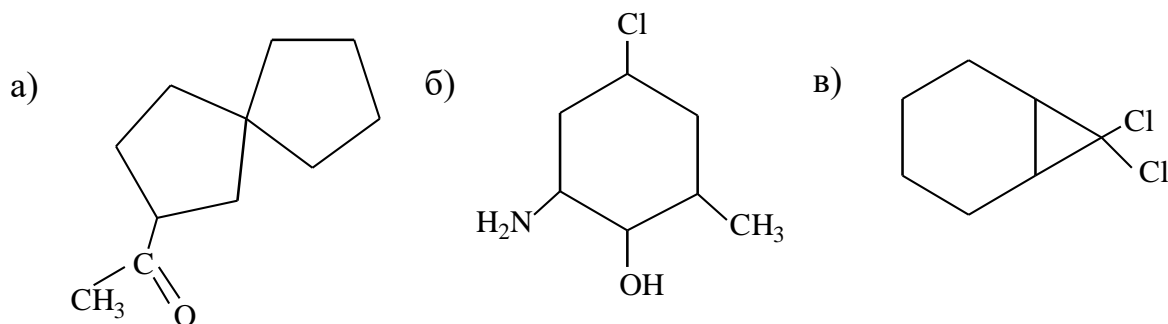
а) водним розчином $KMnO_4$ за 20 °С; б) $KMnO_4$ (конц.)/t?
Напишіть рівняння реакцій.

9. Отримайте біциклічні сполуки за допомогою дієнового синтезу з: а) бутадієну-1,3 та гексадієну-2,5; б) пентадієну-1,3 та хлоретилену; в) гексадієну-2,4 та хлоретилену.

10. Які сполуки утворюються взаємодією циклопентадієну з Калієм; з CH_3MgBr ? Чим обумовлена активність атому водню метиленової групи циклопентадієну?

Варіант 10

1. Назвіть речовини:



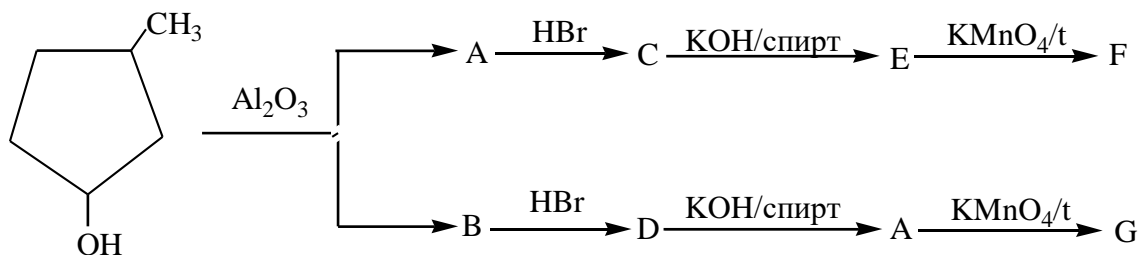
2. Із відповідних дієфірів отримайте: а) циклопентанкарбонову кислоту; б) 4-метилциклогексанкарбонову кислоту.

3. Запропонуйте спосіб очистки циклопропану від залишків пропілену. Напишіть відповідні реакції.

4. Запропонуйте реакції, за допомогою яких можна збільшити або зменшити цикл циклоалканів.

5. Які сполуки утворюються дією луку на α -хлорциклогексанон у спиртовому та в водному розчині? Запропонуйте механізм цих реакцій.

6. Згідно з наведеною схемою напишіть реакції, назвіть проміжні та кінцеві сполуки:



7. Ізомерні циклічні вуглеводні А, В, С мають склад C_6H_{10} . Під час їх гідратування утворюється один і той же вуглеводень. Вихідні речовини були піддані озонолізу та гідролізу: А – перетворився на кетоальдегід, В – на оптично активний диальдегід, а С – на оптично неактивний диальдегід. Напишіть структурні формули та назвіть А, В, С. Наведіть схеми згаданих реакцій.

8. Отримайте циклопропан із динатріймалонового ефіру та напишіть реакції з: а) воднем; б) Бромом; в) перманганатом калію; г) хлороводнем; д) оксидом алюмінію.

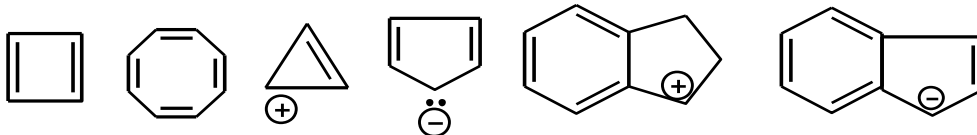
9. Запропонуйте схему перетворення бензолу на циклопентан.

10. Методом ацилоїнової конденсації отримайте α -гідрокициклогексанон.

2.5. АРОМАТИЧНІ СПОЛУКИ

Варіант 1

1. Вкажіть, чи мають ароматичні властивості наведені сполуки. Відповідь поясніть.

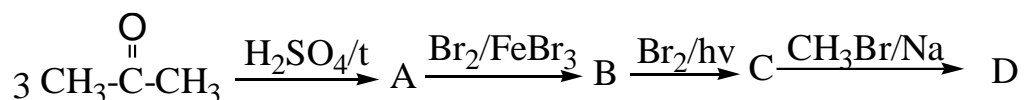


2. Які сполуки утворюються під час каталітичного дегідрування: а) циклогексану; б) метилциклогексану; в) ізопропілциклогексану; г) 1,2-диметилциклогексану? Вкажіть умови проведення реакцій, назвіть продукти.

3. Зобразіть структурні формули гомологів бензолу, які утворюються дією металічного натрію на суміш: а) бромбензолу та брометану; б) хлорбензолу та ізопропілхлориду; в) хлорбензолу та трет.-бутилхлориду; г) 4-бромтолуолу та втор.-бутилхлориду. Які побічні продукти утворюються? Назвіть добуті сполуки.

4. Отримайте з ацетилену 1,3-диметилбензол.

5. Який вуглеводень утворюється внаслідок перетворень? Назвіть проміжні та кінцеві сполуки:



6. Напишіть структурну формулу вуглеводню C_9H_{12} , під час окислення якого утворюється бензол-1,3,5-трикарбонова кислота. Назвіть його.

7. Які речовини переважно утворюються під час мононітрування: а) п-нітротолуол; б) м-хлортолуол; в) м-дихлорбензол; г) о-фторметоксибензол? Напишіть механізм реакції для (г). У яких із наведених сполук спостерігається узгоджена та неузгоджена орієнтація замісників?

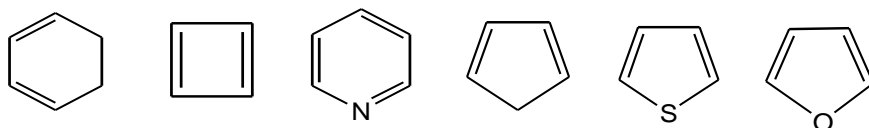
8. Розташуйте в ряд за зростанням швидкості бромовання у присутності каталізатора: а) бензол; б) бензойна кислота; в) н-пропілбензол; г) м-динітробензол. Поясніть свою думку. Напишіть механізм реакції для (г).

9. Які сполуки утворюються відновлювальним озонолізом м-ксилолу, 1,3,5-триметилбензолу?

10. Складіть структурні формули наведених нижче сполук та позначте, коли замісники мають: 1) електроноакцепторний (ЕА); 2) електронодонорний (ЕД) вплив: а) C_6H_5-OH ; б) $p-CH_3-C_6H_4-NO_2$; в) $m-HSO_3-C_6H_4-NO_2$; г) $C_6H_5-N(CH_3)_2$. Для (г) напишіть резонансні структури σ -комплексу з E^+ .

Варіант 2

1. Поясніть, які з наведених сполук мають ароматичний характер.



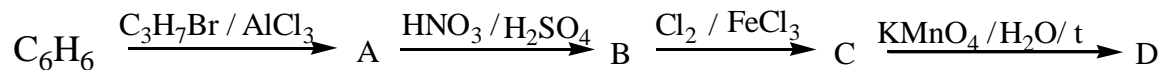
2. Які ароматичні вуглеводні можуть утворюватися під час каталітичного реформінгу: а) н-гептану; б) метилциклогексану; в) н-октану; г) метил-циклопентану; д) н.-пропілциклопентану? За яких умов треба ароматизувати нафту?

3. Наведіть схеми добування з ацетилену: а) стиролу; б) етилбензолу, вказуючи умови їх здійснення.

4. Назвіть особливості реакцій приєднання до бензолу. Чому каталітичним гідруванням бензолу неможливо отримати циклогексен, циклогексадієн.

5. Складіть структурні формули сполук: а) нітробензол; б) анілін; в) анізол (метилфеніловий ефір); г) бензальдегід. Які положення в бензольному ядрі цих сполук є найсприятливішими для заміщення електрофільними реагентами? Наведіть механізм реакції S_E для однієї з наданих сполук.

6. Напишіть структурні формули проміжних і кінцевих речовин у схемі перетворень та назвіть їх:



7. Під час окислення вуглеводню $C_{10}H_{14}$ хромовою сумішшю за нагрівання утворюється терефталева кислота, а під час окислення за більш м'яких умов – *p*-толуїлова. Встановіть структурну формулу вуглеводню та напишіть вказані реакції.

8. Напишіть рівняння реакцій, враховуючи орієнтуючий вплив замісників, між: а) *m*-нітротолуолом та хлором у присутності $FeCl_3$; б) *m*-ксилолом та азотною кислотою; в) *o*-нітротолуолом та сірчаною димлячою кислотою. Зазначте, коли виявляється узгодження орієнтації замісників, а коли – неузгодження. Напишіть механізм реакції для (а) та наведіть енергетичну діаграму цієї реакції.

9. Напишіть рівняння реакцій відновлення для: а) $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_3$; б) $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_3$; в) $p\text{-(CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_3$. Назвіть продукти реакцій.

10. Складіть схеми реакцій монітування: а) фенолу; б) бензол-сульфо-кислоти; в) ізопропілбензолу; г) хлорбензолу. Розташуйте ці сполуки в ряд за зменшенням швидкості реакцій.

Варіант 3

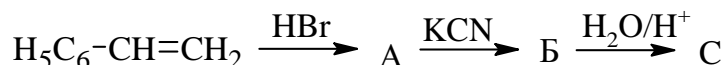
1. Напишіть формули вуглеводнів: а) циклопропену; б) 1,3-цикло-пентадієну; в) 1,3,5-циклогептатрієну; г) 1,3,5,7-циклооктатетраєну; д) 1,3,5,7-циклононантетраєну. Які йони, що відповідають цим сполукам, матимуть ароматичний характер?

2. Основні процеси, що перебігають під час ароматизації нафти (каталітичний реформінг), – це: а) дегідрування шестичленних нафтенів; б) ізомеризація п'ятичленних нафтенів у шестичленні з наступною дегідрогенізацією; в) дегідроциклізація алканів і алкенів. Складіть схеми добування толуолу за переліченими процесами.

3. Які гомологи бензолу можуть бути отримані з: а) метилацетилену; б) суміші ацетилену та метилацетилену? Напишіть схеми реакцій і назвіть продукти.

4. Як реагуватиме стирол із: а) бромною водою; б) водним розчином KMnO_4 на холоді; в) водним розчином KMnO_4 під час кип'ятіння; г) воднем у присутності Pt на холоді; д) $\text{Br}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; е) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$? Напишіть рівняння реакцій. Назвіть добути сполуки.

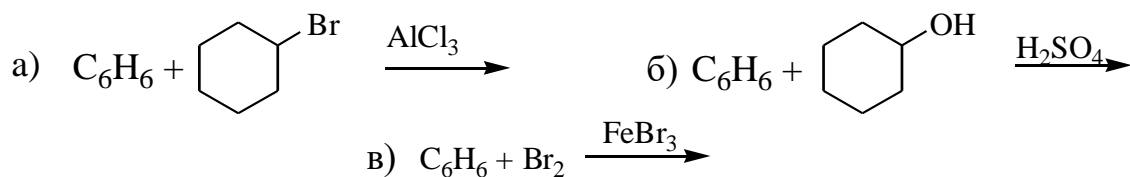
5. Напишіть рівняння реакцій згідно зі схемою. Назвіть сполуки. Поясніть механізм першої реакції. Чому реакції приєднання галогеноводнів до стиrolу проходять легше, ніж до етилену?



6. Складіть структурні формули наведених нижче сполук та зазначте випадки, коли замісники мають 1) електронодонорний (ЕД); 2) електроноакцепторний (ЕА) вплив:

а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$; б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$; в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-ONa}$; г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OCH}_3$. Для сполуки (в) напишіть резонансні структури σ -комплексу з E^+ .

7. Установіть структуру ароматичного вуглеводню C_9H_{12} , під час галогенування якого в присутності кислоти Льюїса утворюється лише одна сполука.



8. Напишіть схеми реакцій:

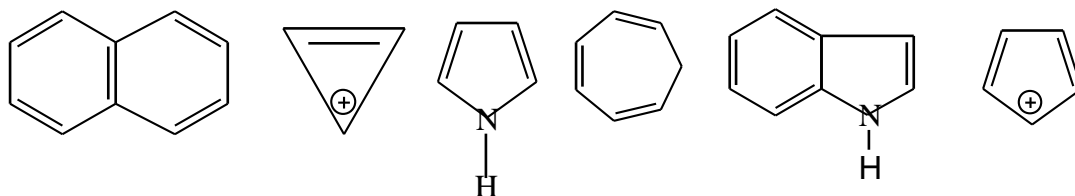
Для кожного випадку розгляньте механізм реакції.

9. Розташуйте в ряд за зростанням швидкості мононітрування: а) бензол; б) 1,3-дибромбензол; в) фенол; г) п-динітробензол, пояснюючи свою думку. Напишіть вказані реакції.

10. Як можна пояснити факти: під час бромовання толуолу в присутності $AlCl_3$ утворюється 0,3 % м-бромтолуолу, а під час алкілювання трет-бутилбромідом у присутності $AlCl_3$ – 32 % м-продукту?

Варіант 4

1. Які з наведених сполук мають ароматичний характер? Вкажіть бензоїдні та небензоїдні сполуки.



2. Назвіть речовини, що утворюються під час каталітичної дегідроциклізації (ароматизації): а) 3-метилгексану; б) 3,5-диметилгептану; в) 2,5-диметил-3-етилгептану; г) 4-метилгексену-2. Вкажіть умови проведення реакцій.

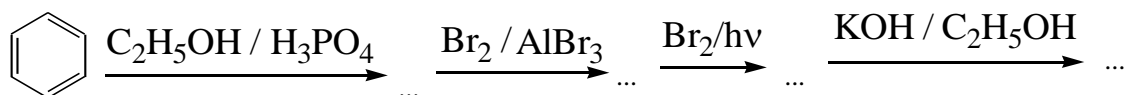
3. Наведіть рівняння реакцій та відповідний механізм алкілювання бензолу а) 1-бромпропаном; б) ізобутилхлоридом.

4. Отримайте з бензолу 2,6-диніротолуол.

5. Наведіть структурні формули наведених нижче сполук та зазначте, коли замісники мають електродонорний (ЕД) або електроакцепторний (ЕА) вплив: а) $C_6H_5NO_2$; б) C_6H_5-CN ; в) C_6H_5-OH ; г) $C_6H_5-CH(CH_3)_2$. Для сполук (б) і

(в) напишіть резонансні структури, для сполуки (а) напишіть резонансні структури σ -комплексу з E^+ .

6. Здійсніть перетворення, назвіть продукти.



7. Визначте будову вуглеводню $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, що містить асиметричний атом вуглецю і під час окислення утворює бензойну кислоту. Отримайте цей вуглеводень із бензолу. Наведіть вказані реакції.

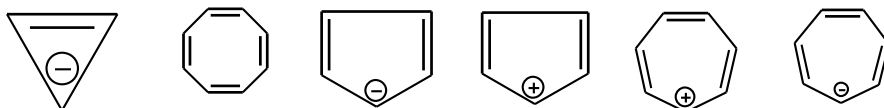
8. Напишіть схему реакцій бензолу з Cl_2 : а) за освітлення сонячним світлом; б) у присутності каталізатора (FeCl_3) у еквімолекулярному співвідношенні, а також у надлишку Cl_2 . За якими механізмами перебігають ці реакції?

9. Складіть рівняння окислення: а) бензолу киснем повітря за нагрівання в присутності V_2O_5 ; б) н.-пропілбензолу водним розчином KMnO_4 (100°C); в) п-метилізопропілбензолу водним розчином KMnO_4 за умов кипіння реакційної суміші; г) стирулу хромовою сумішшю.

10. Напишіть рівняння реакцій електрофільного заміщення в молекулах: а) толуолу; б) фенолу; в) хлорбензолу, користуючись умовним позначенням електрофільного реагенту (E^+). Розташуйте наведені сполуки в ряд за ступенем зменшення реакційної здатності.

Варіант 5

1. Які з наведених систем є ароматичними?



