

Волинський національний університет імені Лесі Українки
Факультет хімії та екології
Кафедра органічної та фармацевтичної хімії

Е. М. Кадикало, Н. Ю. Сливка

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ
ЗАВДАННЯ ДЛЯ ПІДГОТОВКИ
ДО СЕМІНАРІВ
ТА КОНТРОЛЬНИХ ОПИТУВАНЬ

методичні рекомендації до самостійної роботи

ЧАСТИНА I

Луцьк – 2024

УДК 547(076.5)

К 13

Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Волинського національного університету імені Лесі Українки
(Протокол № 1 від 25 вересня 2024 р.)

Рецензенти:

Піскач Л. В. – кандидат хімічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Шемет В. Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри харчових технологій та хімії Луцького національного технічного університету.

Кадикало Е. М., Сливка Н. Ю.

К 13 Органічна хімія. Завдання для підготовки до семінарів та контрольних опитувань: методичні рекомендації до самостійної роботи. Частина I. Луцьк: ФОП Гетьманчук В.Г., 2024. – 76 с.

Дані методичні рекомендації призначені для самостійної підготовки до семінарів і контрольних робіт, що виконуються на лабораторних заняттях з органічної хімії, студентів спеціальностей Хімія, Середня освіта (Хімія). Структура вказівок базується на програмі навчальної дисципліни «Органічна хімія».

Контрольні завдання запропоновані до 9 тем дисципліни «Органічна хімія», які викладаються у 5-му семестрі. У них розглянуто завдання з номенклатури хімічних сполук, розв'язування схем хімічних перетворень органічних речовин і розрахункових задач. До кожної з наведених тем подано приклади для виконання даних завдань.

Рекомендовано студентам 3-го курсу студентів спеціальностей Хімія і Середня освіта (Хімія).

УДК 547(076.5)

© Кадикало Е. М., Сливка Н. Ю. 2024

ЗМІСТ

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА	4
РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ.	
АЦИКЛІЧНІ ТА КАРБОЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ....	6
Тема 1. Ізомерія та номенклатура органічних сполук.....	6
Тема 2. Насичені вуглеводні	12
Тема 3. Ненасичені вуглеводні	18
Тема 4. Аліциклічні вуглеводні	30
Тема 5. Арени. Реакції електрофільного заміщення.....	35
РОЗДІЛ 2. ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ.	
ОКСИ– ТА ОКСОСПОЛУКИ. ВУГЛЕВОДИ.....	42
Тема 6. Галогенопохідні вуглеводнів. Реакції нуклеофільного заміщення.....	42
Тема 7. Оксисполуки (спирти та феноли).....	51
Тема 8. Карбонільні сполуки (альдегіди і кетони)	61
Тема 9. Вуглеводи	69
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	76

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

Основна мета цих рекомендацій полягає в тому, щоб допомогти здобувачам освіти глибше засвоїти курс “Органічна хімія”, ознайомити студентів із практичним застосуванням теоретичного матеріалу на прикладах хімічних перетворень, вправ та задач.

З метою удосконалення організації самостійної роботи студентів з органічної хімії були розроблені завдання для самостійної роботи. При цьому ці завдання розглядалися як засіб організації самоосвітньої роботи студентів, яка є невід’ємною частиною процесу навчання у вузі.

Контрольні завдання розроблені до 9 тем дисципліни “Органічна хімія”, які викладаються у 5-му семестрі. Кожна тема представлена завданнями, які охоплюють всі основні питання теми на прикладі різних речовин чи реакцій. Контрольні завдання представлені задачами різного рівня складності. Більшість задач має комплексний характер, тобто їх розв’язок потребує теоретичних знань, знання номенклатури, складу, будови, властивостей, способів одержання, ідентифікації. Використання комплексних задач зумовлює поступове включення студентів в активну пізнавальну діяльність, поступове зростання її об’єму і складності, формування узагальнюючого способу розв’язування задач. Така різноманітність задач для самостійної роботи студентів дає можливість здійснити індивідуальний підхід до навчання, що сприяє підвищенню якості знань студентів.

Саме при розв’язуванні цих задач формується пізнавальний інтерес студентів до органічної хімії. На початку кожного розділу також наводяться приклади розв’язування завдань.

У посібнику назви органічних речовин представлені за різними номенклатурами (тривіальній, раціональній, IUPAC), що дозволяє розширити знання і удосконалити вміння студентів називати сполуки та від назви переходити до формули.

Навчальні матеріали посібника “Органічна хімія. Завдання для підготовки до семінарів та контрольних опитувань: методичні рекомендації до самостійної

роботи” апробовано і впроваджено в навчальний процес Волинського національного університету імені Лесі Українки протягом останніх 10 років для студентів спеціальностей Хімія і Середня освіта (Хімія).

Посібник “Органічна хімія. Завдання для підготовки до семінарів та контрольних опитувань: методичні рекомендації до самостійної роботи” буде корисним для підготовки студентів хімічних спеціальностей, а також він може використовуватись студентами екологічних і біологічних спеціальностей.

РОЗДІЛ 1

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ АЦИКЛІЧНІ ТА КАРБОЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

ТЕМА 1. ІЗОМЕРІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Ізомерія – явище, що полягає в існуванні сполук, однакових за якісним і кількісним складом, але різних за порядком зв'язування атомів у молекулі або розташуванням їх у просторі, у наслідок чого вони мають різні фізичні та хімічні властивості.

Явище ізомерії можна класифікувати наступним чином.

ІЗОМЕРІЯ:

- ❖ Структурна ізомерія
 - Статична ізомерія
 - Динамічна (таутомерія)
- ❖ Стереοізомерія
 - Енантіοмерія (оптична ізомерія)
 - Діастереοізомерія
 - ✓ σ -діастереοізомерія
 - ✓ π -діастереοізомерія (геометрична: *цис*-, *транс*-ізомерія)
 - Конформаційна ізомерія (поворотна)

Статична структурна ізомерія – ізомерія речовин, яка пов'язана з певною послідовністю сполучення атомів між собою у молекулах і при якій ізомери не перетворюються один в одного. Вона може поділятися на ізомерію карбонового скелету, ізомерію місця положення функціональної групи та ізомерію саме функціональних груп.

Динамічна структурна ізомерія – ізомерія, яка пов'язана зі взаємним перетворенням двох ізомерів у стані рівноваги. Прикладом можуть бути такі різновиди таутомерії: кето-енольна, лактимно-лактамна, нітросо-оксимна, імін-енамінна.

Конформаційна (поворотна) ізомерія – це визначена конфігурація молекули в просторі, що виникає в результаті обертання замісників навколо σ -зв'язку (C-C). Конформаційна ізомерія зумовлена наявністю бар'єрів обертання навколо простих зв'язків, навіть за відсутності просторових затруднень.

Геометрична ізомерія (*цис*-, *транс*-ізомерія або *Z*, *E*-ізомерія) проявляється в сполуках з подвійними зв'язками внаслідок неможливості вільного обертання замісників навколо них. Якщо два старші замісники розташовані по різні боки кратного зв'язку, ізомер позначають *E* (від нім. *Entgegen* – напроти). Якщо обидва старші замісники розташовані по один бік кратного зв'язку, ізомер позначають *Z* (від нім. *Zusammen* – разом).

Оптична ізомерія (дзеркальна, енантіомерія) виникає в разі наявності чотирьох різних замісників біля одного атома Карбону. Такий атом Карбону називається асиметричним, або хіральним (від грець. *хірос* – рука). Будь-яку органічну сполуку з хіральним атомом Карбону можна подати у вигляді двох просторових конфігурацій, які не збігаються при накладанні їх одна на одну. Якщо дві молекули з різною просторовою конфігурацією являють собою дзеркальні зображення, то ці два ізомери називаються енантіомерами (оптичними антиподами, оптичними ізомерами, дзеркальними ізомерами, стереоізомерами).

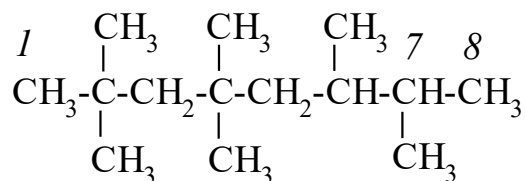
Номенклатура органічних сполук – це сукупність правил назвоутворення окремих сполук та їх класів. Відомі три основні різновиди номенклатур для органічних сполук: 1) тривіальна; 2) раціональна (радикальна); 3) систематична, або міжнародна (IUPAC).

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Написати структурну формулу органічної сполуки: 2,2,4,4,6,7-гексаметилотан, назвати її за міжнародною номенклатурою і вказати для неї число первинних, вторинних, третинних і четвертинних атомів Карбону.