2. В який спосіб реакцією Вюрца–Фіттіга можна отримати: а) н-пропілбензол; б) 1,2-диетилбензол? Напишіть рівняння реакцій.

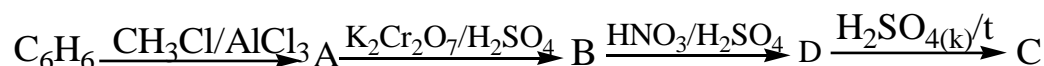
3. Які речовини утворюватимуться взаємодією у присутності AlCl_3 (реакція Фріделя–Крафтса) а) толуолу з брометаном; б) о-ксилолу з ізопропілхлоридом; в) 1,3,5-триметилбензолу (мезитилену) і бромметану? Яку роль у цих реакціях відіграє AlCl_3 ? Наведіть схеми активування алкілгалогенідів каталізатором та розгляньте механізм реакцій S_E . Чому в реакції Фріделя–Крафтса реакційна здатність алкілгалогенідів зменшується в ряду RF , RCl , RBr , RI ?

4. Вкажіть 2 методи синтезу: а) етилбензолу; б) м-дипропілбензолу; в) ізопропілбензолу; г) 1-метил-2-бутилбензолу. Напишіть, вказуючи умови, рівняння реакцій.

5. Напишіть структурні формули та вкажіть, коли замісник виявляє електронодонорний, а коли електроноакцепторний вплив: а) $C_6H_6 - N(CH_3)_2$; б) $C_6H_6 - CHO$; в) $C_6H_5 - F$; г) $[C_6H_5 NH(CH_3)_2]^+ Cl^-$.

Для сполук (в) і (г) напишіть резонансні структури σ -комплексу з E^+ .

6. Напишіть рівняння реакцій:



7. Встановіть будову вуглеводню $C_{10}H_{12}$, якщо відомо, що він окислюється $KMnO_4$ на холоді й перетворюється на 1-фенілбутандіол-2,3. Напишіть реакцію та назвіть вихідний вуглеводень.

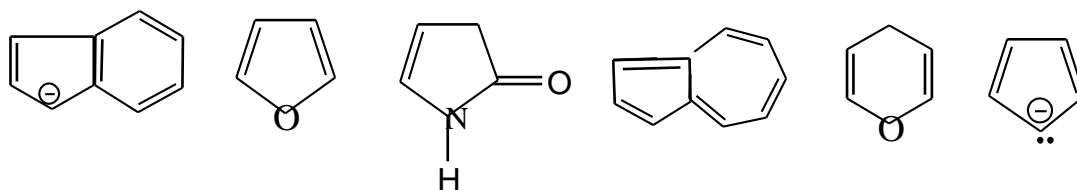
8. У яких сполуках, що наведені нижче, спостерігається узгоджена орієнтація замісників, а в яких – неузгоджена: а) о-нітроанізол (о-нітрометоксибензол); б) м-динітробензол; в) п-дибромбензол; г) о-бромтолуол; д) м-крезол (м-метилфенол); ж) м-нітробензол-сульфо кислота? Напишіть для них реакцію хлорування у присутності $AlCl_3$.

9. На утворення яких речовин треба чекати під час моносульфування: а) толуолу; б) нітробензолу; в) бензойної кислоти; г) бромбензолу? Розташуйте ці сполуки в ряд за зменшенням швидкості реакцій.

10. Під час взаємодії йодбензолу з йодоводнем утворюються бензол і йод. Розгляньте механізм (S_E) цієї реакції.

Варіант 6

1. Які з наведених сполук є ароматичними? Вкажіть бензоїдні сполуки.



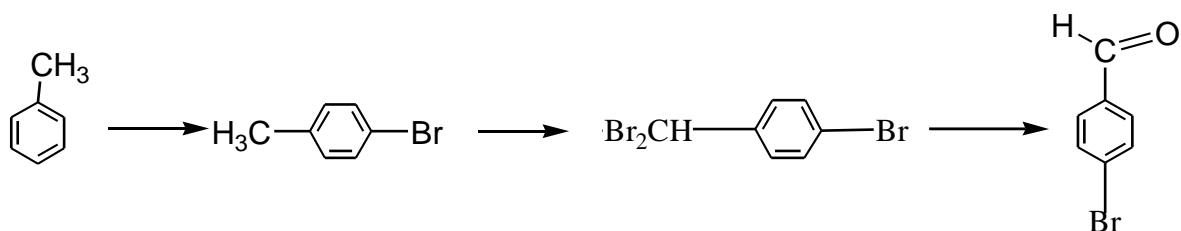
2. Як можна добути бензол із: а) циклогексану; б) циклогексадієну; в) гексану; г) бензоату натрію; д) ацетилену; е) фенолу. Напишіть рівняння реакцій.

3. Напишіть рівняння алкілювання бензолу: а) бутеном-1; б) втор-бутилхлоридом; в) ізобутиленом; г) 1,2-дихлоретаном; д) хлороформом. Назвіть отримані речовини. Напишіть механізм реакції для (а).

4. Які речовини переважно добуваються під час мононітрування: а) м-диметоксибензолу; б) п-фенолсульфо кислоти; в) п-гідроксиметилбензолу? Напишіть вказані реакції.

5. Напишіть резонансні структури сполук: а) п-бромфенол; б) 1,3-дихлорбензол; в) 1,3-динітробензол. Для сполуки (б) напишіть резонансні структури σ -комплексу з E^+ .

6. Здійсніть перетворення, вкажіть умови реакцій. Назвіть одержані сполуки.



7. Напишіть можливі структурні формули ароматичних вуглеводнів, озоноліз яких дає суміш гліоксалу, метилгліоксалу і диметилгліоксалу.

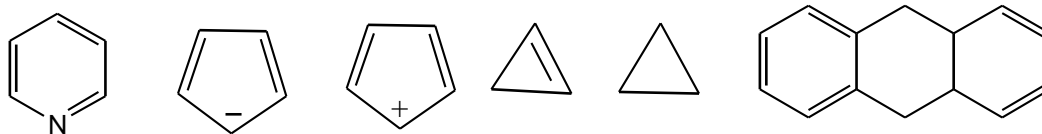
8. Розгляньте механізм електрофільного заміщення в бензолі на прикладах: а) нітрування; б) сульфування; в) хлорування (з FeCl_3). Які частинки в кожному випадку відіграють роль електрофільного реагенту?

9. Складіть рівняння реакцій відновлення ацетофенону (метилфенілкетону) до відповідного гомологу бензолу. Як відновлювач використайте амальгаму цинку з концентрованою соляною кислотою (метод Клеменсена).

10. Установіть будову сполуки C_8H_{10} , під час хлорування якої на сонячному світлі утворюється оптично активна сполука $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}$. Якщо ж цю сполуку хлорувати під дією AlCl_3 , то утворюються дві оптично неактивні сполуки $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}$. Напишіть вказані реакції.

Варіант 7

1. Встановіть, які з наведених сполук є ароматичними. Вкажіть бензоїдні та небензоїдні сполуки.

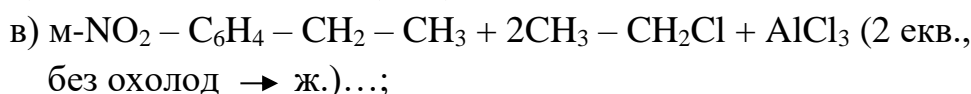
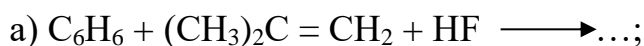


2. Які сполуки утворюються під час дії водню (у присутності подрібненого нікелю під час нагрівання) на: а) 1,3,5-триметилбензол; б) бензол; в) стирол?

3. Вкажіть способи синтезу н-бутилбензолу, застосовуючи будь-який аліфатичний реагент з: а) бензолу; б) бромбензолу; в) бензальдегіду.

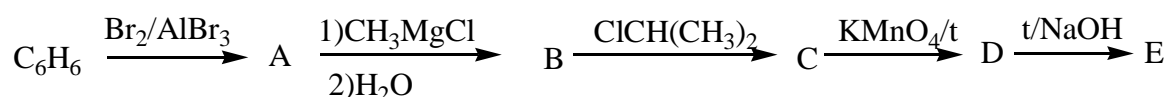
4. Отримайте м-нітробензойну кислоту з бензолу.

5. Які сполуки можуть бути отримані внаслідок реакцій?



Для сполук, отриманих за реакціями (в) та (г), вкажіть, в яких випадках спостерігається узгоджена та неузгоджена орієнтація замісників.

6. Здійсніть перетворення та назвіть проміжні й кінцеві речовини:



7. Встановіть будову вуглеводнів C_8H_6 і C_9H_8 , якщо відомо, що вони знебарвлюють бромну воду, утворюють осад з аміачним розчином $CuCl$, а під час окислення перетворюються на бензойну кислоту.

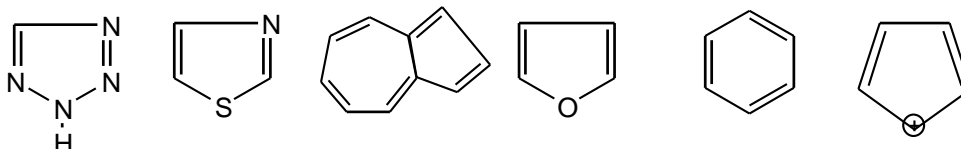
8. Наведіть резонансні структури: а) фенетолу $C_6H_5-O-C_2H_5$; б) ацетаніліду $C_6H_5-NH-CO-CH_3$; в) ацетофенону $C_6H_5-CO-CH_3$. Які положення в бензольному ядрі будуть найсприятливіші для заміщення електрофільними реагентами?

9. Яку будову мають продукти енергійного окислення: а) н-бутилбензолу; б) м-диетилбензолу; в) етилбензолу? Назвіть їх. Вкажіть окислювач.

10. Напишіть схеми реакцій електрофільного заміщення (нітрування, хлорування, сульфування) на прикладі етилбензолу, а також загальний механізм цих реакцій.

Варіант 8

1. Визначте, які з наведених сполук є ароматичними. Вкажіть бензоїдні та небензоїдні сполуки.



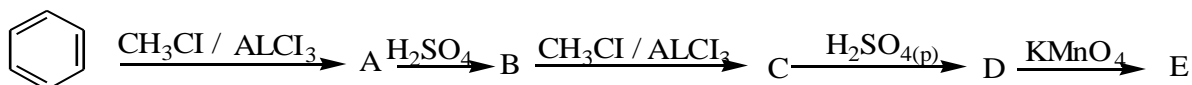
2. Як, користуючись реакцією Вюрца–Фіттіга, можна добути ізобутилбензол із: а) хлорбензолу; б) бензилхлориду? Напишіть рівняння реакцій. Які побічні продукти утворюються під час цього? Назвіть речовини, які утворюються внаслідок згаданих реакцій.

3. Складіть рівняння реакцій, які перебігають під час нагрівання з натронним вапном: а) бензоату натрію; б) натрієвої солі п-толуїлової кислоти.

4. Напишіть реакції добування п- $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ з бензолу.

5. Напишіть рівняння нітрування а) толуолу; б) фенолу; в) хлорбензолу. Наведіть механізм реакції. Розташуйте наведені сполуки в ряд за збільшенням реакційної здатності в реакціях електрофільного заміщення.

6. Здійсніть перетворення. Назвіть проміжні та кінцеві сполуки.



7. Визначте будову сполуки $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$, що має такі властивості: а) не дає осаду з аміачним розчином Cu_2O ; б) утворює під час нагрівання з розведеною H_2SO_4 в присутності HgSO_4 речовину $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$, яка реагує з гідроксиламіном; в) утворює ізофталеву кислоту під час окислення. Напишіть вказані реакції.

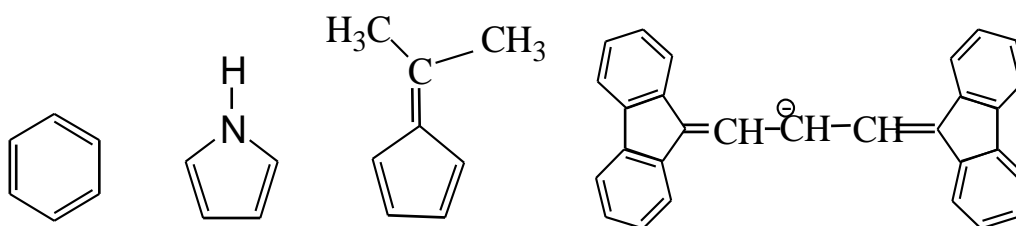
8. Охарактеризуйте вплив замісників у сполуках та розташуйте ці сполуки в ряд за збільшенням реакційної здатності в реакціях електрофільного заміщення: а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$; б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$; в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$; г) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+ \text{Br}^-$.

9. Які речовини утворюються під час каталітичного гідрування: а) толуолу; б) стиrolу; в) фенілацетилену; г) 1-метил-4-ізопропілбензолу? Вкажіть умови реакцій. Чому неможливо добути циклогексен і циклогексадієн каталітичним гідруванням бензолу?

10. Напишіть структурну формулу стиrolу та вкажіть розподіл електронної густини у статичному стані. Наведіть механізм реакції S_E для стиrolу та розгляньте розподіл електронної густини в σ -комплексі.

Варіант 9

1. Які з наведених сполук є ароматичними?



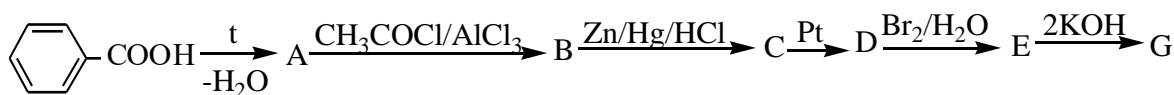
2. Які ароматичні вуглеводні утворюються каталітичним дегідруванням: а) циклогексану; б) метилциклогексану; в) 1-метил-4-метоетилциклогексану; г) тетрагідронафталіну (тетраліну); д) циклогексилциклогексану? Назвіть їх та напишіть реакції.

3. Вкажіть шляхи синтезу н-бутилбензолу, застосовуючи будь-який аліфатичний реагент, із а) бензолу; б) бромбензолу; в) бензальдегіду.

4. Здійсніть синтез п – $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ із бензолу.

5. Напишіть реакції сульфурування бензолу (моно- та дисульфурування). Вкажіть умови та назвіть добути продукти. Наведіть механізм реакції.

6. Здійсніть перетворення. Назвіть речовини, які утворились.



7. Наведіть схему озонолізу 1,3-диметилбензолу. Назвіть сполуки, що утворилися.

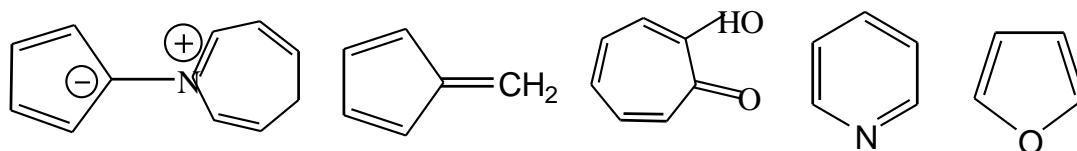
8. Напишіть реакції толуолу з хлором: а) за умов освітлення; б) у присутності каталізатора. Назвіть отримані речовини. Напишіть механізм реакції (а).

9. Складіть структурні формули наведених нижче сполук та відмітьте випадки, коли замісники мають 1) електроноакцепторний (ЕА); 2) електронодонорний (ЕД) вплив: а) $C_6H_5-CH_2-COOH$; б) $o-NO_2-C_6H_4-SO_3H$; в) $HO-C_6H_5$; г) $m-Cl-C_6H_4-COOH$. Для (в) напишіть резонансні структури σ -комплексу з E^+ .

10. Встановіть будову сполуки складу C_8H_{10} , яка під час дії $Cl_2/h\nu$ (2 моль) утворює сполуку $C_8H_8Cl_2$, а під час окислення $KMnO_4(K)$ – терефталеву кислоту. Напишіть вказані реакції та механізм хлорування за умов освітлення вихідної сполуки.

Варіант 10

1. Які з наведених сполук є ароматичними? Вкажіть бензоїдні та небензоїдні сполуки.

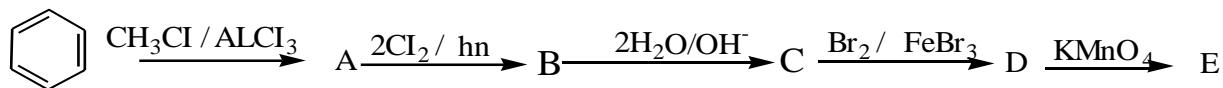


2. Якою має бути послідовність проведення реакцій добування з бензолу 1-хлор-2,4-динітробензолу? Напишіть рівняння реакцій, вкажіть можливі побічні продукти.

3. Які сполуки утворюються під час озонолізу: а) бензолу; б) толуолу; в) етилбензолу; г) м-крезолу? Напишіть реакції.

4. Запропонуйте три методи добування біфенілу.