Розв'язання: Для побудови назви вибираємо найдовший ланцюг атомів вуглеводню і нумеруємо його арабськими цифрами, починаючи з того кінця, ближче

до якого розміщений замісник. Якщо одна і та ж сама алкільна група зустрічається більше одного разу, то в назві перед нею ставлять префікси ди-, три-, тетра-, і т. д.:

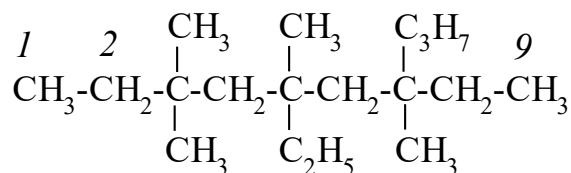


Рахуємо число атомів Карбону: первинних – 8, вторинних – 2, третинних – 2 і четвертинних – 2.

Задача 2. Написати структурну формулу органічної сполуки: 5-етил-3,3,5,7-тетраметил-7-пропілнонан, назвати її за міжнародною номенклатурою і вказати для неї число первинних, вторинних, третинних і четвертинних атомів Карбону.

Розв’язання: Для побудови назви вибираємо найдовший ланцюг атомів вуглеводню і нумеруємо його арабськими цифрами, починаючи з того кінця, ближче до якого розміщений замісник. Якщо одна і та ж сама алкільна група зустрічається більше одного разу, то в назві перед нею ставлять префікси ди-, три-, тетра-, і т. д.

Якщо в бокових відгалуженнях головного ланцюга розміщені різні алкільні замісники, то їх перераховують за алфавітом, при цьому префікси не враховуються:



Рахуємо число атомів Карбону: первинних – 8, вторинних – 7, третинних – 0 і четвертинних – 3.

Задача 3. Написати структурну формулу органічної сполуки: 3-метил-4-етил-4-ізопропілгептану, назвати її за раціональною номенклатурою і вказати для неї число первинних, вторинних, третинних і четвертинних атомів Карбону.

- конформаційна, - карбонового скелету?
- геометрична,

3. Які структурні елементи молекули є необхідні для існування:

- ізомерії карбонового скелету; - таутомерії;
- геометричної ізомерії; - конформаційної ізомерії;
- метамерії; - ізомерії місця положення
- оптичної ізомерії; функціональної групи?

4. Написати структурні формули наступних органічних сполук, назвати їх за іншими відомими номенклатурами і вказати для кожної сполуки число первинних, вторинних, третинних і четвертинних атомів Карбону:

- 2,2-диметил-3-етилгептан та метилпропілізопропіл*втор.*-бутилметан;
- 2,2,6,6-тетраметилгептан та пропілізобутил*трет.*-бутилметан;
- 2-метил-4-етилгексан та бутил*втор.*-бутил*трет.*-бутилметан;
- 2,2,4-триметилпентан та метилетилізобутилметан;
- 2,5-диметил-3-етилгексан та триетилізобутилметан;
- 3,3,4,4-тетраметилгексан та метилізопропіл*неопентил*метан.

5. Написати ізомери гексану, які мають третинні атоми Карбону. Назвати їх за міжнародною і раціональною номенклатурами. Вказати у кожному з них число первинних, вторинних і третинних атомів Карбону.

6. Написати два ізомери гептану, які мають по одному четвертинному атому Карбону. Назвати їх за міжнародною і раціональною номенклатурами. Вказати у кожному з них число первинних, вторинних і третинних атомів Карбону.

7. Написати два ізомери октану, які мають по одному четвертинному атому Карбону. Назвати їх за міжнародною і раціональною номенклатурами. Вказати для кожного кількість первинних, вторинних і третинних атомів Карбону.

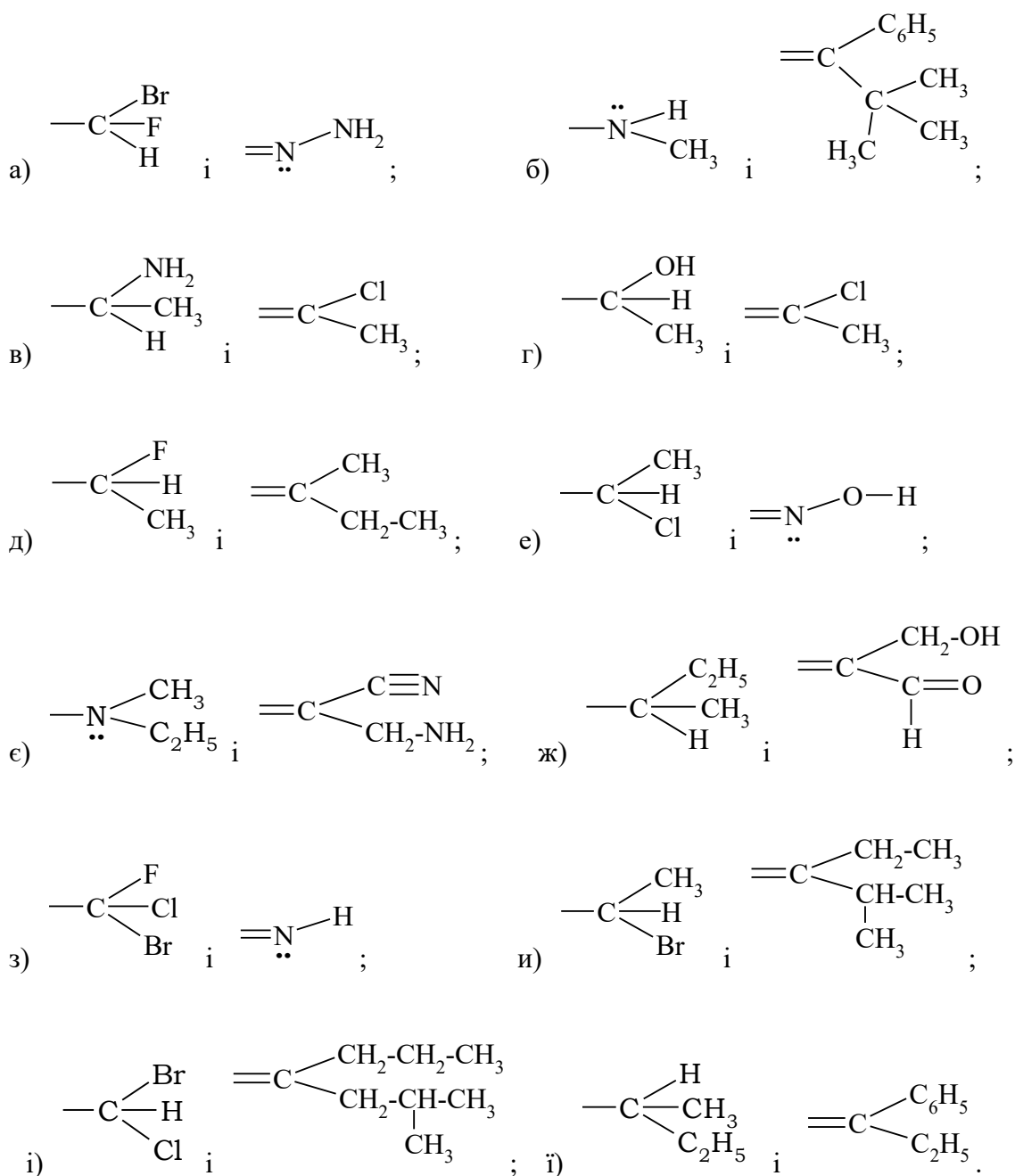
8. Написати два ізомери гексану, які мають у головному ланцюгу по чотири атоми Карбону. Назвати їх за міжнародною і раціональною номенклатурами.

Вказати у кожному з них кількість первинних, вторинних, третинних і четвертинних атомів Карбону.

9. Написати два ізомери гептану, які мають по два третинних атоми Карбону.

Назвати їх за міжнародною і раціональною номенклатурами. Вказати у кожному з них кількість первинних, вторинних атомів Карбону.

10. Пояснити, яким чином можна визначити старшинство груп у таких випадках:



11. Написати структурні формули геометричних ізомерів для 2-хлорбут-2-ену (1-бром-2-метилбут-2-ену, 4-етил-3,6-диметилгепт-3-ену) і назвати їх.

12. Написати структурні формули оптичних ізомерів для 2-бромбутану (бутанолу-2, $C_4H_{10}Br$) і назвати їх.
13. Написати структурні формули конформаційних ізомерів для етану (пропану, бутану) і назвати їх.
14. Написати структурні формули ізомерів місця положення функціональної групи для сполуки $C_5H_{11}I$ і назвати їх.
15. Написати структурні формули ізомерів для кето-енольної таутомерії і назвати їх.
16. Написати структурні формули метамерів для сполуки C_2H_6O і назвати їх.
17. Написати структурні формули ізомерів місця положення подвійного зв'язку для сполуки C_5H_{10} і назвати їх.

ТЕМА 2. НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

Хімічні властивості насичених вуглеводнів зумовлені наявністю в їхніх молекулах атомів С і Н та σ -зв'язків С–Н та С–С. Атоми Карбону в молекулах насичених вуглеводнів перебувають у першому валентному стані, тобто в стані sp^3 -гібридизації.

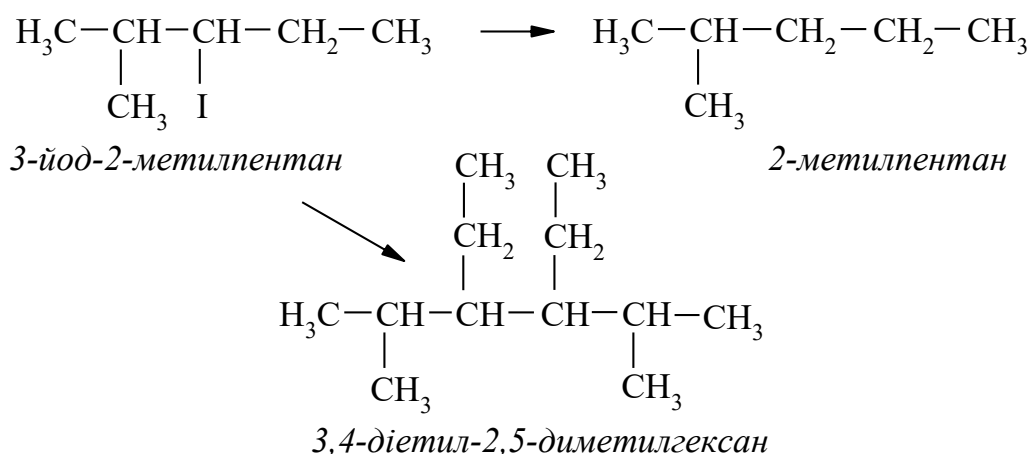
За звичайних умов алкани є малореакційноздатними сполуками. Так, алкани не знебарвлюють бромної води, розчину $KMnO_4$, не взаємодіють з кислотами і лугами, не реагують з окиснювачами, з активними металами; не мають здатності приєднувати водень, галогени та інші реагенти. Хімічна інертність зумовлена високою міцністю σ -зв'язків С–Н та С–С. Через незначну різницю в електронегативності sp^3 -гібридного атома Карбону і атома Гідрогену σ -зв'язки С–Н та С–С в алканах практично неполярні і тому не схильні до гетеролітичного розриву, але здатні розщеплюватися гомолітично з утворенням вільних радикалів. Хімічні перетворення алканів частіше супроводжуються гомолітичним розщепленням зв'язків С–Н з подальшим заміщенням атома Гідрогену на інші атоми або групи атомів, тобто для них характерними є реакції заміщення, які відбуваються за радикальним механізмом.

З синтетичних методів добування алканів найбільше значення мають методи, які ґрунтуються на відновненні галогенопохідних алканів (воднем при наявності *kat*, атомами Гідрогену в момент виділення, йодоводнем; металічним натрієм – реакція Вюрца). А також сплавлення солей карбонових кислот з лугами (синтез Дюма), електроліз водних розчинів Na (або K) солей карбонових солей (реакція Кольбе), гідрування ненасичених вуглеводнів (етиленових або ацетиленових) у присутності каталізаторів.

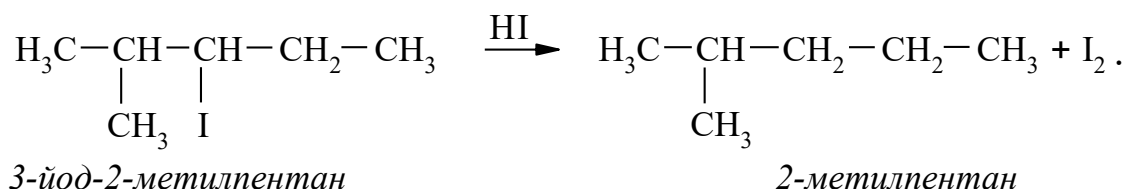
Приклади розв'язування задач

Задача 1. З 3-йод-2-метилпентану добути наступні алкани: а) 2-метилпентан; б) 3,4-діетил-2,5-диметилгексан.

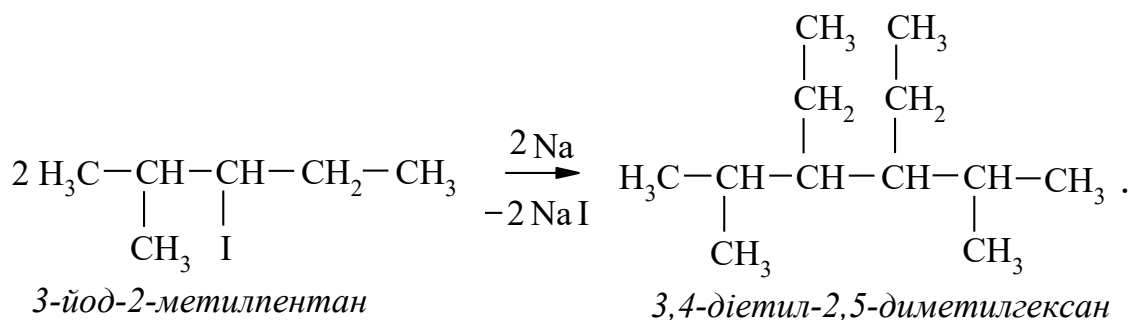
Розв'язання: Для розв'язання задач такого типу насамперед потрібно написати структурні формули вихідних і кінцевих продуктів. Умову задачі зручно виразити за такою схемою:



Далі міркуємо так: для того, щоб з рекомендованого галогенопохідного добути насичений вуглеводень з таким самим числом атомів Карбону, краще використати реакцію відновнення йодоводнем:

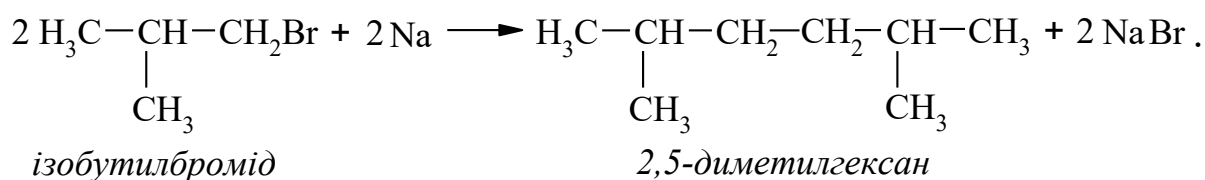


У завданні «б» необхідно з вихідної сполуки добути симетричний вуглеводень з подвійним числом атомів Карбону. Це зручно зробити за реакцією Вюрца:

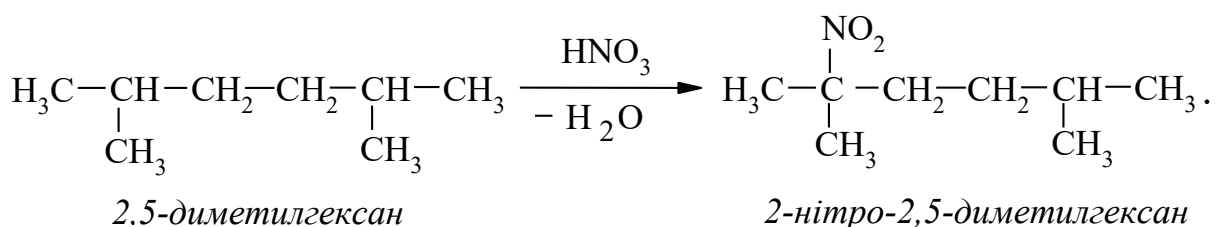


Задача 2. Визначити будову вуглеводню складу C_8H_{18} , якщо його можна добути за реакцією Вюрца з первинного алкілброміду без домішок інших вуглеводнів, а при нітруванні він утворює третинну нітросполуку.

Розв'язання: Розв'язуючи цю задачу, міркуємо так: якщо вуглеводень C_8H_{18} добувають за реакцією Вюрца як єдиний продукт, то карбоновий склад вихідного алкілброміду повинен бути C_4 , а загальна формула $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$. Радикалу C_4H_9- відповідають чотири ізомери, два з яких первинні: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (первинний бутіл) і $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$ (первинний ізобутіл). Оскільки в задачі рекомендується добути вуглеводень з первинного бромпохідного, то необхідно вирішити, який з первинних радикалів потрібно використати. При цьому слід мати на увазі другу умову задачі, в якій зазначено те, що при нітруванні вуглеводню утворюється третинна нітросполука. Отже, у вихідному бромпохідному (і в кінцевому продукті) повинен бути третинний атом Карбону. Таким вимогам відповідає первинний радикал ізоструктури (ізобутіл), тобто вихідною речовиною для синтезу C_8H_{18} буде бромалкан структури $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ (ізобутілбромід). За реакцією Вюрца з нього отримаємо вуглеводень



2,5-Диметилгексан за цих умов утворюється без побічних продуктів (як і вимагається за умовою задачі). Добутий вуглеводень містить третинні атоми Карбону і нітрування його розбавленою нітратною кислотою за умов реакції Коновалова дає третинне мононітропохідне