5. Здійсніть перетворення. Назвіть проміжні та кінцеві сполуки.



6. Назвіть сполуки, які утворюються під час нагрівання з $AlCl_3$: а) бензолу та хлороформу; б) дихлорметану та бензолу; в) CCl_4 та бензолу; г) хлористого бензилу і бензолу; д) бромистого етилу та нафталіну. Для реакції (д) наведіть механізм. Напишіть реакції.

7. Напишіть можливі структурні формули ароматичних вуглеводнів $C_{10}H_{14}$, під час окислення яких утворюються: а) бензойна кислота; б) ізофталева кислота (1,3-дикарбоксибензол).

8. Які продукти утворюються під час нітрування а) концентрованою HNO_3 за кімнатної температури; б) розведеною HNO_3 під час нагрівання: 1) толуолу; 2) етилбензолу? Вкажіть можливі ізомери мононітросполук. Напишіть рівняння реакцій.

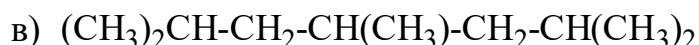
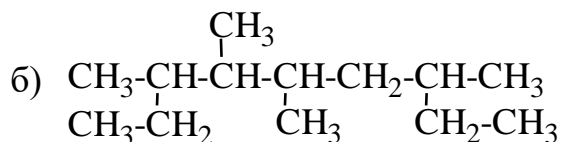
9. Отримайте декількома методами антрацен, взявши за вихідну речовину бензол.

10. Напишіть рівняння реакцій галогенування для сполук: а) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CF}_3$; б) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$; в) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{SO}_3\text{H}$. Наведіть механізм S_E для реакції (а). Розташуйте ці сполуки в ряд за зменшенням реакційної здатності в реакціях електрофільного заміщення.

3. ПРИКЛАД РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАВДАНЬ

3.1. АЛКАНИ

1. Назвіть сполуки за раціональною, женеvською та ІЮПАК номенклатурами:



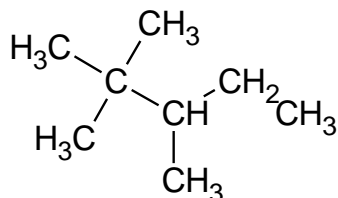
а) Рац.: α -необутил- β,β -диметил- β -ізобутилетан. Жен.: 2,2,4,4,6-пентаметилгептан. ІЮПАК: 2,2,4,4,6-пентаметилгептан.

б) Рац.: –. Жен.: 3,4,5,7-тетраметилнонан. ІЮПАК: 3,4,5,7-тетраметилнонан.

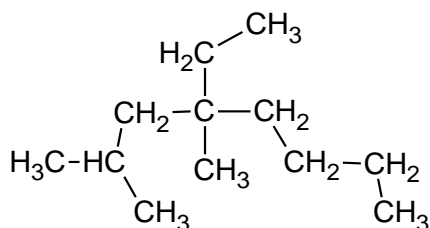
в) Рац.: α -ізопропіл- β -метил- β -ізобутилетан. Жен.: 2,4,6-триметилгептан. ІЮПАК: 2,4,6-триметилгептан.

2. Напишіть структурні формули та назвіть за раціональною чи ІЮПАК номенклатурою:

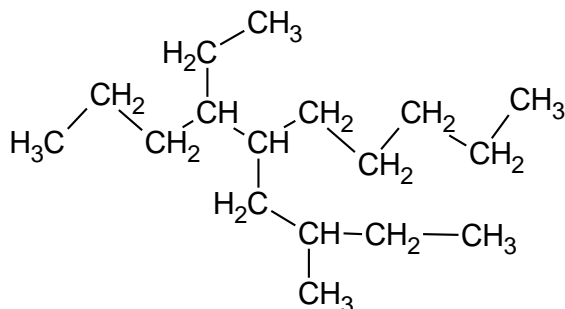
а) Рац.: триметилвтор.-бутилметан, ІЮПАК: 2,2,3-триметилпентан.



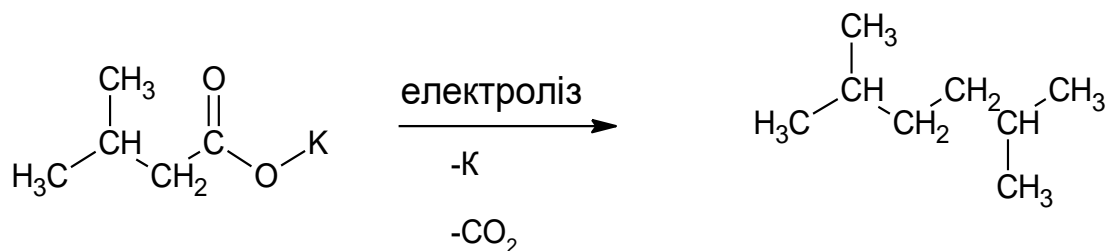
б) Рац.: α -ізопропіл- β -метил- β -етил- β -бутилетан, ІЮПАК: 2,4-диметил-4-етилоттан.



в) Жен.: 5-(2-метобутил)-4-етилдекан, ІЮПАК: 4-етил-5-(2-метилбутил) декан.

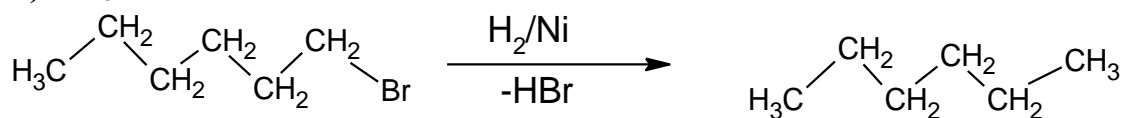


3. Отримайте 2,5-диметилгексан електролізом Кольбе з калієвої солі відповідної карбонової кислоти:

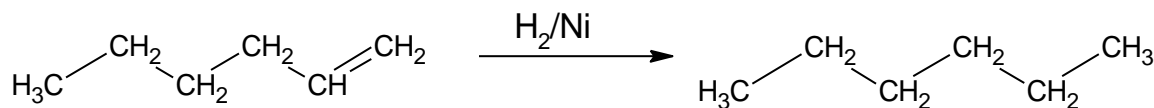


4. Напишіть реакції добування гексану з вуглеводнів:

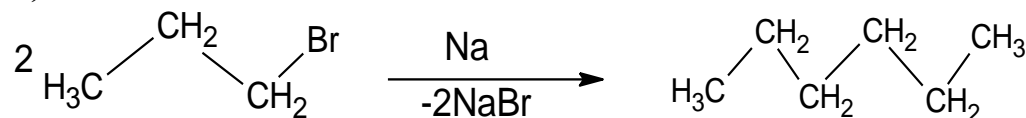
а) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Br}$



б) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$

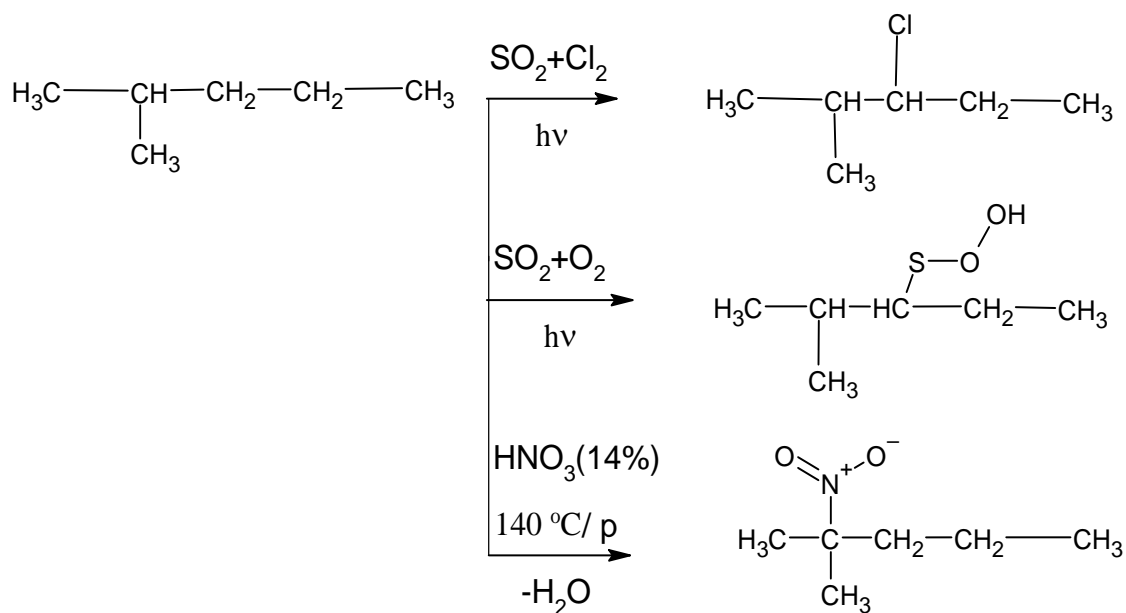


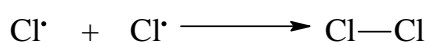
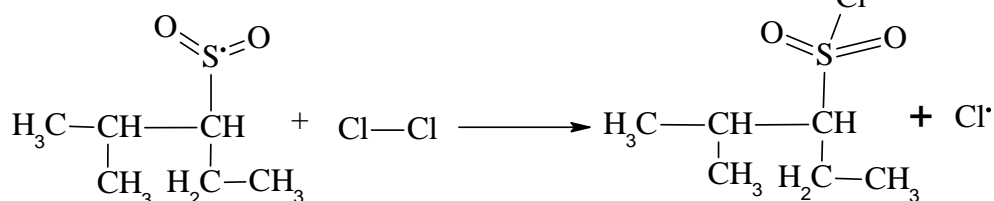
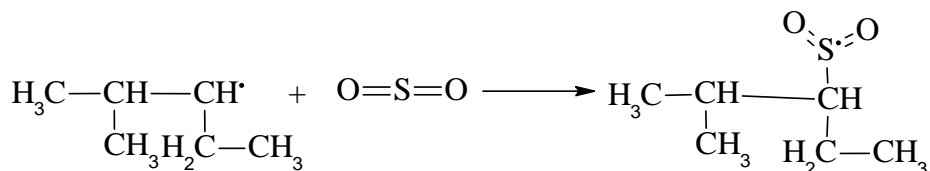
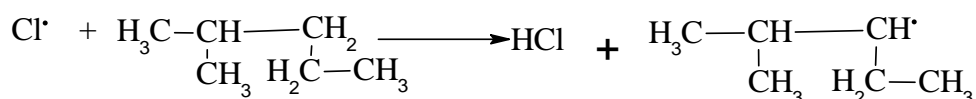
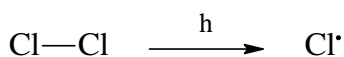
в) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Br}$



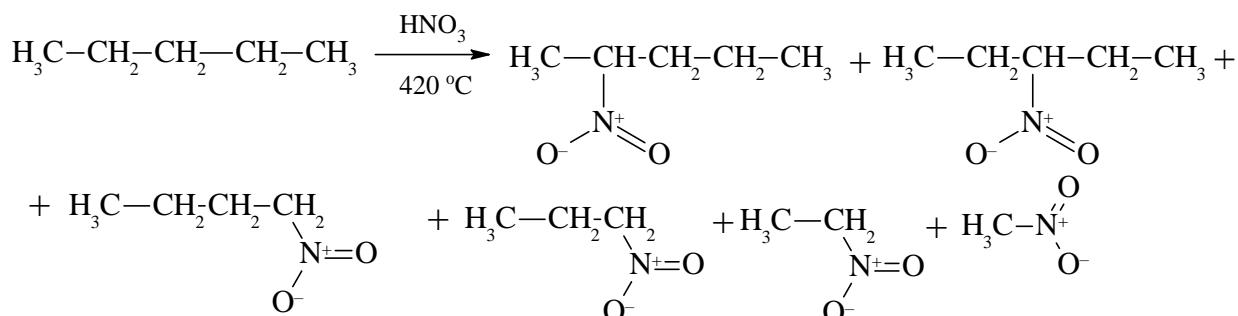
5. Напишіть реакції сульфохлорування (механізм), сульфоокиснення та нітрування (за Коноваловим) 2-метилпентану:

Механізм:

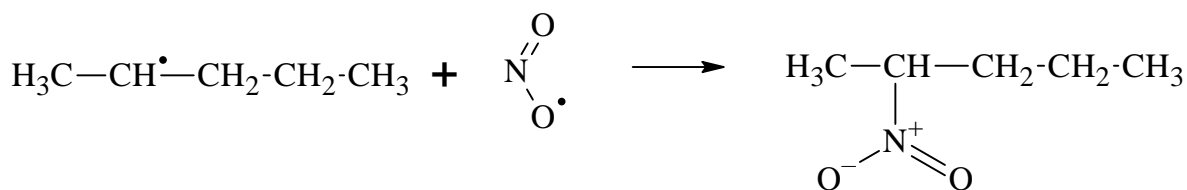
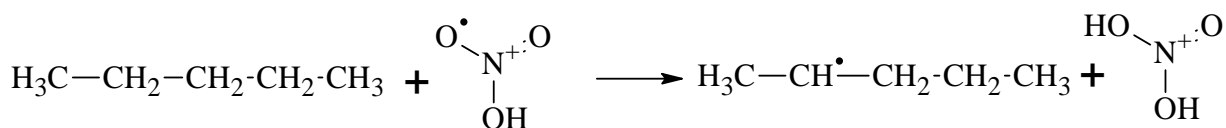
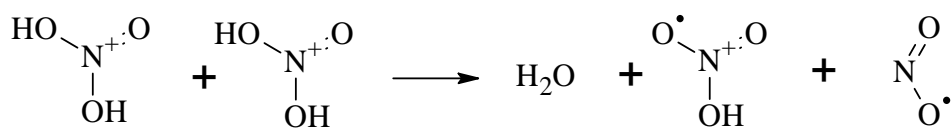




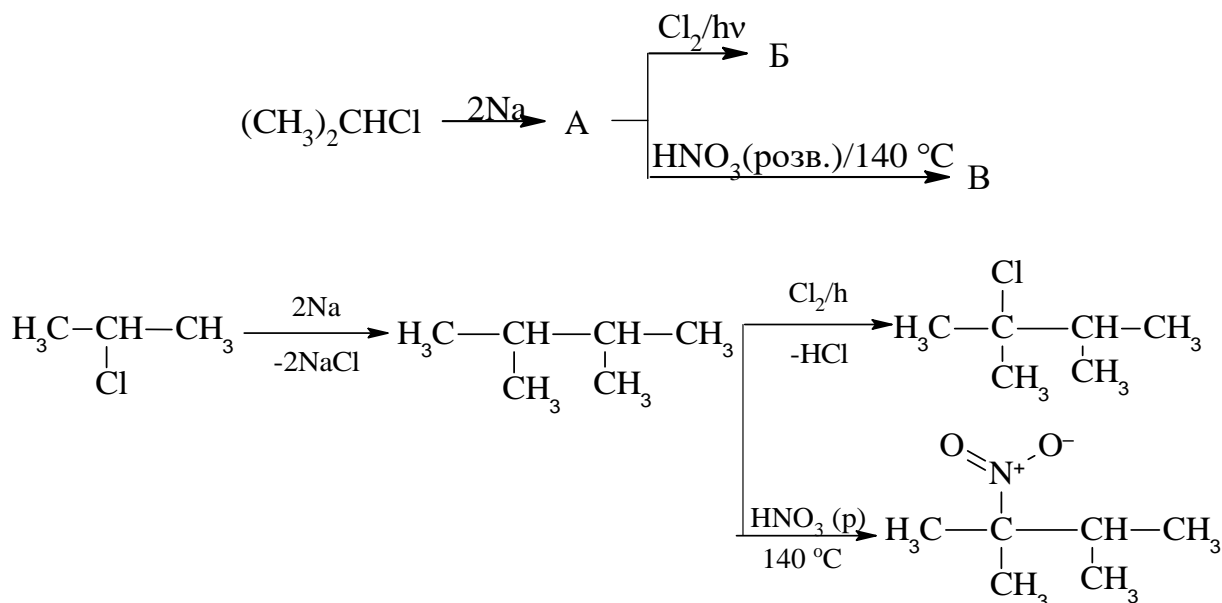
6. Напишіть механізм нітрування н-пентану в газовій фазі за 425 °С. Які бічні продукти утворюються під час цього?



Механізм:



7. Напишіть реакції за схемою. Назвіть продукти.



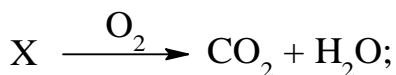
A – 2,3-диметилбутан.

В – 2-хлоро-2,3-диметилбутан.

С – 2-нітро-2,3-диметилбутан.

8. Під час спалювання 2,3 мг речовини було отримано 4,43 мг CO_2 та 2,691 мг H_2O . Визначте масовий склад речовини та її емпіричну формулу, якщо густина речовини за воднем дорівнює 23.

$$D_{\text{H}_2} = 23;$$



$$M_{\text{газу}} = 23 \cdot 2 = 46 \text{ г/моль};$$

$$v(\text{CO}_2) = \frac{0,00443}{44} = 0,0001;$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,002691}{18} = 0,00015;$$

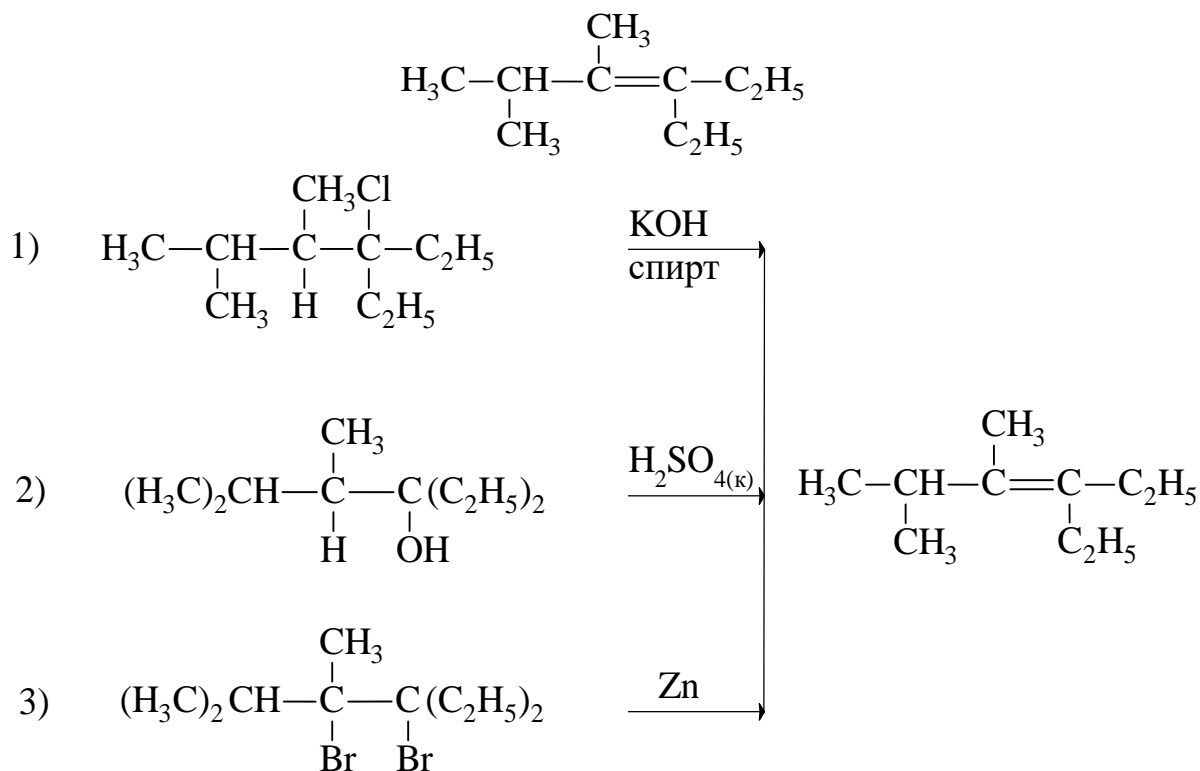
$$v(\text{X}) = \frac{0,0023}{46} = 0,00005;$$

$$v(\text{CO}_2) : v(\text{H}_2\text{O}) : v(\text{X}) = 0,00005 : 0,0001 : 0,0001 = 1 : 2 : 2;$$

формула: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

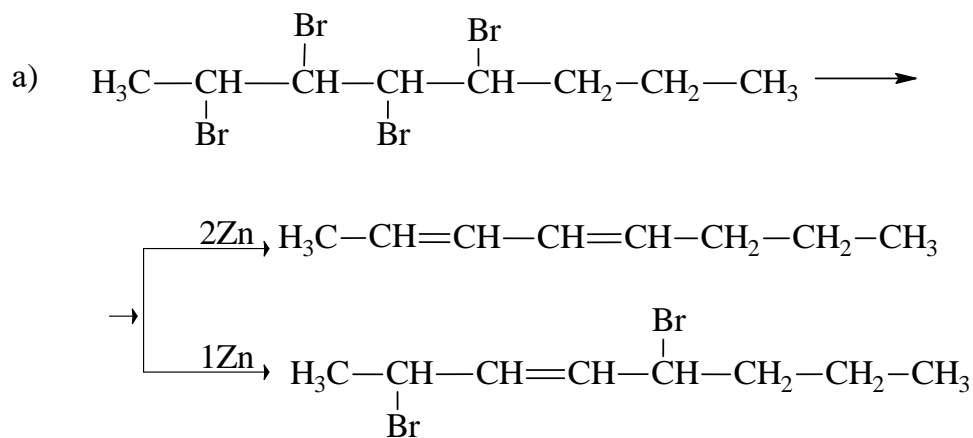
3.2. АЛКЕНИ ТА АЛКАДІЄНИ

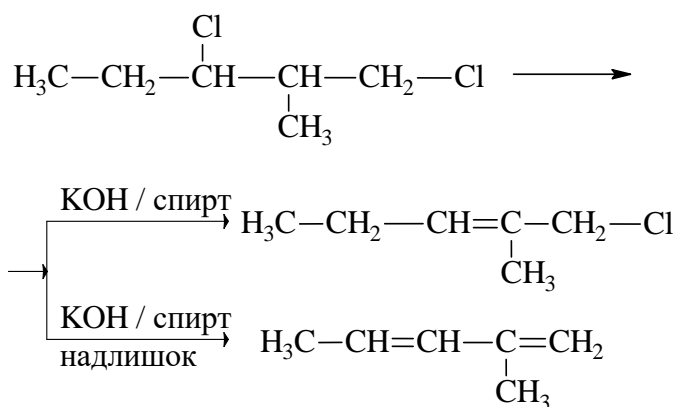
1. Отримайте трьома способами сполуку. Чи можливі для неї геометричні ізомери? Якщо так, то напишіть їх.



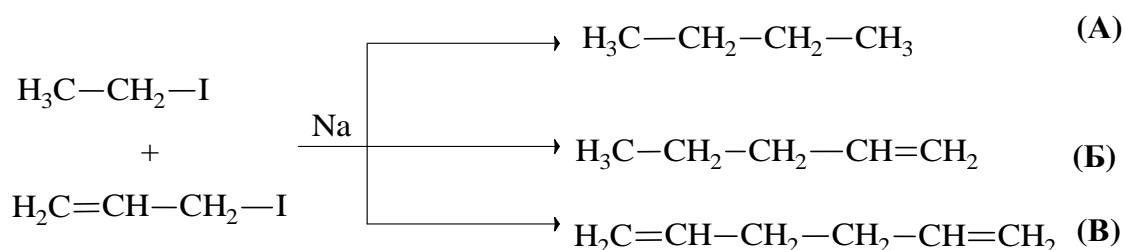
Геометричні ізомери неможливі, оскільки один із ненасичених карбонів має два однакові замісники.

2. Отримайте вуглеводні етиленового та дієнового рядів з а) 2,3,4,5-тетрабромоктану; б) 3,5-дихлор-4-метилгептану.



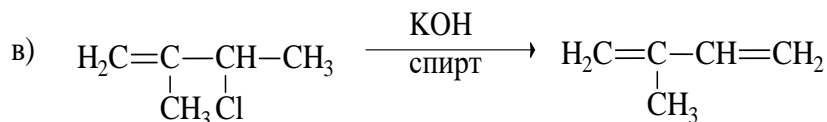
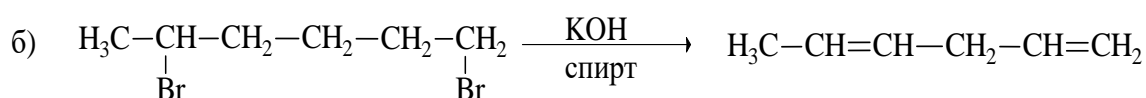
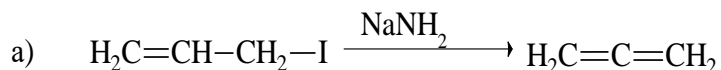


3. Напишіть продукти реакції Вюрца між йодетаном та 3-йодпропен-1. Який продукт утворюється найшвидше? Якого продукту буде найбільше?

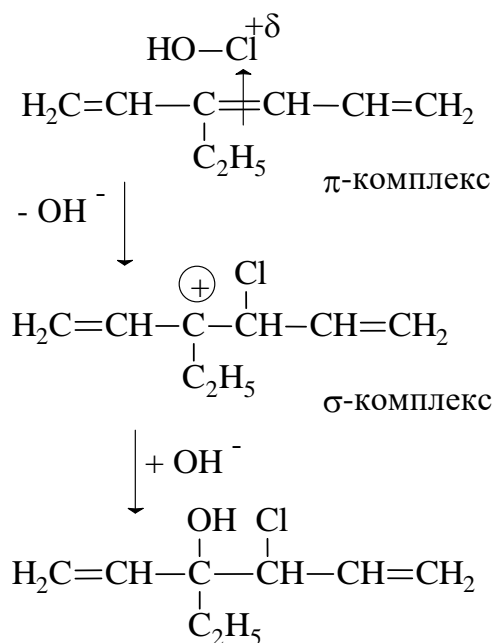
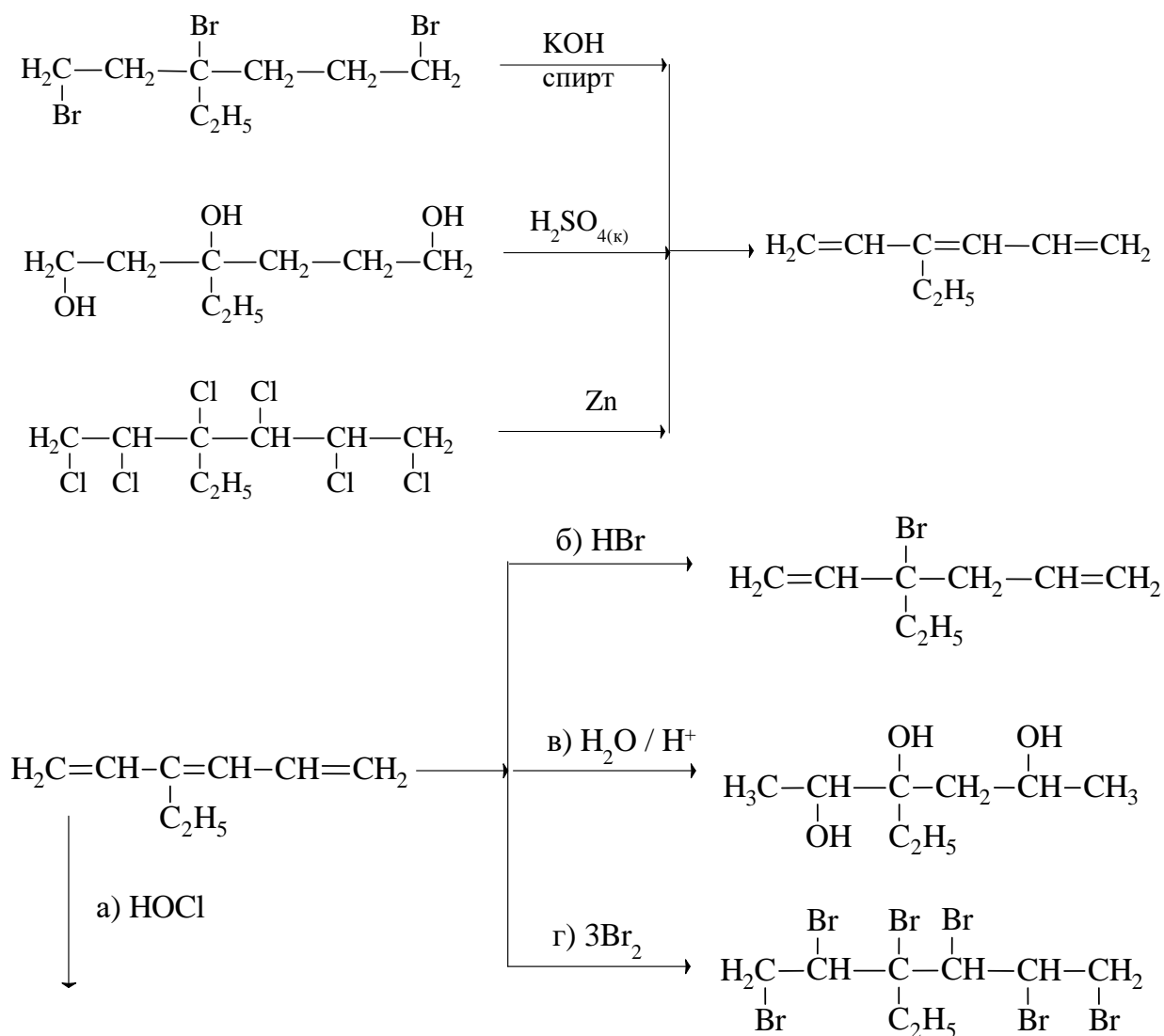


Швидше утворюється продукт **B**, найбільше буде продуктів **A** і **B**.

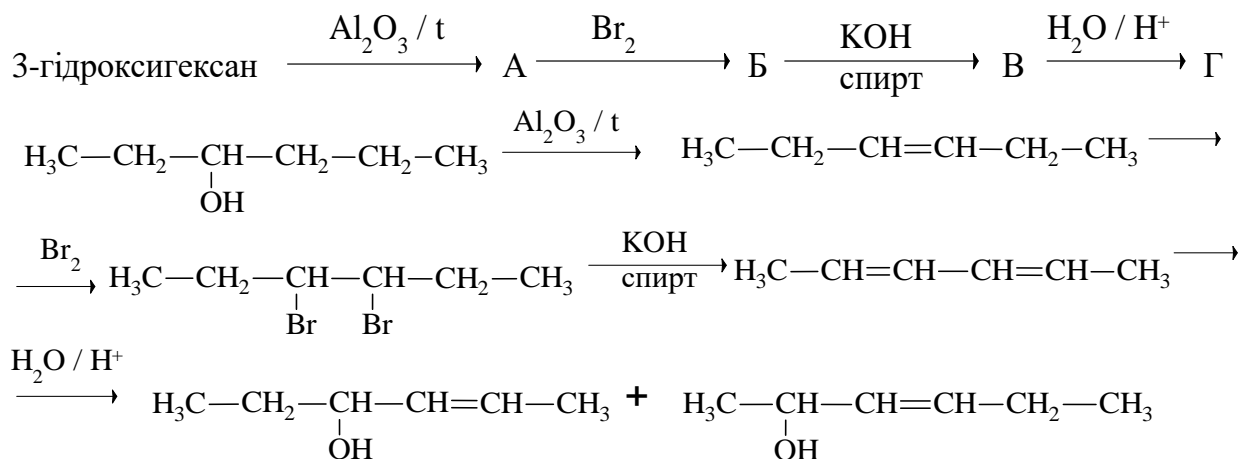
4. Напишіть продукти дегідрогалогенування: а) 3-йодпропен-1; б) 2,6-дибромгексану; в) 3-хлор-2-метилбутену-1.



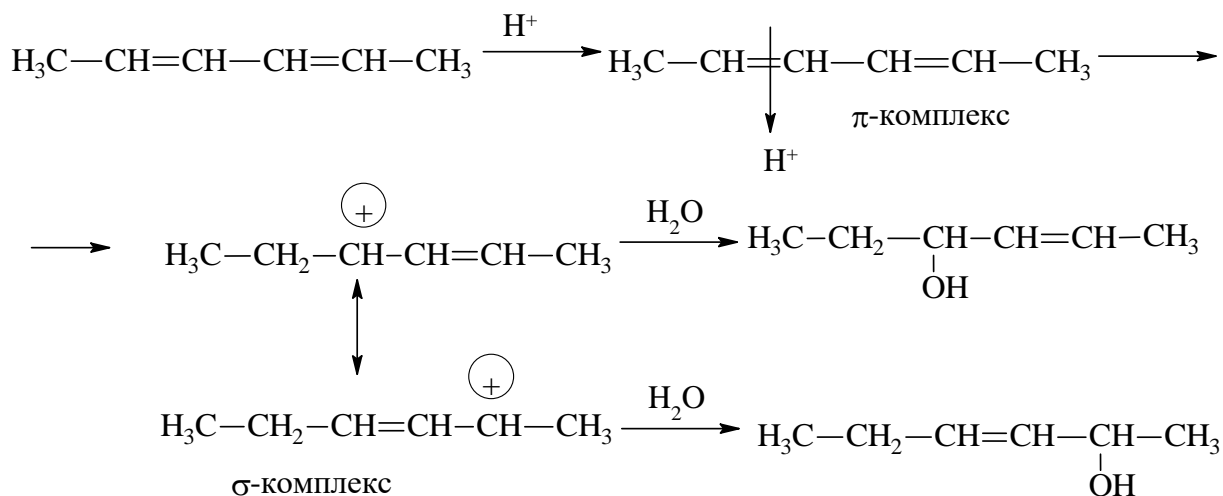
5. Здобудьте трьома методами 3-етилгексатрієн-1,3,5 та напишіть його реакції з: а) HOCl (механізм); б) HBr ; в) $3\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$; г) 3Br_2 .