Контрольні завдання

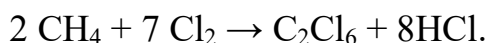
1. Написати два ізомери гексану, які мають у головному ланцюгу по чотири атоми Карбону. Назвати їх за міжнародною і раціональною номенклатурами. Вказати у кожному з них кількість первинних, вторинних, третинних і четвертинних атомів Карбону.
2. Написати два ізомери гептану, які мають по два третинних атоми Карбону. Назвати їх за міжнародною і раціональною номенклатурами. Вказати число первинних, вторинних атомів Карбону в кожній сполуці.
3. Написати ізомери пентану, які мають третинні і четвертинні атоми Карбону. Назвати їх за міжнародною і раціональною номенклатурами. Вказати у кожному з них кількість первинних, вторинних, третинних і четвертинних атомів Карбону.
4. Написати ізомери гексану, які мають третинні атоми Карбону. Назвати їх за міжнародною і раціональною номенклатурами. Вказати у кожному з них кількість первинних, вторинних і третинних атомів Карбону.
5. Написати два ізомери гептану, які мають по одному четвертинному атому Карбону. Назвати їх за міжнародною і раціональною номенклатурами. Вказати у кожному з них кількість первинних, вторинних і третинних атомів Карбону.
6. Написати два ізомери октану, які мають по одному четвертинному атому Карбону. Назвати їх за міжнародною і раціональною номенклатурами. Вказати у кожному з них кількість первинних, вторинних і третинних атомів Карбону.
7. Написати структурні формули наступних органічних сполук. Назвати їх за іншою номенклатурою і вказати для кожного число первинних, вторинних, третинних і четвертинних атомів Карбону.

- 4-етил-2-метилгексану та *бутилвтор.-бутилтрет.-бутилметану*;
 - 2,2,4-триметилпентану та метилетилізобутилметану;
 - 3-етил-2,2-диметилгептану та метилпропілізопропіл*втор.-бутилметану*;
 - 2,2,6,6-тетраметилгептану та пропілізобутил*трет.-бутилметану*;
 - 3-етил-2,5-диметилгексану та триетилізобутилметану;
 - 3,3,4,4-тетраметилгексану та метилізопропілнеопентилметану;
 - 3,4-діети-2-метилгептану та діетилізопропіл*втор.-бутилметану*;
 - 2,2,5,5-тетраметилгексану та диметилпропілнеопентилметану.
8. Навести відомі Вам методи одержання етану. Проілюструвати відповідь схемами відповідних реакцій.
 9. Які вуглеводні можна одержати виходячи з *ізомасляної* кислоти $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{COOH}$? Навести схеми відповідних реакцій.
 10. Які вуглеводні можна одержати, маючи такі вихідні речовини: пропілйодид, *ізо*бутилйодид, Na мет., HI? Навести схеми відповідних реакцій.
 11. На прикладі синтезу пропану проілюструвати методи одержання алканів.
 12. Які вуглеводні одержаться при дії металічного натрію на суміш *ізо*пропілйодиду та *втор.-бутил*йодиду? Навести схеми відповідних реакцій.
 13. Які вуглеводні можна одержати виходячи з діетилоцтової кислоти $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{COOH}$? Навести схеми відповідних реакцій.
 14. Які вуглеводні можна одержати виходячи з вторинного бутилу бромистого, магнію, етилу бромистого і води? Навести схеми відповідних реакцій.
 15. 2-Метилпропан піддали хлоруванню. Суміш утворених моногалогенпохідних обробили металічним натрієм. Які вуглеводні можуть бути одержані в цьому випадку? Навести схеми реакцій та механізм хлорування.
 16. З яких сполук можна синтезувати за реакцією Вюрца 2,5-диметилгексан? Навести механізм цієї реакції. Хто вперше його дослідив?
 17. Виходячи з *ізовалеріанової* кислоти $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ одержати три різноманітні вуглеводні. Навести схеми відповідних реакцій.
 18. Яку будову має вуглеводень C_6H_{14} , при монобромованні якого утворюється третинний бромід $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$? Вуглеводень сам може бути одержаний за

реакціями Вюрца і Кольбе без утворення побічних продуктів. Навести схеми відповідних реакцій.

19. Встановити будову карбонової кислоти, якщо відомо, що *a)* при електролізі водного розчину її натрієвої солі одержується вуглеводень $C_{10}H_{22}$; *б)* при декарбоксілюванні цієї кислоти утворюється тетраметилметан? Навести схеми відповідних реакцій.
20. Написати схему одержання бутану електролізом водного розчину калієвої солі відповідної карбонової кислоти. Привести механізм реакцій, що протікають на аноді і катоді.
21. Які вуглеводні можна одержати виходячи з метилетилоцтової кислоти $C_2H_5CH(CH_3)-COOH$? Навести схеми відповідних реакцій.
22. Які монохлорпохідні та в яких кількостях утворюються при хлоруванні 2,2,4-триметилпентану, якщо відношення швидкостей реакції заміщення первинного, вторинного і третинного атомів Карбону складають 1:3,4:4,4? Навести схеми відповідних реакцій.
23. Написати рівняння всіх стадій радикального бромовання метану (при освітленні).
24. При нітруванні *ізобутану* нітратною кислотою в газовій фазі ($450^\circ C$) утворюється 65 % первинного і 7 % третинного нітропохідного (решта продукти деструкції). Пояснити одержані результати та вирахувати відносні швидкості заміщення атомів Гідрогену біля первинного і третинного атомів Карбону.
25. Який склад суміші монобромідів утвориться при бромованні *ізобутану*, якщо відомо, що відношення швидкостей заміщення атома Гідрогену біля первинного і третинного атомів Карбону становить 1:1600? Навести схеми відповідних реакцій.
26. Навести механізм реакції нітрування гексану. Якого продукту буде утворюватись більше: вторинного нітрогексану чи первинного? Чому? Які ще продукти будуть утворюватися в даній реакції? Навести схеми відповідних реакцій.

27. Гексахлоретан одержують у промисловості високотемпературним хлоруванням метану при надлишку хлору:



Навести механізм цієї реакції на всіх стадіях.

28. Намалювати графік зміни потенціальної енергії молекули етану залежно від кута повертання однієї метильної групи щодо іншої. Вказати всі можливі конформації по Ньюмену.

29. Які вуглеводневі радикали можуть утворюватися при монохлоруванні ізопентану? Який з них буде найбільш стійкий і чому? Розташувати одержані монохлорпентани в ряд за зменшенням кількості їх у реакційній суміші. Навести схеми відповідних реакцій.

30. Написати механізм сульфохлорування (за стадіями) гексану при освітленні. Пояснити, чому і як утворюються побічні продукти – хлоралкани?

31. Які вуглеводні і в яких кількостях одержаться при термічному хлоруванні ізопентану: якщо співвідношення швидкостей заміщення атомів Гідрогену біля первинного, вторинного і третинного атомів Карбону становить 1:32:1600? Навести схеми відповідних реакцій.

32. У чому суть і практичне значення процесу крекінгу? Які хімічні реакції протікають і який їх механізм? Розглянути цю реакцію на прикладі *n*-октану.

33. Дати визначення поняття: гомологічні (радикальні) та гетеролітичні (іонні) реакції. Якими особливостями хімічного зв'язку зумовлюється гомолітичний або гетеролітичний розпад? На прикладі бромовання пропану вказати умови, що будуть сприяти протіканню реакції за радикальним або іонним механізмом.

34. Скільки всіх конформацій може існувати у молекулі етану? Зобразити їх у вигляді, запропонованому Ньюменом. Зазначити найбільш стійкі з них.

ТЕМА 3. НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

До ненасичених вуглеводнів відносять вуглеводні, які характеризуються наявністю в молекулах подвійного C=C зв'язку (етиленовий зв'язок) і називаються

алкенами, етиленовими вуглеводнями або олефінами; вуглеводні з двома подвійними етиленовими зв'язками, які називаються алкадієнами, або дієновими вуглеводнями; вуглеводні, молекули яких містять між карбонними атомами потрійний зв'язок $-C\equiv C-$ і називаються ацетиленовими вуглеводнями, або алкінами. Загальна формула алкенів – C_nH_{2n} , алкінів – C_nH_{2n-2} , алкадієни ізомерні відповідним алкінам і мають таку ж загальну формулу – C_nH_{2n-2} .

Реакційна здатність ненасичених вуглеводнів зумовлена легкістю розриву π -зв'язків, утворених p -електронами sp^2 - або sp -гібридизованих атомів Карбону. Для них характерні реакції приєднання, які залежно від умов відбуваються за іонним або радикальним механізмом. Іонні реакції селективні, їх напрям визначається розподілом електронної густини і залежить від електронних ефектів замісників (для простих випадків – правило Марковнікова). При зміні умов приєднання можна здійснити за радикальним механізмом, тоді напрям процесу змінюється на протилежний (ефект Караша). Для одного і того самого етиленового вуглеводню (наприклад, пропілену) можна здійснити або реакцію приєднання (звичайні умови, кінетичний контроль) або реакцію заміщення в алільному положенні (термодинамічний контроль).