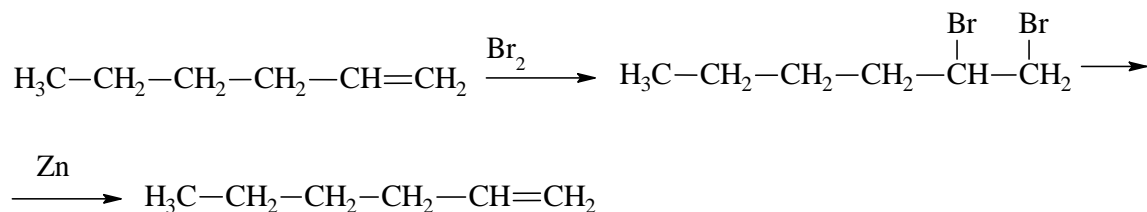
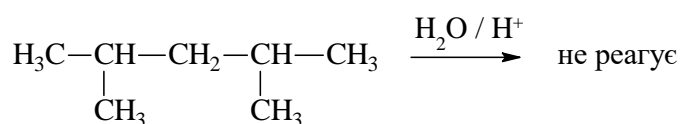
6. Напишіть формули проміжних та кінцевих продуктів. Наведіть механізм реакції В → Г.



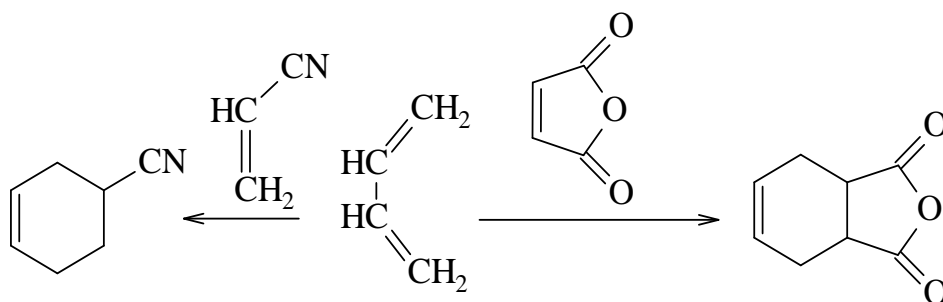
Механізм АЕ:



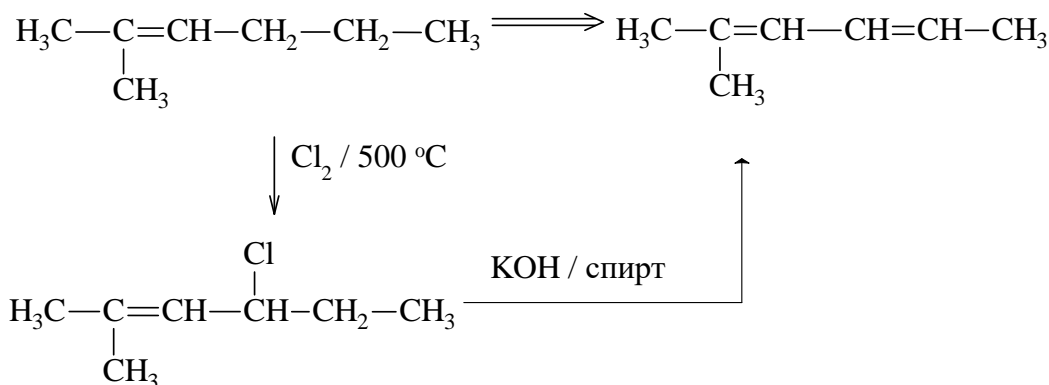
7. Як хімічними методами відділити 2,4-диметилпентан від домішок гексену-2? Наведіть реакції.



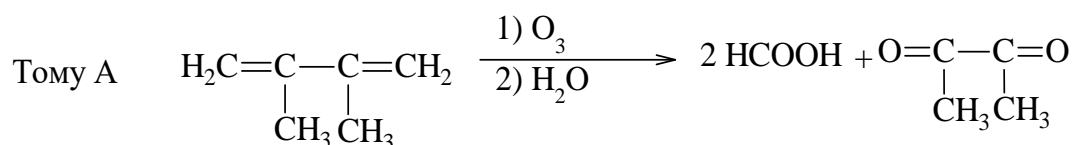
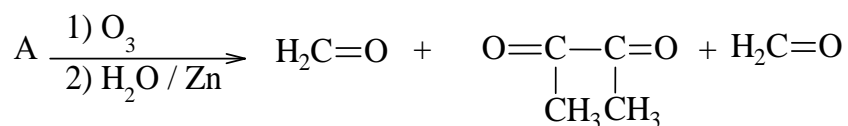
8. Напишіть реакції бутадієну-1,3 з малеїновим ангідридом та $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$.



9.3 2-метилгексену-2 отримайте 2-метилгексадієн-2,4.



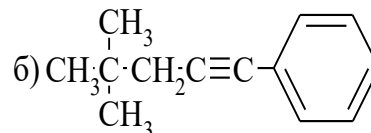
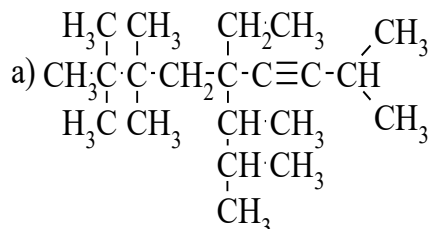
10. Під час озонолізу сполуки А отримали формальдегід та діацетил (бутадієн-2,3). Встановіть формулу вихідної сполуки та напишіть окислювальний та відновлювальний озоноліз для А. Назвіть А за номенклатурою ІЮПАК.



А – це 2,3-диметилбутадієн-1,3.

3.3. АЛКІНИ

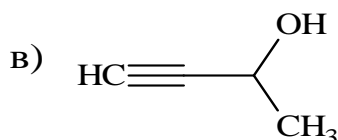
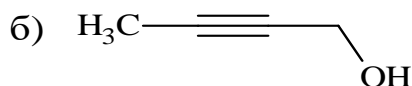
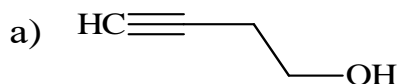
1. Подані сполуки назвіть за раціональною (якщо можливо), женеvською та ІЮПАК номенклатурами:



а) ІЮПАК: 5-етил-2,7,7,8,8-пентаметил-5-(5¹,5²-диметилпропіл)-нонін-3. Женеvська: 5-етил-2,2,3,3,8-пентаметил-5-(5¹,5²-диметопропіл)-нонін-3. Раціональна: —.

б) ІЮПАК: 1-феніл-4,4-диметилгексин-1. Женеvська: 5-феніл-2,2-диметилгексин-4. Раціональна: неоамілфенілацетилен.

2. Напишіть структурні формули похідних алкінів складу $\text{C}_4\text{H}_5\text{OH}$. Назвіть їх за номенклатурами ІЮПАК, женеvською та раціональною. Вкажіть, які ізомери мають вторинні, третинні атоми вуглецю.



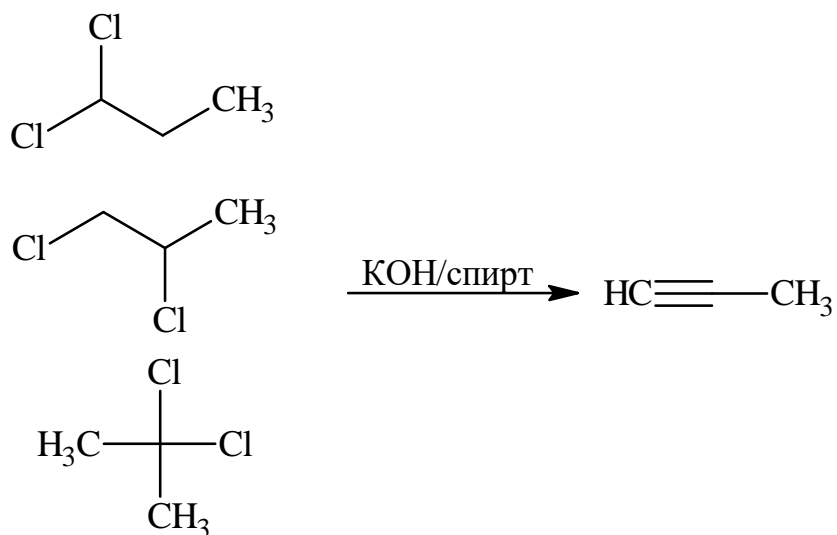
а) ІЮПАК: бутин-3-ол-1. Женеvська: бутин-3-ол-1. Раціональна: пропаргілкарбінол.

б) ІЮПАК: бутин-2-ол-1. Женеvська: бутин-2-ол-1. Раціональна: метилоксиметилацетилен.

в) ІЮПАК: бутин-1-ол-3. Женеvська: бутин-3-ол-2. Раціональна: метилацетиленілкарбінол.

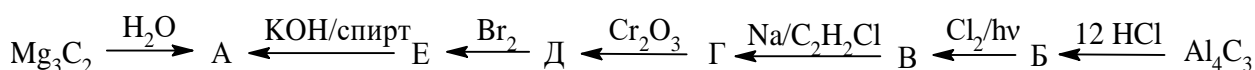
У структурах (а) та (б) наявні вторинні атоми вуглецю, у структурі (в) наявний третинний атом вуглецю.

3. Отримайте пропін-1 з дигалогенпохідних, які є ізомерами відносно один до одного. Назвіть вихідні речовини.



Назви вихідних речовин (зверху вниз): 1,1-дихлорпропан, 1,2-дихлорпропан, 2,2-дихлорпропан.

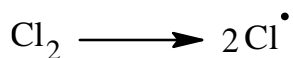
4. Здійсніть перетворення, назвіть продукти. Напишіть механізм реакції Б→В.



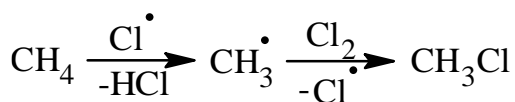
А	Б	В	Г	Д	Е
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	CH_4	CH_3Cl	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_3$

Механізм реакції:

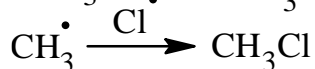
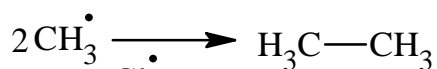
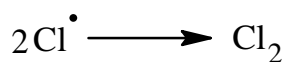
Ініціювання



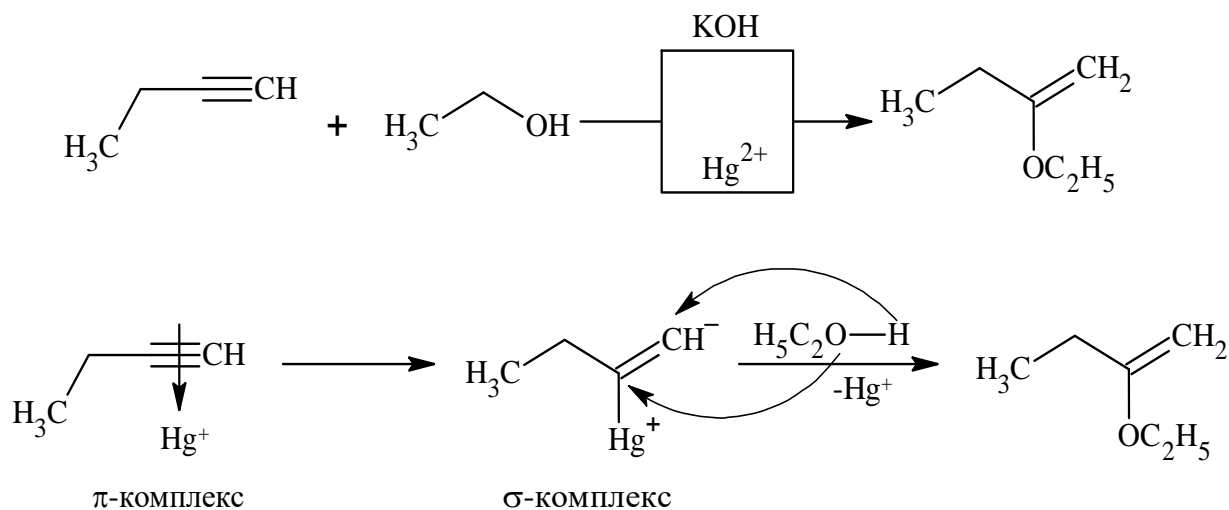
Ріст ланцюга



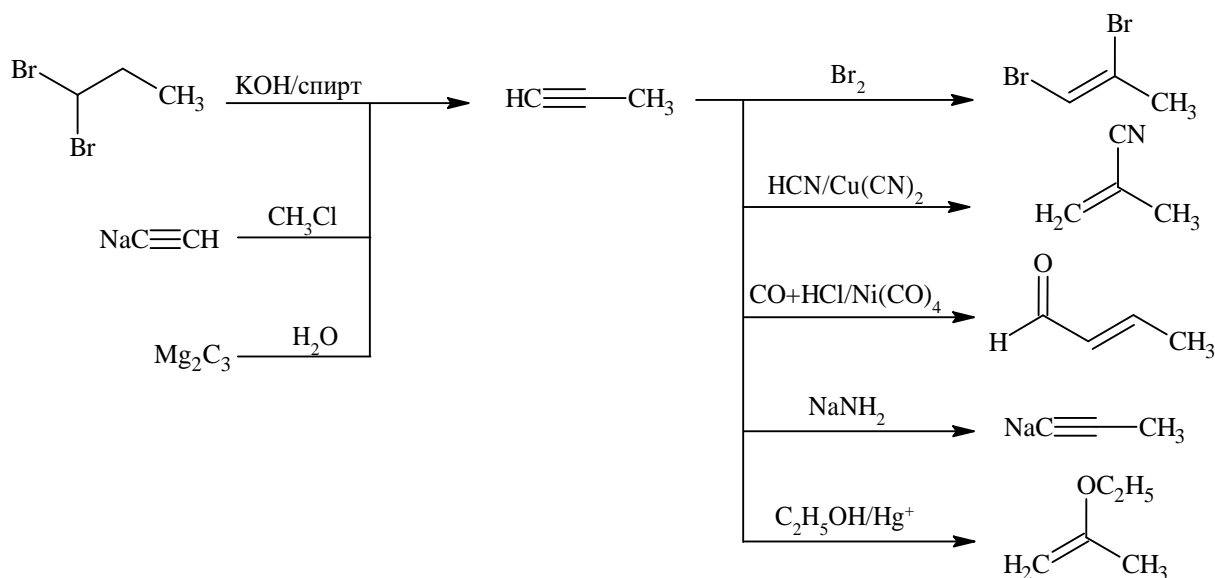
Обрив ланцюга



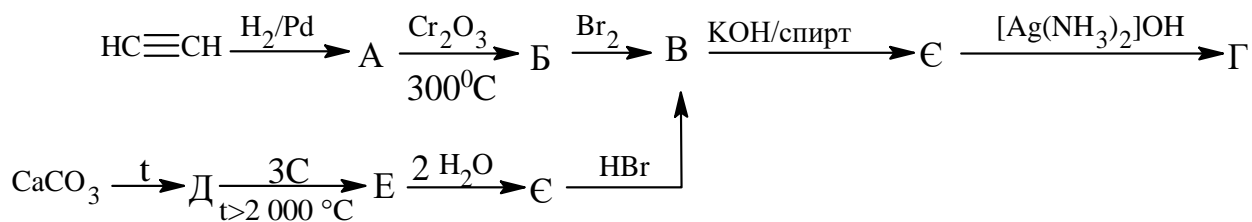
5. Напишіть реакції між етилацетиленом та етанолом у присутності: а) Hg^{2+} ; б) KOH . Наведіть механізм реакції (а).

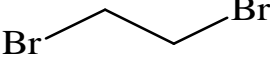


6. Отримайте трьома методами пропін та напишіть його реакції з: а) Br_2 ; б) $\text{HCN}/\text{Cu}_2(\text{CN})_2$; в) $\text{CO}+\text{HCl}/\text{Ni}(\text{CO})_4$; г) NaNH_2 ; д) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Hg}^{2+}$. За яких умов відбуваються ці реакції?

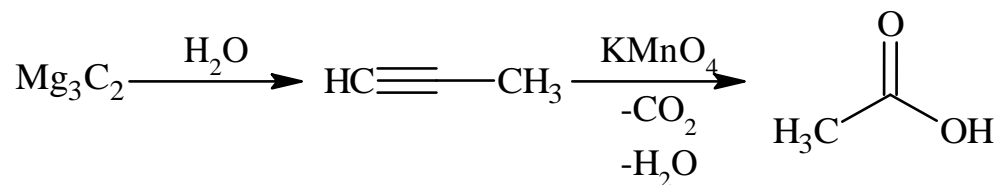


7. Здійсніть перетворення, напишіть структурні формули проміжних та кінцевих сполук, назвіть їх:

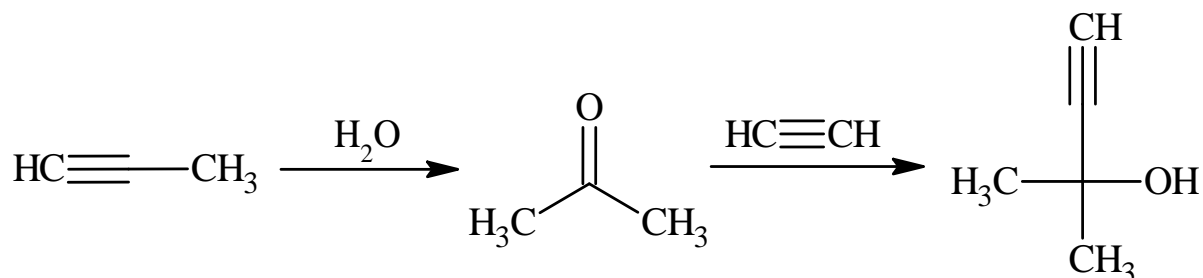


А	Б	В	Г	Д	Е	Є
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$		$\text{AgC}\equiv\text{CAg}$	CaO	CaC_2	$\text{HC}\equiv\text{CH}$

8. Наведіть схему отримання оцтової кислоти з карбіду магнію.



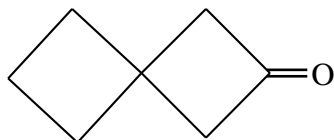
9. Напишіть структурну формулу речовини складу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, що під час гідратації дає кетон, під час дії на яку ацетилену утворюється речовина складу $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$. Наведіть вказані реакції.



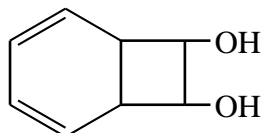
3.4. ЦИКЛОАЛКАНИ

1. Назвіть сполуки:

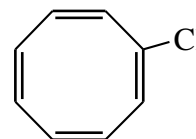
а)



б)



в)

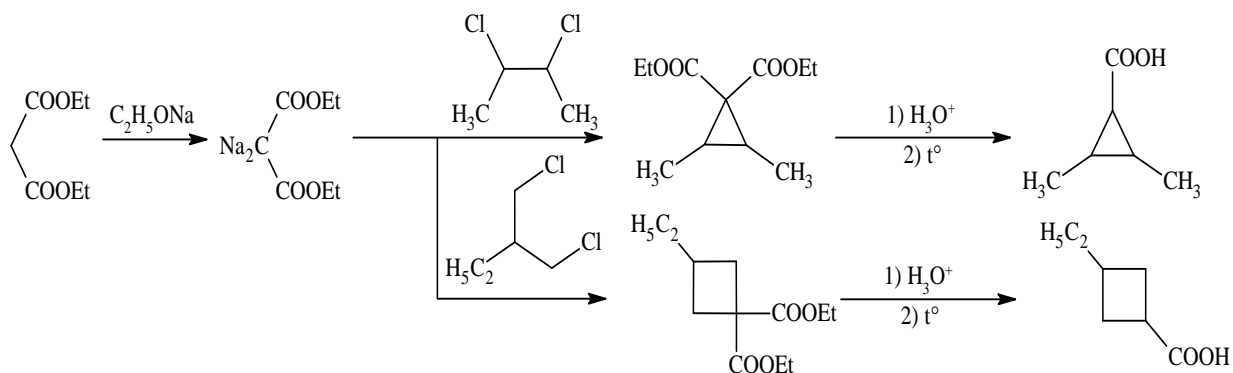


а) 2-оксоспіро[3,3]-гептан;

б) біцикло[4,2,0]-октадієн-2,4-діол-7,8;

в) хлорциклооктатетраєн-1,3,5,7.

2. За допомогою малонного ефіру отримайте: а) 2,3-диметилциклопропанкарбонову кислоту; б) 3-етилциклобутанкарбонову кислоту.

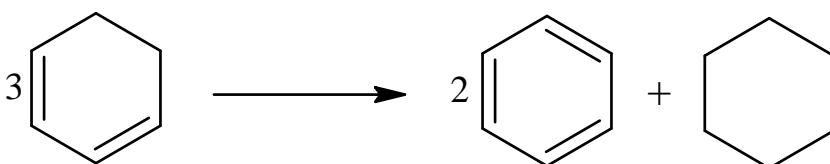
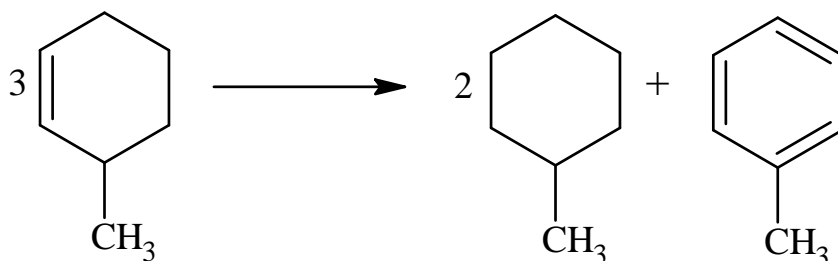


3. Напишіть рівняння диспропорціонування за М. Д. Зелінським:

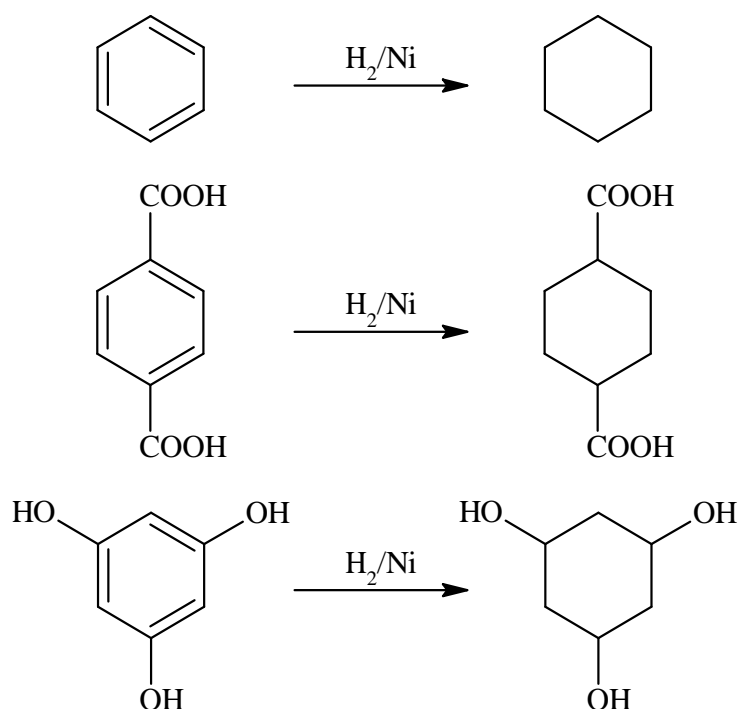
а) 3-метилциклогексен-1; б) циклогексадієн-1,3. Вкажіть умови реакцій.

Назвіть продукти.

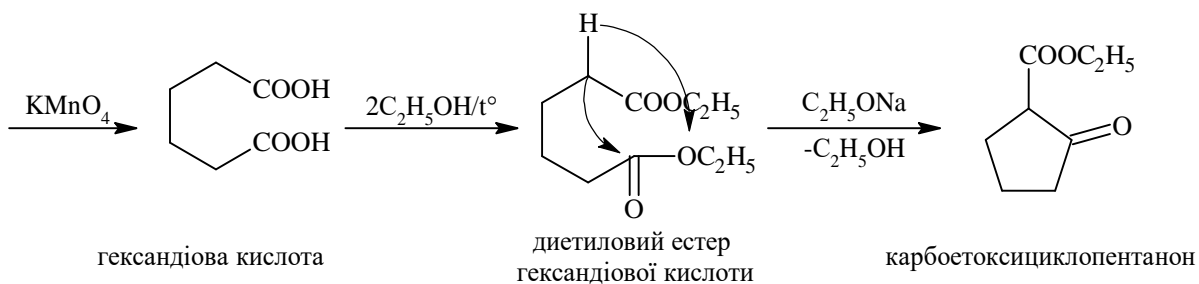
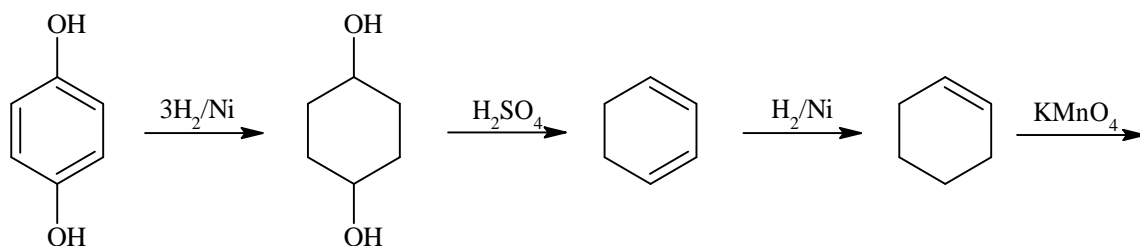
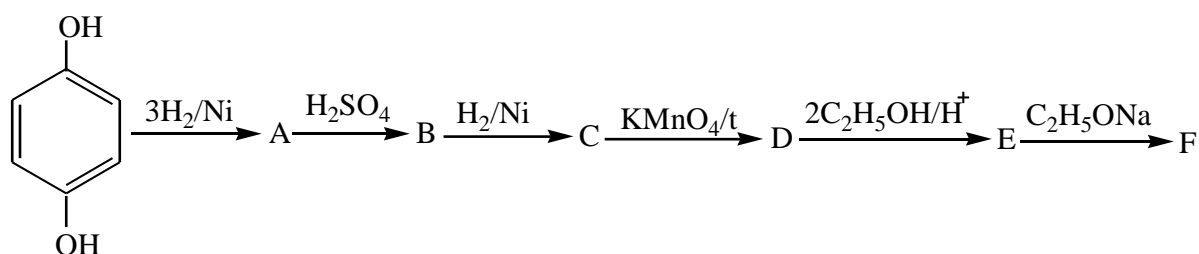
Умови реакції: Pd / Pt, 300Ф °С. Назви продуктів: метилциклогексан і толуол та бензол і циклогексан.



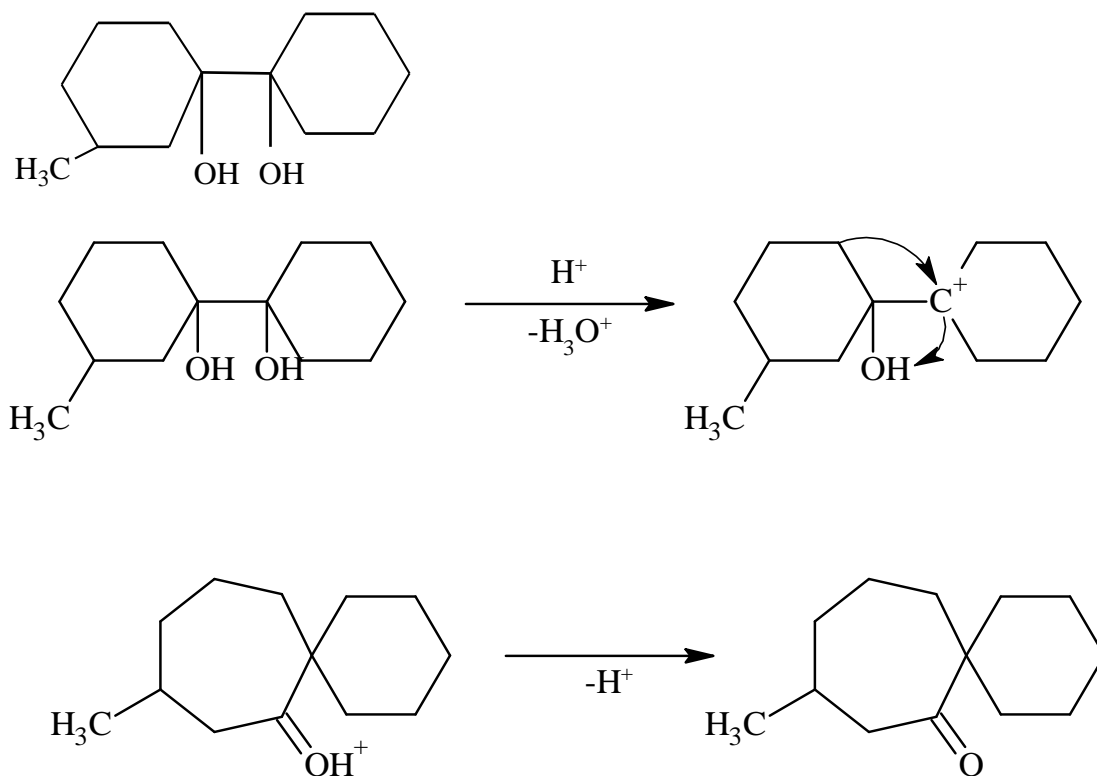
4. Гідруванням яких ароматичних сполук можна отримати: а) циклогексан; б) циклогексан-1,4-дикарбонову кислоту; в) циклогексан-1,3,5-тріол? Напишіть реакції, вказавши умови їх проведення.



5. Напишіть продукти в наведеній схемі, назвіть їх.

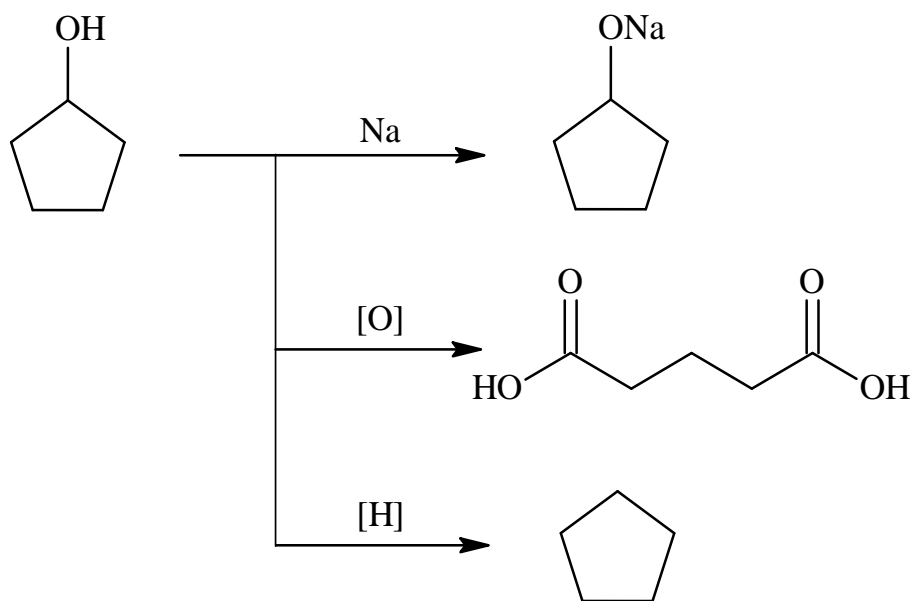


6. Наведіть механізм пінаколінового перегрупування для:

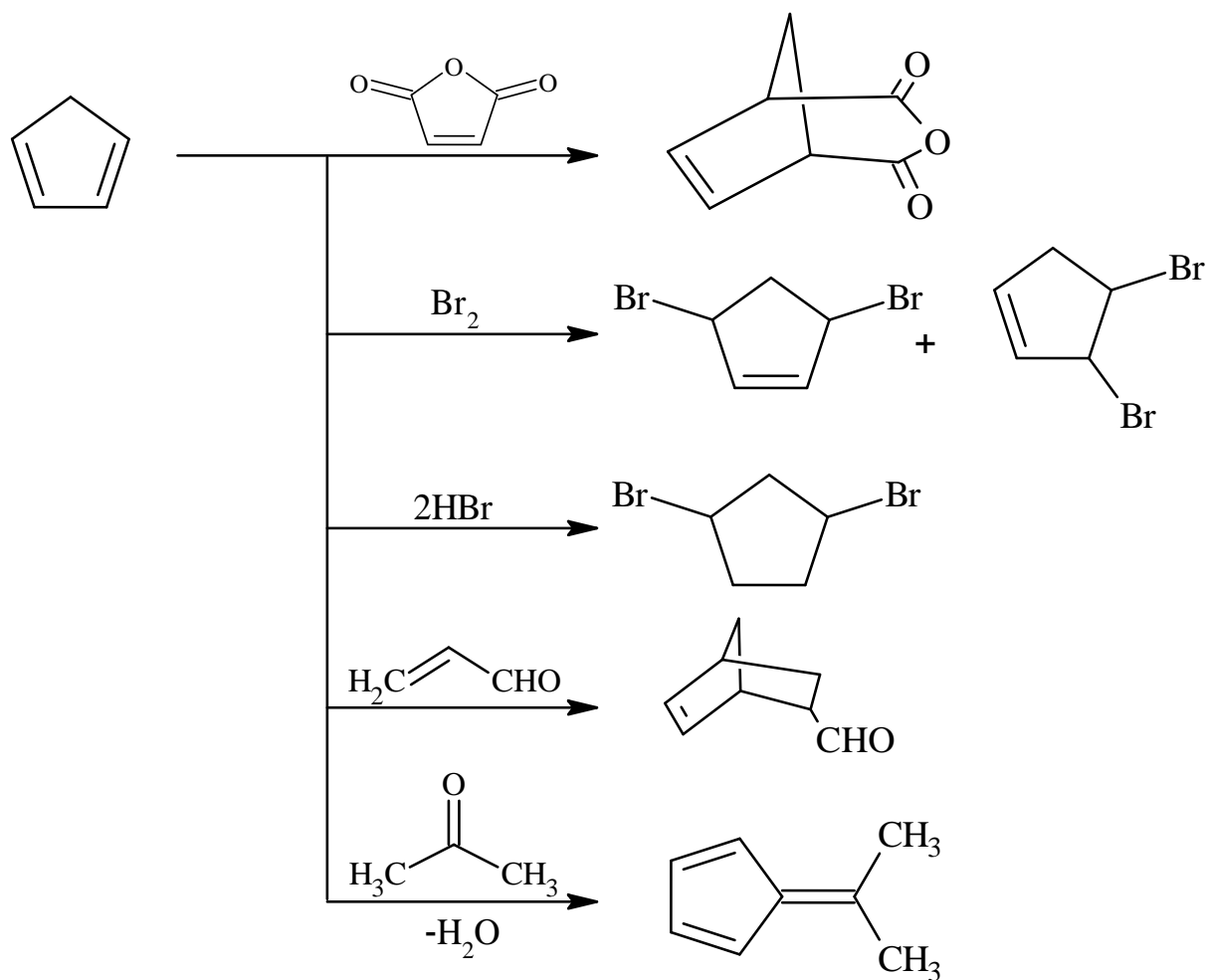


7. Сполука $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (1) взаємодіє з металічним натрієм, під час окислення утворює глутарову кислоту, а під час відновлення – C_5H_{10} (2). Напишіть вказані реакції, вкажіть умови їх проведення, назвіть сполуки.