В ацетиленових вуглеводнях можна замінити на метал атом Гідрогену біля атома Карбону, який утворює потрійний зв'язок (sp -гібридизований атом Карбону електронегативніший, ніж sp^2 - та sp^3 -гібридизовані).

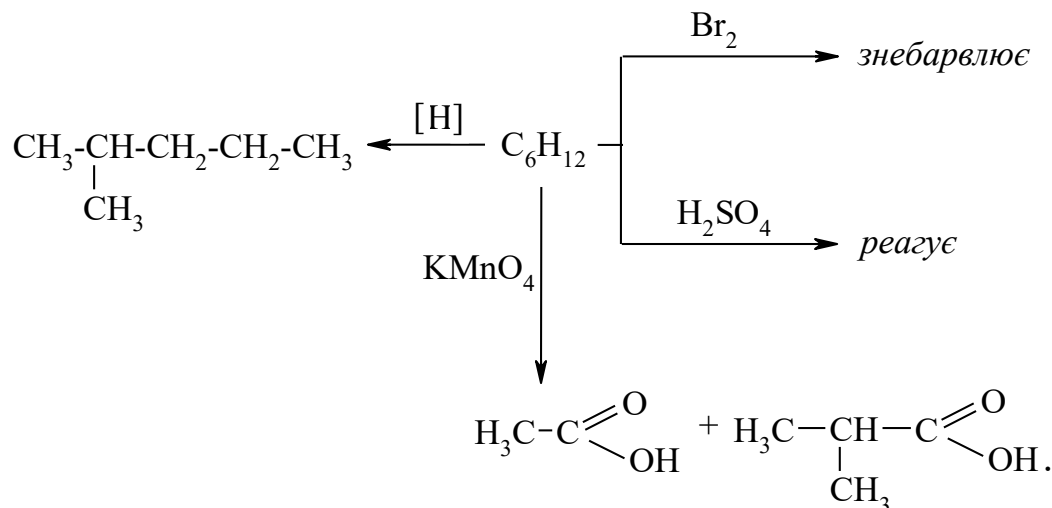
Для спряжених дієнових вуглеводнів характерне поєднання стійкості (стабілізація за рахунок енергії резонансу) і високої реакційної здатності, зумовленої тим, що при електрофільному приєднанні на першій стадії утворюється стабільний алільний катіон. Наявність спряження з утворенням спільної π -електронної системи пояснює можливість перебігу приєднання в положення 1,2 або 1,4.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Вуглеводень складу C_6H_{12} знебарвлює розчин бром, реагує з концентрованою сульфатною кислотою, при гідруванні перетворюється на 2-

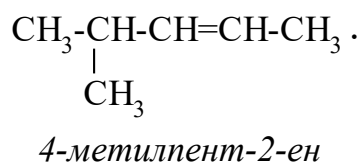
метилпентан, при окисненні розчином KMnO_4 утворює суміш оцтової та ізомасляної кислот.

Розв'язання: Для розв'язання задачі доцільно записати умову у вигляді такої схеми:

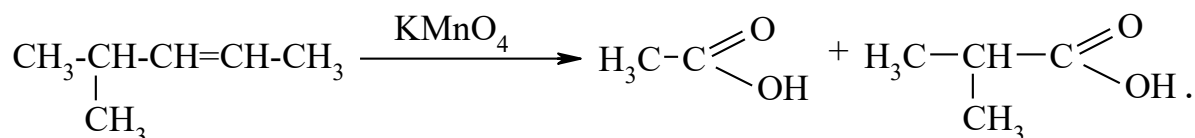
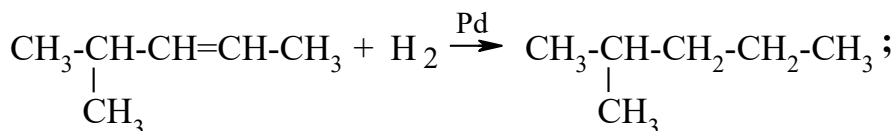
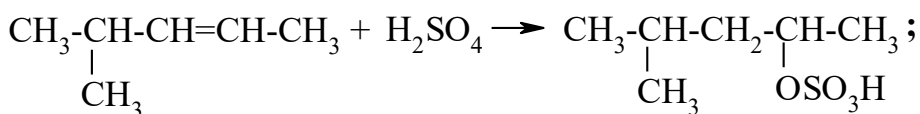
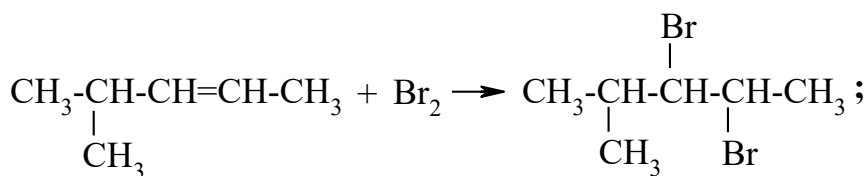


Далі міркуємо так: якщо вуглеводень знебарвлює бромну воду і відповідає загальній формулі C_nH_{2n} (C_6H_{12}), то це етиленовий вуглеводень. Друга умова також підтверджує це припущення, тому що етиленові вуглеводні реагують з сульфатною кислотою. Реакція приєднання водню з утворенням 2-метилпентану вказує на розгалуженість карбонового ланцюга вихідної сполуки. Залишається визначити місцеположення подвійного зв'язку. Це можна зробити на основі останньої умови: при окисненні розчином KMnO_4 утворює суміш оцтової та ізомасляної кислот. Окиснення етиленових вуглеводнів відбувається з розривом -C=C- зв'язків.

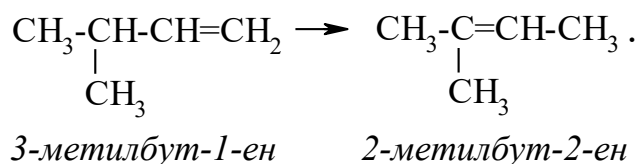
Отже, вуглеводень має таку будову:



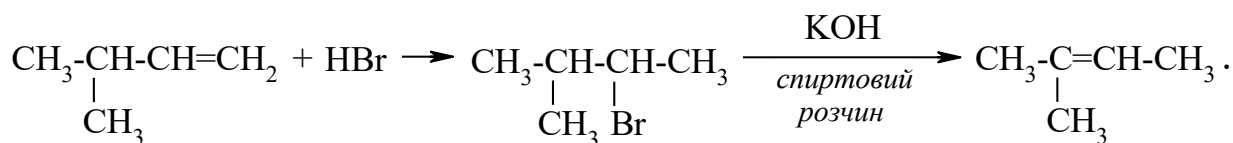
Далі необхідно навести всі рівняння реакцій:



Задача 2. Написати схему перетворення:



Розв'язання: Знаючи закономірності реакцій приєднання до етиленових вуглеводнів (правило Марковнікова) і правило відщеплення галогеноводнів від галогеналкілів при дії на них спиртового розчину лугу (правило Зайцева), можна рекомендувати таку схему перетворення:

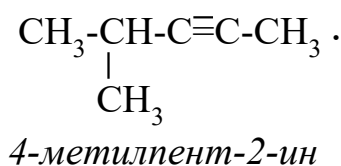


Той самий результат дістанемо і у разі приєднання, а потім відщеплення води при наявності сульфатної кислоти.

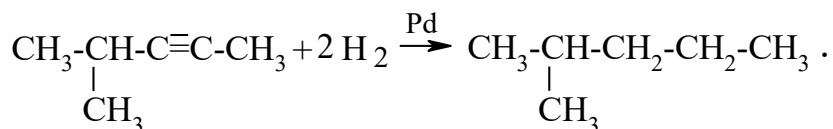
Задача 3. Вуглеводень, склад якого відповідає формулі C_6H_{10} , утворює при гідруванні 2-метилпентан; за умови реакції Кучерова – кетон; не реагує з аміачним розчином купрум (I) оксиду. Визначити будову вуглеводню.