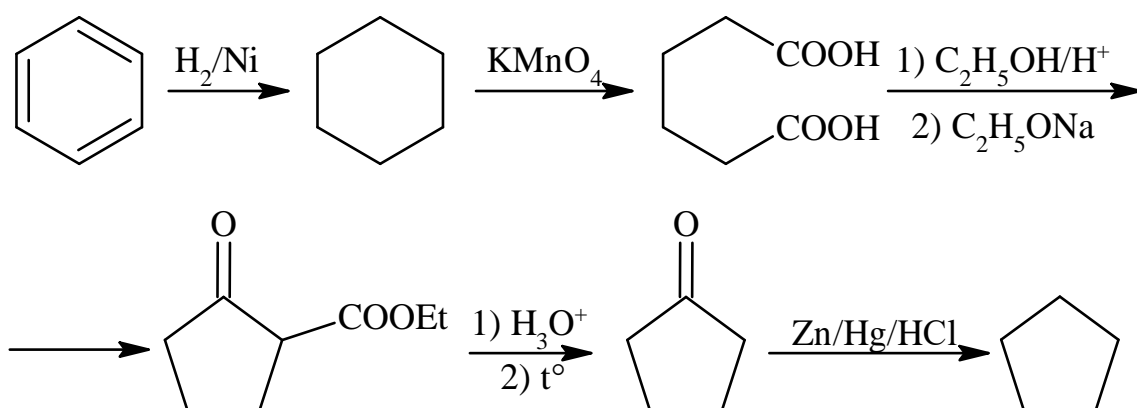
Назви сполук: циклопенталат натрію, пентандіова кислота, циклопентан.



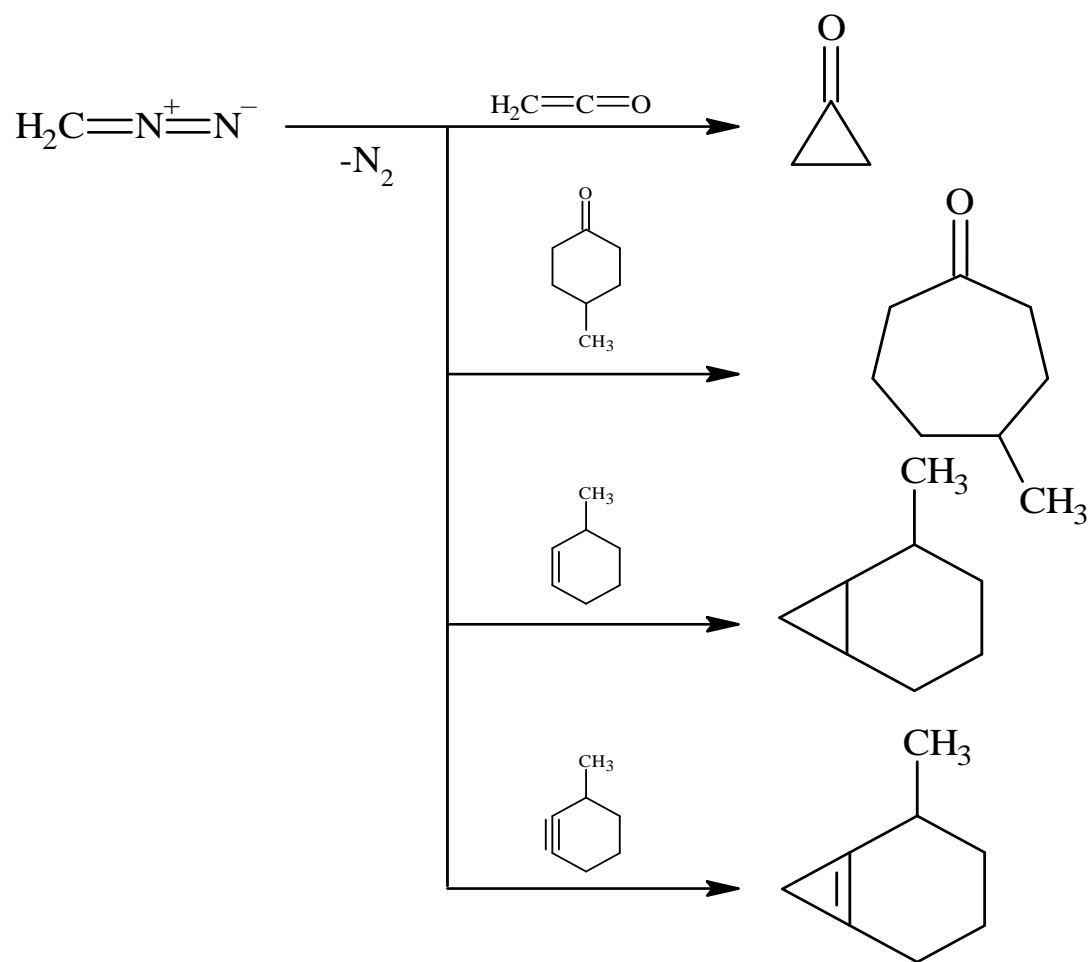
8. Наведіть рівняння реакції циклопентадієну-1,3 з: а) малеїновим ангідридом; б) Бромом (1 моль); в) бромоводнем (2 моль); г) акролеїном; д) ацетоном. Вкажіть умови реакцій.



9. Запропонуйте схему перетворення бензолу на циклопентан.

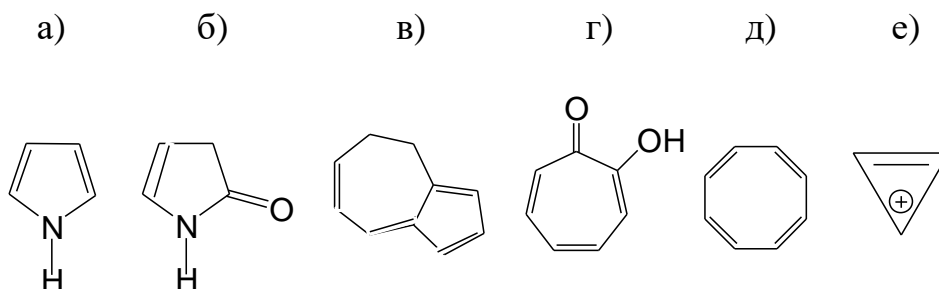


10. Які сполуки утворюються під час дії діазометану на: а) кетен; б) 4-метилциклогексанон; в) 3-метилгексен-1; г) 3-метилгексин-1? Напишіть реакції.



3.5. АРЕНИ

1. Які з наведених речовин є ароматичними? Вкажіть бензоїдні сполуки.



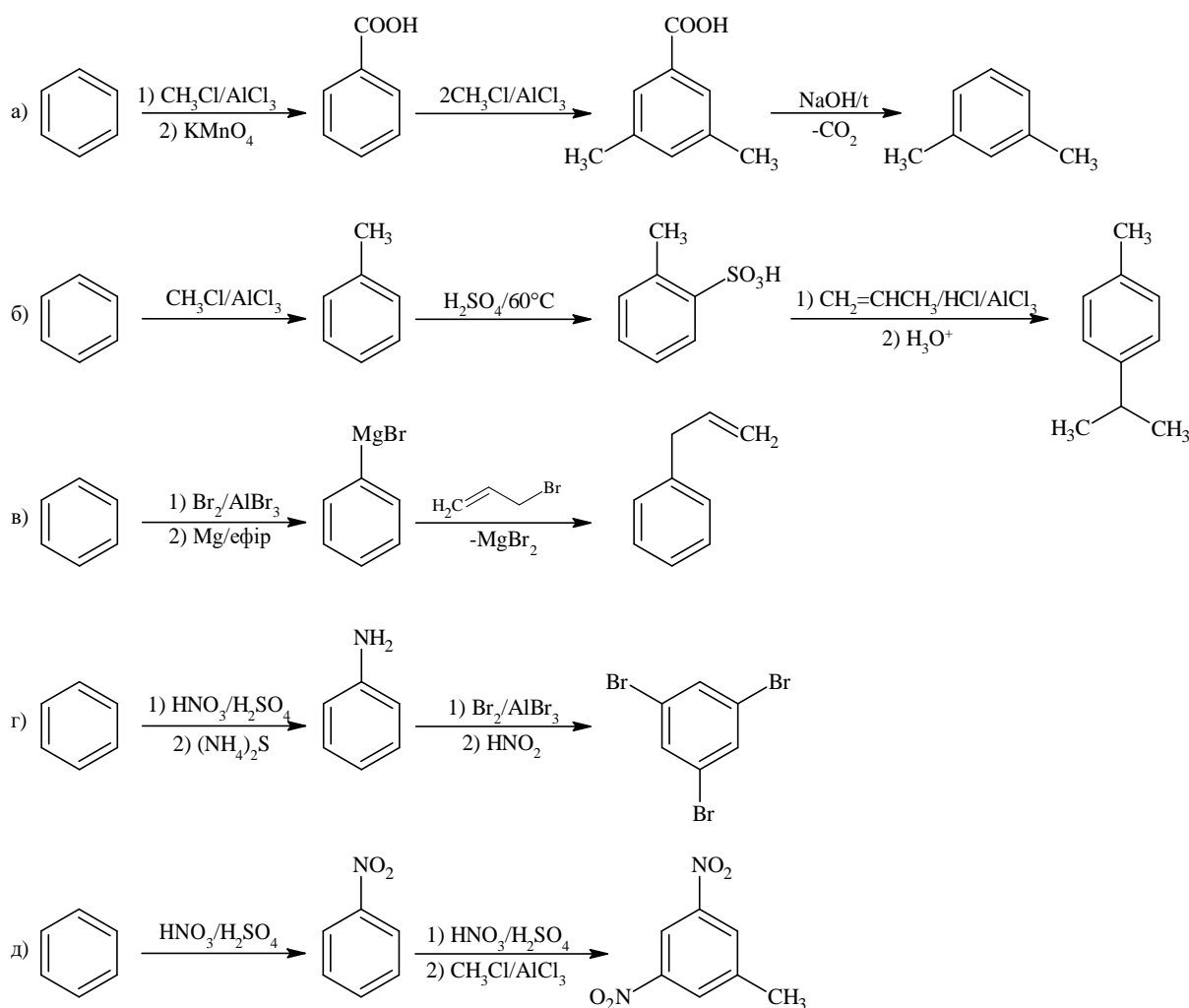
Для розуміння, яка сполука є ароматичною, використовують правила ароматичності:

- 1) сполука має бути циклічною;
- 2) сполука повинна мати кон'юговані зв'язки;
- 3) кількість π -електронів у циклі (N) повинна відповідати правилу Хюккеля $4n + 2 = N$, де $n = 0, 1, 2$ та інші цілі числа – ароматична, $4n$ – антиароматична. Враховується, що кожен подвійний зв'язок має 2 π -електрони, атоми з неподіленою парою електронів мають 2 π -електрони.

Тому сполуки:

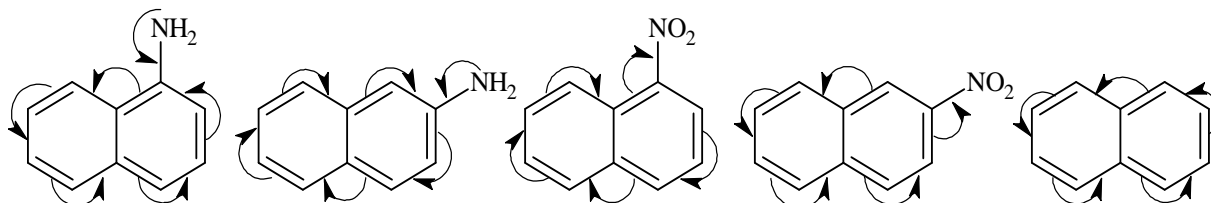
- а) циклічна, кон'югована, кількість π -електронів $4n + 2 = 6$, $n = 1$, отже – ароматична;
- б) циклічна, некон'югована, отже, – неароматична;
- в) циклічна, некон'югована, отже, – неароматична;
- г) циклічна, кон'югована, кількість π -електронів $4n + 2 = 10$, $n = 2$, отже, – ароматична;
- д) циклічна, кон'югована, кількість π -електронів $4n + 2 = 8$, $n = 1,5$, отже, – ароматична;
- е) циклічна, кон'югована, кількість π -електронів $4n + 2 = 2$, $n = 0$, отже, – ароматична.

2. Синтезуйте з бензолу: а) м-ксилол; б) п-метилізопропілбензол; в) алілбензол; г) 1,3,5-трибромбензол; д) 3,5-динітротолуол. Які з цих сполук мають узгоджений, а які – неузгоджений вплив замісників?



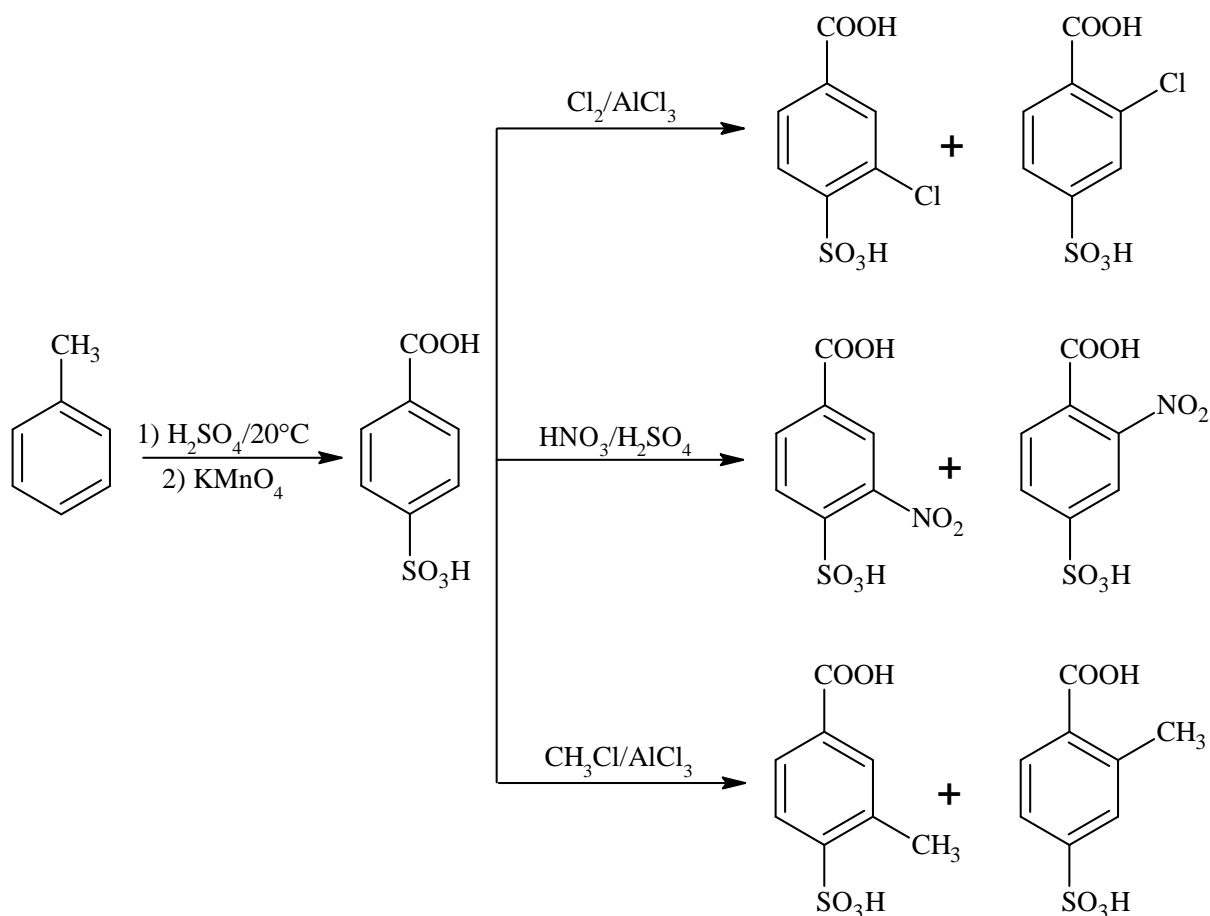
Сполуки (а) та (г) мають узгоджений вплив замісників, (б) і (д) – неузгоджений.

3. Порівняйте реакційну здатність під час нітрування α -амінонафталіну, β -амінонафталіну, α -нітронафталіну, β -нітронафталіну та нафталіну. Напишіть реакції.

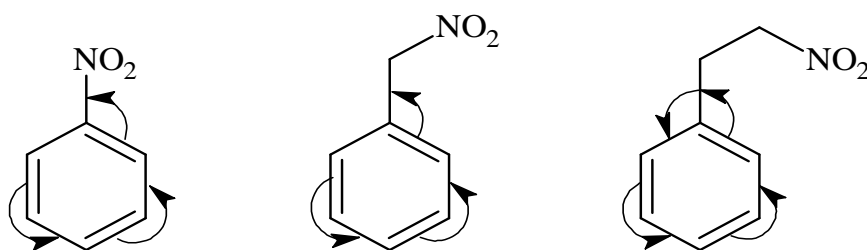


Аміногрупа підвищує електронну густину у конденсованих циклах нафталіну, а нітрогрупа, навпаки, – зменшує, водночас нітрування для нафталінів з α -замісниками відбувається швидше, ніж для нафталінів з β -замісниками, тому здатність сполук до нітрування, яке є електрофільним заміщенням, буде зменшуватися у порядку: 1 > 2 > 5 > 4 > 3.

4. Отримайте з толуолу п-сульфобензойну кислоту та напишіть для неї реакції з: а) $\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$; б) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; в) $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3$.

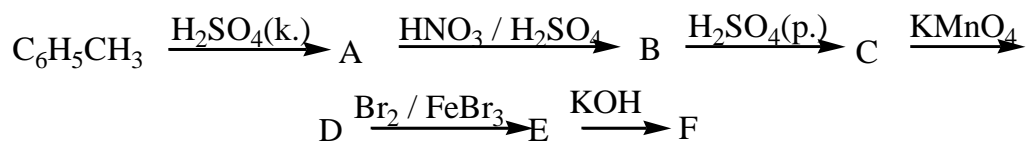


5. Поясніть, чому під час нітрування нітробензолу, фенілнітрометану та 1-нітро-2-фенілетану виходи м-ізомеру становлять 93, 67 та 4 % відповідно?



Вплив нітрогрупи зі збільшенням метиленових груп у замісниках зменшується, збільшується вплив метиленових груп, що призводить до зменшення здатності похідних бензолу до реакції нітрування у мета-положення.

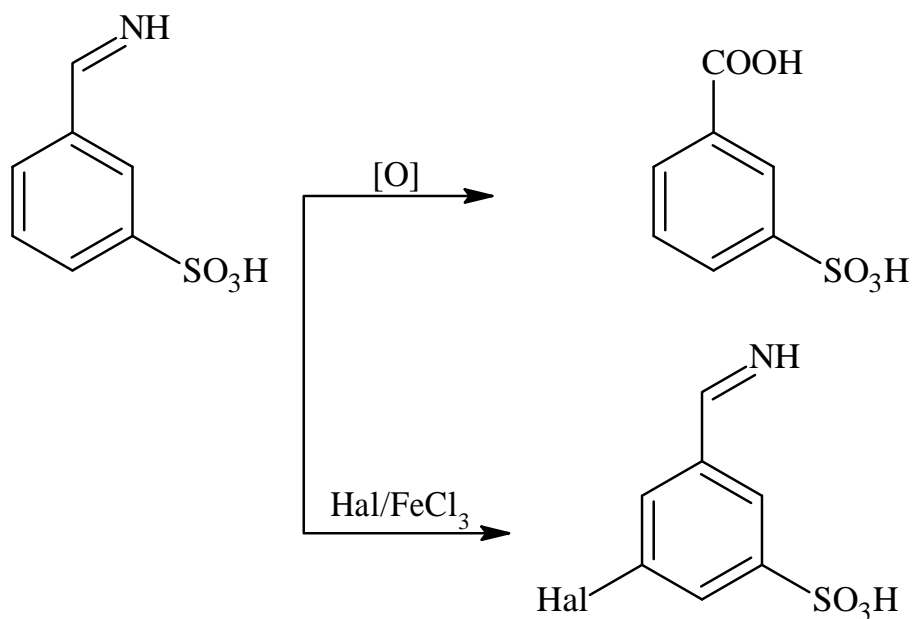
6. Здійсніть перетворення за схемою. Назвіть А–F та напишіть механізм $\text{A} \rightarrow \text{B}$.



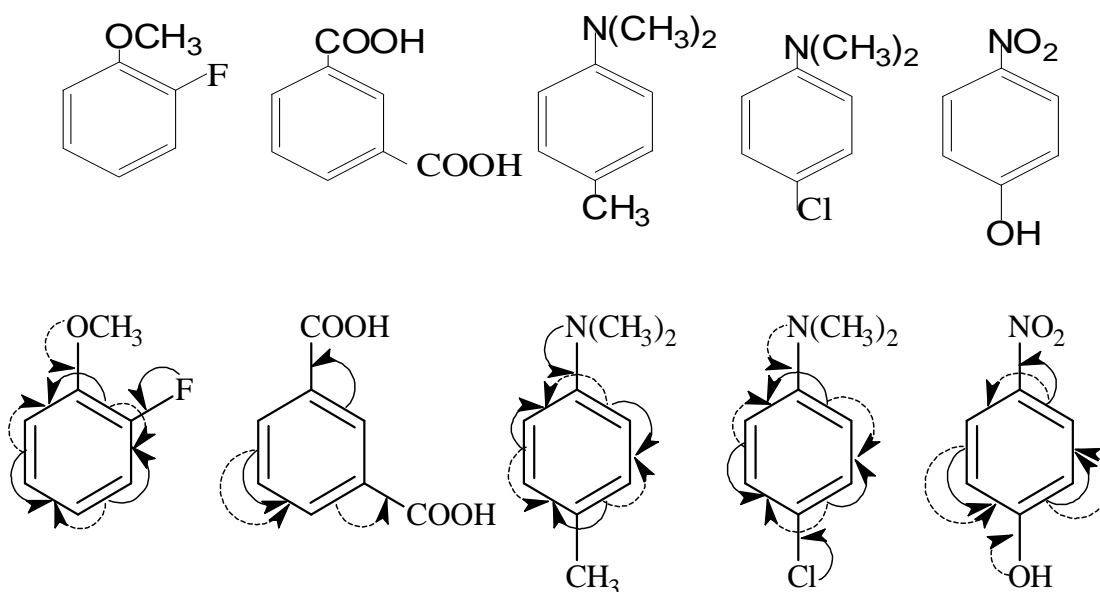
A	B	C
D	E	F

E – декілька ізомерів: Бром у положеннях 5, 3, 4, 6. Для наведеного **E** зображено продукт – **F**.

7. Встановіть структурну формулу сполуки $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{N}$, яка під час окислення утворює сульфобензойну кислоту, а під час галогенування (у присутності FeCl_3) – тільки одне галогенпохідне. Напишіть всі вказані реакції.

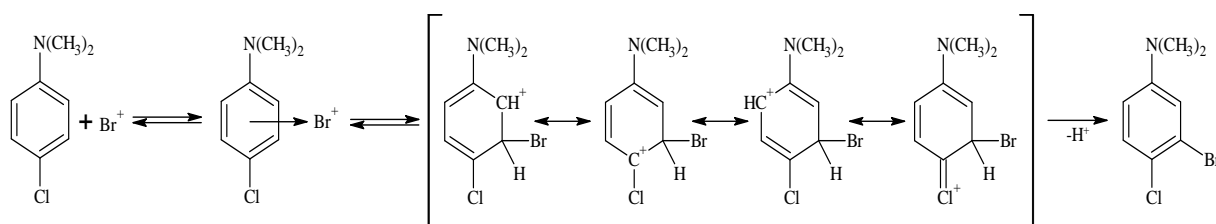


8. Визначте положення, у яке переважно відбувається бромовання сполук:

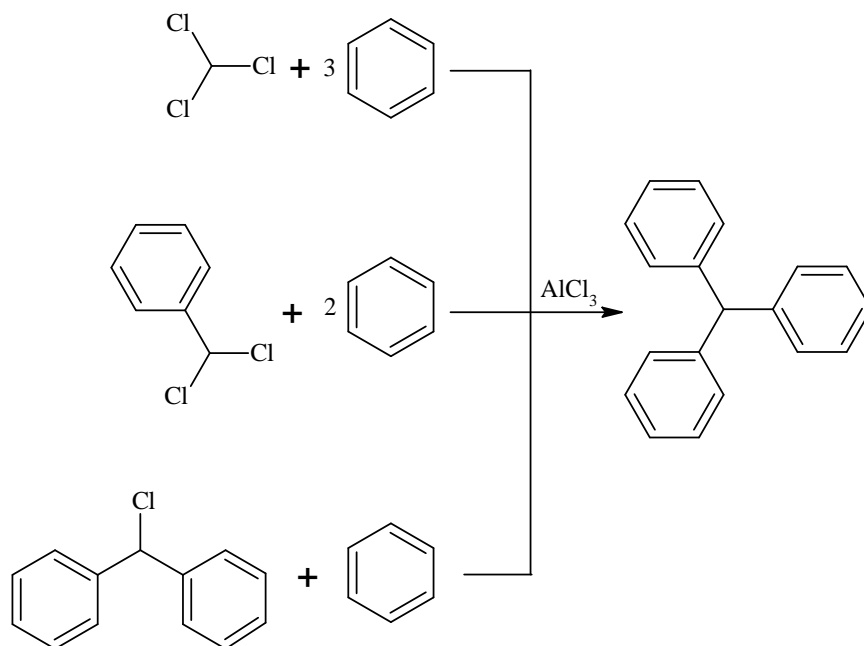


З'ясуйте, де узгоджена, а де неузгоджена орієнтація. Для 4-хлор-N,N-диметиланіліну напишіть механізм реакції бромовання, вказуючи усі резонансні структури σ -комплексу.

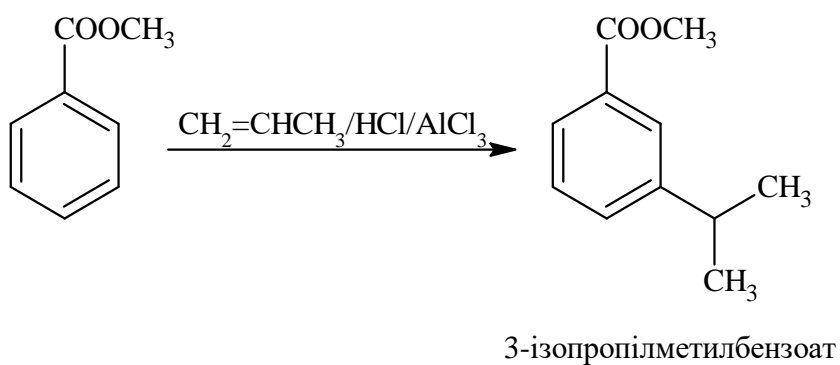
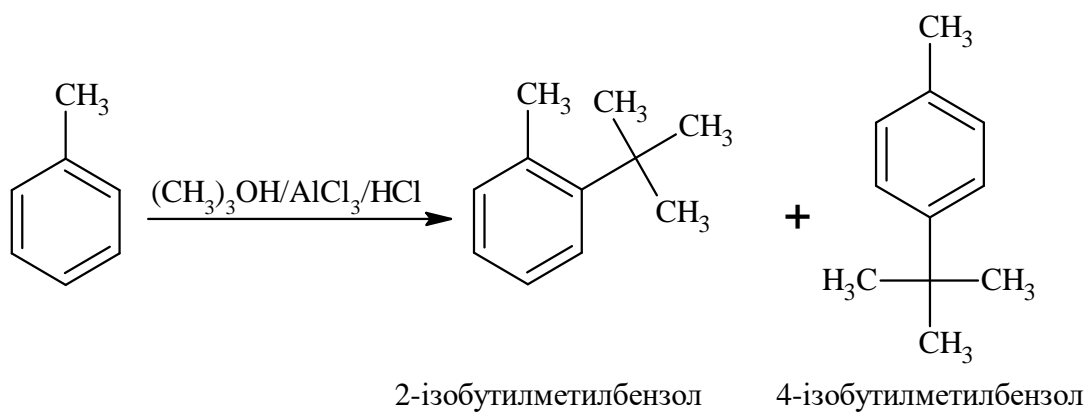
У сполуках 2 та 5 узгоджена орієнтація, у інших – неузгоджена.



9. Запропонуйте 3 способи добування трифенілметану.



10. Напишіть реакції алкілювання толуолу 2-гідрокси-2-метилпропаном та метилового ефіру бензойної кислоти пропенем. Вкажіть умови проведення реакцій. Назвіть усі можливі продукти.



СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Григоренко О. О., Шабликіна О. В. Сучасні методи органічного синтезу. Київ: Наш формат, 2022. 568 с.
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. Органічна хімія. Львів: Центр Європи, 2009, 868 с.
3. Anslyn E. V., Dougherty D. A. Modern Physical Organic Chemistry. Berkeley, USA: University Science Books, 2006. 1136 p.
4. Carry F. A., Sundberg R. H. Advanced Organic Chemistry: Structure and Mechanisms. New York–London, Premium Press. Part A. 2007. 520 p.
5. Carry F. A., Sundberg R. H. Advanced Organic Chemistry: Reactions and Synthesis. New York–London, Premium Press. Part B. 1990. 520 p.
6. Smit W. A., Bochkov A. F., Caple R. Organic Synthesis. The Science behind the Art. London: The Royal society of chemistry, 1998, 470 p.
7. Gorzynski S. J. Organic Chemistry. 6th edition. New York, USA: McGraw Hill, 2019. 1392 p.
8. Sykes P. A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry. London: Longman, 1996, 417 p.
9. Общая органическая химия / под ред.: Д. Бартсона, У. Д. Оллиса. Москва: Химия, 1981. Т. 1. 735 с.; 1982. Т. 2. 855 с.; Т. 3. 735 с.; 1983. Т. 4. 720 с.; Т. 5. 718 с.; 1984. Т. 6. 544 с.; Т. 7. 471 с.; 1985. Т. 8. 751 с.; Т. 9. 798 с.; 1986. Т. 10. 704 с.; Т. 11. 735 с.; 1988. Т. 12. 912 с.
10. Практикум з органічної хімії. Реакційна здатність органічних сполук / О. М. Швед, С. Л. Богза, Є. А. Бахалова, Н. С. Ситник. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2021. 144 с.
11. Механізми органічних реакцій: навчальний посібник / уклад. О. М. Швед, М. А. Сінельникова, Ю. М. Беспалько. Вінниця: ДонНУ, 2016. 60 с.
12. Швед О. М., Беспалько Ю. М., Сінельникова М. А. Теорія електронних зміщень в органічних молекулах. Вінниця: ДонНУ, 2015. 56 с.
13. Швед О. М., Ситник Н. С., Бахалова Є. А. Номенклатура органічних сполук. Вінниця: ДонНУ, 2019. 68 с.

Навчальне видання

Швед Олена Миколаївна
Ютілова Ксенія Сергіївна
Лісова Лілія Сергіївна
Бахалова Євгенія Анатоліївна

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ.

Частина 1. ВУГЛЕВОДНІ

Навчальний посібник

Редактор О. А. Солдатова
Технічний редактор Т. О. Важеніна-Гопрак

Підписано до друку 03.06.2024
Формат 60×84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 11,39.
Тираж 300. Зам. 111.

Донецький національний університет імені Василя Стуса
21021, м. Вінниця, 600-річчя, 21
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 5945 від 15.01.2018