Розв'язання: На основі загальної формули $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ вуглеводень C_6H_{10} можна віднести або до ацетиленових, або до дієнових вуглеводнів. У задачі зазначено, що

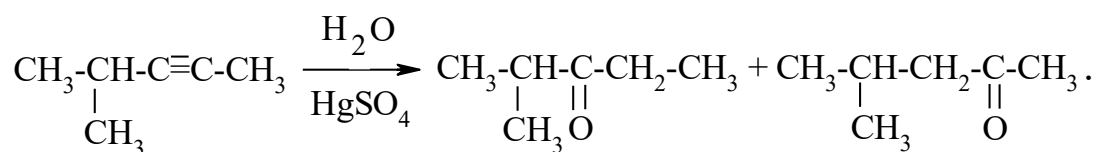
за реакцією Кучерова з цієї сполуки утворюється кетон. У реакцію Кучерова вступають лише ацетиленові вуглеводні, отже, вуглеводень складу C_6H_{10} має потрійний зв'язок. Утворення при гідруванні 2-метилпентану вказує на розгалуженість карбонового ланцюга. Залишається встановити місцезнаходження потрійного зв'язку. Оскільки цей вуглеводень не реагує з аміачним розчином купрум (I) оксиду, це означає, що біля атомів Карбону, які утворюють потрійний зв'язок, відсутні атоми Гідрогену, здатні заміщатися на метал. Отже, потрійний зв'язок повинен знаходитися між другим і третім атомами Карбону головного ланцюга. Звідси, вуглеводень складу C_6H_{10} має таку будову:



Цей вуглеводень при гідруванні утворює 2-метилпентан:



За реакцією Кучерова утворюються два кетони: етилізопропілкетон і метилізобутилкетон:



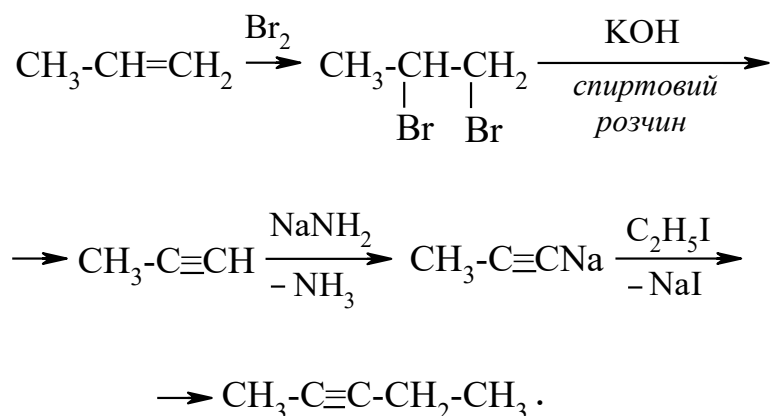
4-Метилпент-2-ин не реагує з аміачним розчином купрум (I) оксиду, не містить атомів Гідрогену біля потрійного зв'язку.

Задача 4. Написати схему перетворення:



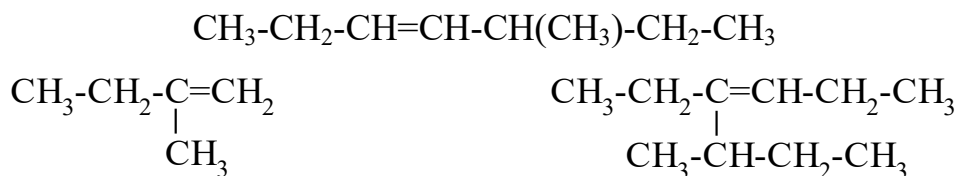
Розв'язання: Потрібно перетворити етиленовий вуглеводень пропілен (проп-1-ен) на ацетиленовий вуглеводень пент-2-ин. З одну стадію таке перетворення здійснити неможливо. Насамперед потрібно проаналізувати задачу з кінця (кінцева

мета – добути ацетиленовий вуглеводень з більшим числом атомів Карбону порівняно з вихідною сполукою). Звичайно така задача розв’язується за допомогою реакції алкілування ацетиленіду. Таким ацетиленідом у даному випадку могла б бути сполука $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CNa}$, яка при алкілуванні етильодидом утворює пент-2-ин. В свою чергу, цей ацетиленід можна добути з метилацетилену при дії на нього амідом натрію, а метилацетилен – з пропілену, приєднуючи до нього бром, а потім дегідробруючи дибромпохідну спиртовим розчином лугу. Всі перетворення відбуваються за такими рівняннями:

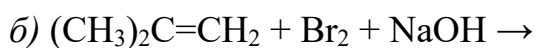


Контрольні завдання

1. Вказати геометричну форму й величину валентного кута для трьох еквівалентних sp^2 -орбіталей.
2. Які орбіталі беруть участь в утворенні σ -зв’язків у молекулі бут-1-ену?
3. Які орбіталі (s , p , гібридні) беруть участь в утворенні ковалентних зв’язків (σ , π) у молекулах пропілену, ізобутилену?
4. Які види ковалентних зв’язків присутні в молекулах бут-2-ену, пент-1-ену, 2-метилпент-2-ену?
5. Назвати такі вуглеводні за систематичною і раціональною номенклатурами:



6. Написати структурні формули таких вуглеводнів, названих за раціональною і систематичною номенклатурами: ізобутилен, *сим*-метилізопропілетилен, *несим*-метилізопропілетилен.
7. Написати структурні формули ізомерних вуглеводнів складу C_5H_{10} (C_6H_{12}) і назвати їх за систематичною номенклатурою.
8. Написати проєкційні формули геометричних *Z*, *E*-ізомерів наступних вуглеводнів: $CH_3-CH=CH-CH_3$; $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$; $CH_3-CH(CH_3)-CH=CH-CH(CH_3)-CH_3$.
9. Чому геометрична ізомерія можлива тільки для алкенів, а не для алканів? Написати і назвати геометричні ізомери сполук:
- а) $CH_3CH=CHCl$; б) $(CH_3)CH=CH(CH_2-CH_3)$;
 в) $ClCH=CHBr$; г) $ClCH=CBrCH_3$.
10. Отримати етиленові вуглеводні дегідратацією таких спиртів:
- $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH$;
 $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CHOH-CH_3$;
 $CH_3-CH(CH_3)-CHOH-CH_2-CH_3$.
11. Отримати алкени з таких галогенпохідних: бромистого *втор*-бутилу; бромистого ізопентилу; 2-бromo-3-метилгексану, 2-бromo-3-метилпентану.
12. Які вуглеводні отримують при дії цинку на такі дигалогенпохідні: 2,3-дибромопентан, 2,3-дибromo-2-метилпентан?
13. Указати, з яких дигалогенпохідних при взаємодії із цинком можна отримати такі алкени:
- $CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3$; $CH_2=C(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$; $CH_3-CH_2-C(CH_3)_2=CH_2$.
 Алкени й дигалогенпохідні назвати.
14. Який вуглеводень отримують при відновненні 2,3,4-триметилпент-2-ену?
15. Якими способами можна отримати 1-бутен?
16. Отримати пент-2-ен із сполук: а) 2-бромопентану; б) пентан-1-олу; в) 2,3-дибромпентану; г) пент-2-ину.
17. Написати рівняння реакцій і назви сполук, що утворюються при взаємодії:
- а) $CH_3CH=CH_2 + HBr \rightarrow$



18. Написати рівняння реакцій та назвати продукти, які утворюються при дії таких сполук на пропен: а) розчин хлору в тетрахлорометані; б) хлорна вода. Указати умови реакцій.
19. Дати теоретичне обґрунтування правила Марковнікова на прикладі приєднання гідроген броміду до бут-1-ену.
20. 4-Метилпент-1-ен перетворити у 4-метилпент-2-ен. Написати реакції їх окиснення концентрованим розчином перманганату калію.
21. Який вуглеводень отримують при дії спиртового розчину луку на 2-бromo-2,4-диметилпентан? Назвати отриманий вуглеводень і написати для нього реакції з HCl і H_2SO_4 .
22. Сполука складу C_6H_{12} при озонолізі дає два продукти, один з яких ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Яка з нижче наведених сполук відповідає цьому складу?
- а) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$;
в) $\text{CH}_3\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CHCH}_3$; г) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$;
д) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$.
- Написати рівняння реакцій озонування кожної із цих сполук.
23. Які вуглеводні отримують при дегідратації: а) втор-бутилового спирту; б) трет-пентилового спирту; в) неопентилового спирту? Розглянути механізм дегідратації.
24. Отримати будь-яким методом 2-метилпент-1-ен і напишіть для нього реакції з HBr і HOCl . Розглянути механізм реакції електрофільного приєднання.
25. З відповідної галогенпохідної отримати 3-метилпент-1-ен. Написати реакції алкєну з HBr в присутності пероксиду й без нього. Розглянути механізм реакції.
26. Зі спирту відповідної будови отримати 2-етил-4-метилпент-1-ен і написати для нього реакції електрофільного приєднання. Заповнити пропуски в рівняннях реакцій і вказати умови, при яких проходить дана реакція:
- а) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + ? \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

- б) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} + \text{пероксид} \rightarrow ?$
 в) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow ?$
 з) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HPO}_3 \rightarrow ?$
 д) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + ? \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$
 е) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CHCH}_3 + ? \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHCHO} + \text{CH}_3\text{CHO}.$

27. Бромалкани можуть реагувати зі спиртовим розчином гідроксиду калію, утворюючи алкени:

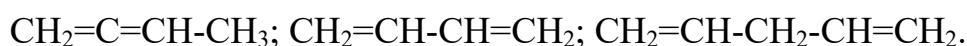
- а) записати рівняння реакції 1-бромобутану зі спиртовим розчином гідроксиду калію;
 б) указати структурні формули ізомерних алканів, які утворюються при обробці 2-бромобутану спиртовим розчином гідроксиду калію;
 в) записати структурну формулу алкену, отриманого при реакції 2-бromo-2-метилпропану зі спиртовим розчином гідроксиду калію;
 з) рівні кількості 1-бромобутану (А) і 2-бromo-2-метилпропану (Б) окремо реагували з спиртовим розчином гідроксиду калію в однакових умовах. З якого галогеналкану, А чи Б, утвориться більша кількість алкену?

28. Які орбіталі беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків у молекулах бута-1,3-дієну; пента-1,3-дієну?

29. Які види ковалентних зв'язків присутні в молекулах 2-метилпента-1,3-дієну; гекса-1,3-дієну?

30. Написати для бута-1,3-дієну *S-цис* і *S-транс*-конфігурації.

30. Назвати вуглеводні:



32. Написати формули таких вуглеводнів: гекса-2,4-дієну; 2-метилгекса-1,4-дієну; 2,5-диметилгекса-1,5-дієну.

33. Написати структурні формули ізомерних дієнових вуглеводнів складу C_5H_8 . Вуглеводні назвати.

34. Написати структурні формули всіх дієнових вуглеводнів складу C_6H_{10} , головний ланцюг яких складається з п'яти атомів Карбону. Вуглеводні назвати.

35. Дивініл отримати з ацетилену з проміжним утворенням: а) оцтового альдегіду; б) пропаргілового спирту; в) вінілацетилену.
36. Написати реакції 1,4-полімеризації: а) 2-метилбута-1,3-дієну; б) пента 1,3-дієну. Використати озоноліз для доведення будови отриманих полімерів. На прикладі (а) покажіть структуру стереорегулярного полімеру.
37. Написати реакції дієнового синтезу для гекса 2,4-дієну з акрилонітрилом і малеїновим ангідридом.
38. Написати схему утворення ізопрену з ізопентилового спирту й реакцію гідрохлорування ізопрену.
39. Написати схему отримання 2-хлоробута-1,3-дієну (хлоропрену) з ацетилену, реакцію полімеризації хлоропрену. Використати озоноліз для доведення будови полімеру.
40. Отримати 2,3-диметилбута-1,3-дієн і подати схему його полімеризації.
41. Написати реакції 2-метилпента-1,3-дієну з бромом і гідрогенбромідом. Розглянути механізм останньої реакції. Для пента-1,3-дієну, гекса-2,4-дієну, 3-метилгепта-1,4-дієну написати реакцію озонолізу.
42. Які орбіталі беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків у молекулах ацетилену, проп-1-іну, бут-2-іну, вінілацетилену?
43. Написати структурні формули наступних вуглеводнів: а) метилацетилену; б) неопентилацетилену; в) 2,5-диметилгекс-3-іну; г) 2,2,5-триметилгекс-3-іну.
44. Написати структурні формули таких вуглеводнів: а) ізобутилацетилену; б) метил-втор-бутилацетилену; в) 3,4-диметилпент-1-іну; г) 3,3-диметилбут-1-іну.
45. Написати структурні формули ізомерних ацетиленових вуглеводнів складу C_6H_{10} і назвати їх.
46. Написати структурні формули ізомерних ацетиленових вуглеводнів складу C_7H_{12} , головний ланцюг яких складається з п'яти атомів Карбону, і назвати їх.
47. Написати структурні формули ацетиленових вуглеводнів, які утворюються при дегідруванні 2,2-диметилгексану.

48. Розташувати вуглеводні в порядку зростання їх температури кипіння: пент-1-ин; пент-2-ин; 3-метилбут-1-ин.
49. Якими способами можна отримати бут-2-ин? Написати схеми відповідних реакцій.
50. Який алкін утвориться з 2,2-дибромобутану при дії надлишку спиртового розчину лугу?
51. Написати схему реакції між 1,1-дибромо-3-метилбутаном і надлишком спиртового розчину лугу.
52. Який ацетиленовий вуглеводень можна отримати з 3,4-диметилпент-1-ену?
53. Використовуючи як вихідні продукти етилен і пропілен, навести схеми отримання: бут-1-ину, гекс-2-ину, 2-метилгепт-3-ину.
54. Написати, за допомогою яких реактивів і в яких умовах можна здійснити перетворення: а) пент-1-ену в пропілацетилен; б) пент-1-ену в пент-2-ин; в) 3,3-диметилбут-1-ену в 3,3-диметилбут-1-ин; г) бут-1-ену в бут-2-ин; д) 3-метилбут-1-ену в 3-метилбут-1-ин; е) гекс-1-ену в бутилацетилен.
55. Отримати з 1-бромо-4-метилпентану 4-метилпент-2-ин.
56. Отримати 5-метилгекс-1-ин з 5-метилгекс-1-ену. Написати формули вуглеводнів ізомерних 5-метилгекс-1-ину і назвати їх.
57. Для 3,3-диметилпент-1-ену написати реакцію з бромом, а для отриманого продукту – з надлишком спиртового розчину лугу.
58. Запропонувати лабораторні методи синтезу: $C_2H_5OCH=CH_2$; $CH_3COOCH=CH_2$.
59. Використовуючи реакцію алкілування ацетилену, отримати: а) 5-метилгекс-2-ин; б) 6,6-диметилгепт-3-ин.
60. Написати реакцію етилацетилену з амідом натрію, а для отриманої речовини – з бромистим пропілом.
61. Який основний продукт утвориться при взаємодії пропіну з: а) гідроген хлоридом у присутності меркурій (II) оксиду; б) гідроген хлоридом при ультрафіолетовому освітленні; в) етанолом; г) оцтовою кислотою. Написати рівняння реакцій.

62. Написати рівняння реакцій пропіну з нижченаведеними сполуками: *а)* кислим розчином перманганату калію; *б)* лужним розчином перманганату калію; *в)* водно-амоніачним розчином купрум (I) хлориду.
63. Назвати наведені нижче сполуки й вказати, які з них будуть взаємодіяти з водним розчином аргентум нітрату:
- а)* $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$; *б)* $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$; *в)* $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$;
г) $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$; *д)* $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$.
64. Для бут-1-ину і 3-метилпент-1-ину написати реакції з такими речовинами: воднем у присутності каталізатора; бромом, гідроген бромідом, металічним натрієм, водою в присутності каталізатора.
65. Написати реакції конденсації: *а)* метилацетилену з ацетоном; *б)* етилацетилену з формальдегідом.
66. Написати рівняння реакцій пропіну з нижченаведеними сполуками: *а)* бромною водою; *б)* гідроген хлоридом. Порівняти його реакційну здатність з пропеном.
67. За допомогою яких реакцій 4,4-диметилгекс-1-ен можна перетворити в 4,4-диметилгекс-1-ин? Написати реакції гідратації цих вуглеводнів.
68. Виходячи з 3,3-диметилбутанолу, отримати 3,3-диметилбут-1-ин. Написати для нього реакцію гідратації.
69. Отримати будь-яким методом 3-метилпент-1-ин і написати для нього реакції: *а)* з водою (в умовах реакції Кучерова); *б)* з амоніачним розчином оксиду аргентуму.
70. Отримати з відповідного дигалогенпохідного 3-метилбут-1-ин і написати для нього реакції з надлишком гідрогенброміду, водою (за Кучеровим), хлоридом купруму (I).
71. Написати реакції конденсації: *а)* ацетилену з метилетилкетоном; *б)* 3-метилбут-1-ину з продуктом його гідратації.
72. В яких умовах і якими методами можна здійснити перетворення: метану в ацетилен; метану в метилацетилен?

73. Написати схему отримання 5-метилгекс-1-ину з 5-метилгекс-1-ену. Для ацетиленового вуглеводню навести приклади реакції заміщення й електрофільного приєднання.

74. Як можна відрізнити гекс-1-ин від гекс-2-ину за допомогою хімічних реакцій?

ТЕМА 4. АЛІЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

Аліциклічні вуглеводні (циклоалкани) – насичені вуглеводні циклічної будови. Подібно до алканів їх називають *циклопарафінами*. Ще їх називають *поліметилени*, оскільки загальна формула гомологічного ряду циклоалканів C_nH_{2n} або $(CH_2)_n$. Також їх називають *нафтені*: перші відомі представники цього класу сполук – циклопентан, циклогексан – були виділені із нафти.

Згідно із замісною номенклатурою ІЮПАК назви циклоалканів утворюють від назви відповідного насиченого вуглеводню і додавання до неї префікса «цикло». Так само як алкани, циклоалкани утворюють гомологічний ряд: циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан тощо.

Для зображення циклоалканів поряд з традиційними формулами широко використовують спрощений спосіб написання їх формул, за яким карбоновий скелет молекули зображують у вигляді відповідних правильних багатокутників.

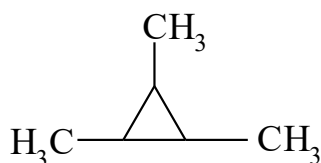
Аліциклічні вуглеводні класифікують за величиною циклу, кількістю циклів у молекулі та способом з'єднання циклів. За розміром циклу вирізняють циклоалкани з малими циклами (три- і чотиричленні), нормальними циклами (п'яти- шести- і семичленні), середніми циклами (восьми–одинадцятичленні) і макроцикли (дванадцятичленні та більші). Залежно від кількості циклів, що входять до складу молекули, циклоалкани поділяють на моноциклічні, біциклічні та поліциклічні. Біциклічні циклоалкани за способом з'єднання циклів поділяють на сполуки з роз'єднаними циклами (між двома циклами існує як мінімум один атом Карбону, який не входить до жодного циклу), з безпосередньо сполученими одинарними або подвійними зв'язками (два цикли з'єднані між собою одинарними C–C або подвійними C=C-зв'язками), спіранові (два цикли мають один спільний – вузловий атом Карбону) та місткові (цикли мають два або більше вузлових атомів Карбону).

Реакційна здатність аліциклічних вуглеводнів залежить від розмірів циклів. При прогнозуванні реакцій цих сполук слід врахувати всі види напруження в молекулах. Малі цикли схильні до приєднання з розривом циклу. У молекулі циклопропану атоми Карбону утворюють «бананові» зв'язки, при цьому перебувають у стані, проміжному між sp^3 - і sp^2 -гібридизованим. Для циклопарафінів з числом атомів Карбону в циклі 5 і більше характерні реакції заміщення, подібно до алканів.

Приклади розв'язування задач

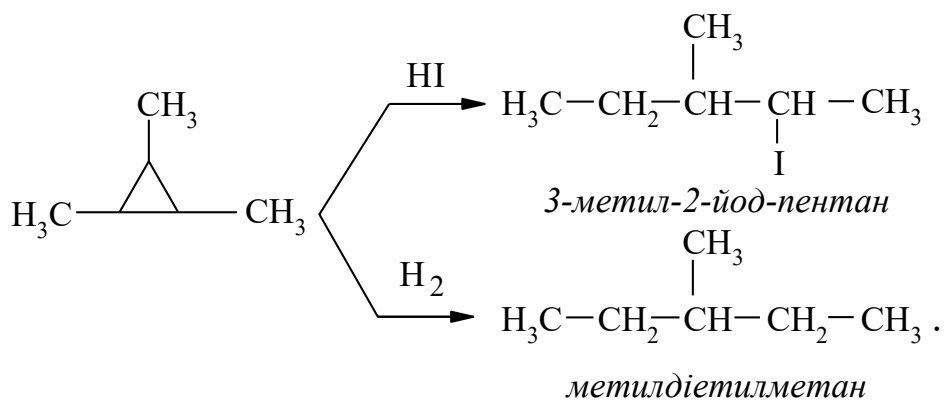
Задача. Визначити структурну формулу вуглеводню складу C_6H_{12} , який не знебарвлює при кімнатній температурі водний розчин $KMnO_4$, реагує з HI з утворенням сполуки $C_6H_{13}I$, при гідруванні перетворюється на метилдіетилметан (єдиний продукт).

Розв'язання: Вуглеводень з брутто-формулою C_6H_{12} може належати до циклоалканів або алкенів. Оскільки речовина не знебарвлює при кімнатній температурі водний розчин калій перманганату, це циклоалкан. Взаємодія з HI дає змогу зробити припущення, що ця сполука містить тричленний цикл. Розкриття циклу при гідруванні підтверджує цей факт. До того ж при гідруванні утворюється тільки один продукт – метилдіетилметан. Тому вуглеводень складу C_6H_{12} має структурну формулу



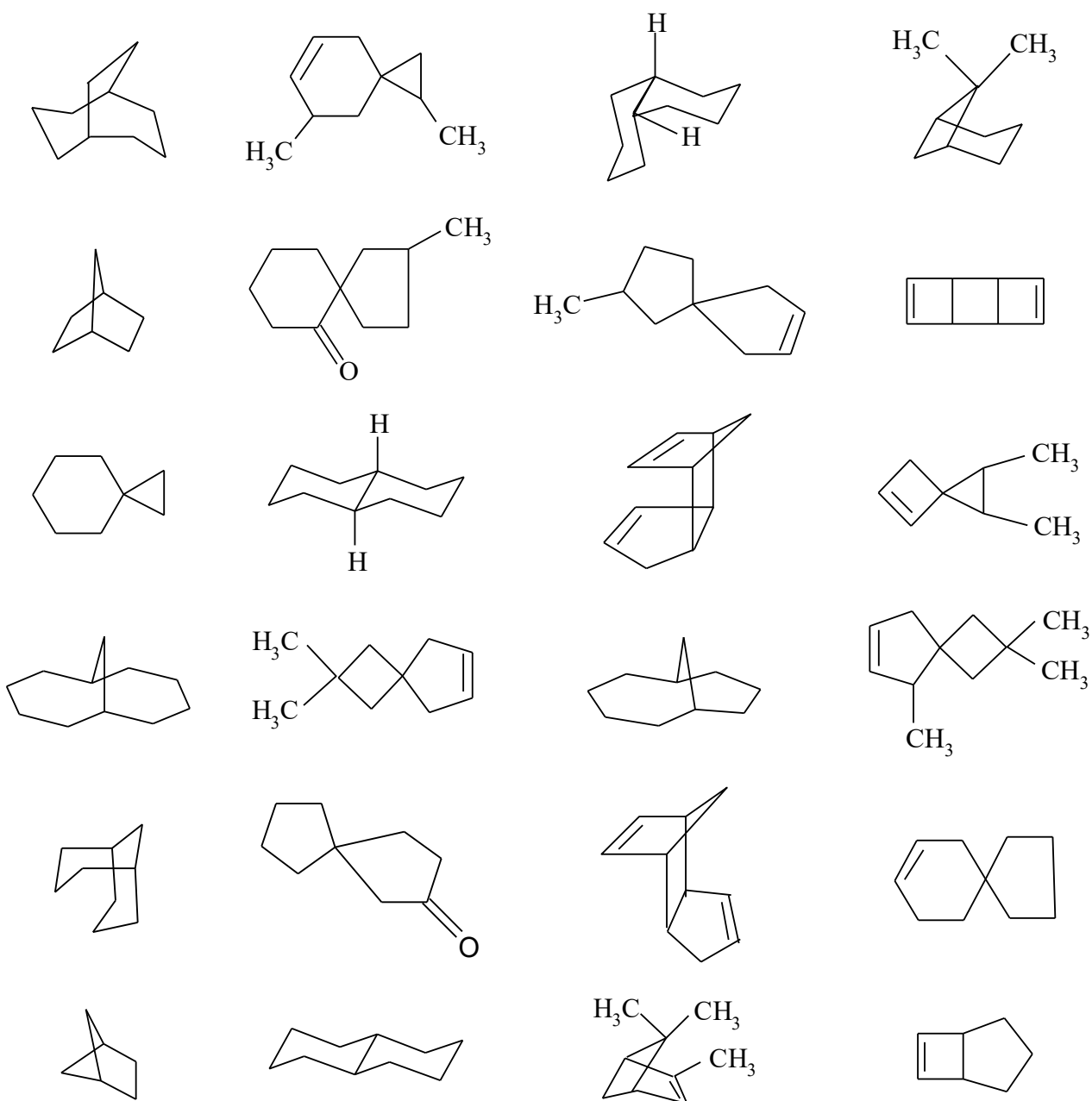
1,2,3-триметилциклопропан

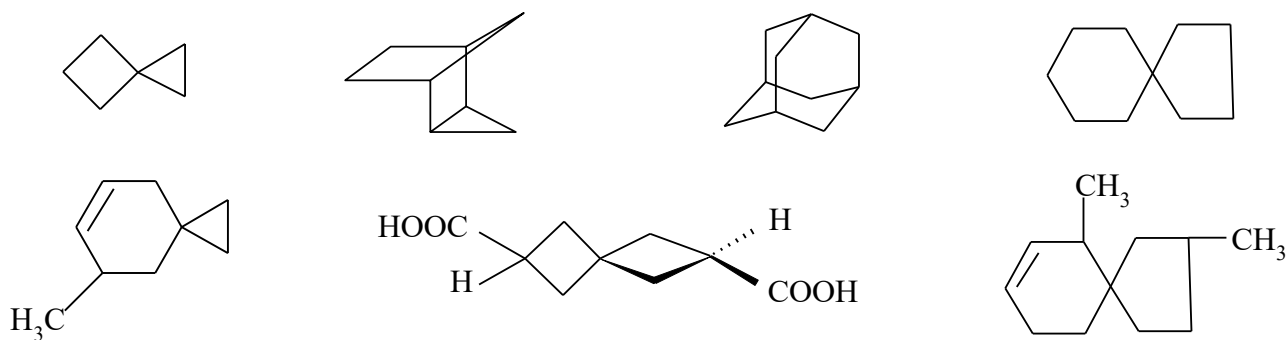
Запишемо реакції, які відбуваються при взаємодії з HI – приєднання у відповідності з правилом Марковникова, гідрування – приєднання водню з розкриттям циклу (у присутності каталізаторів Ni або Pt та нагріванні до $50^\circ C$):



Контрольні завдання

1. Назвати такі циклічні вуглеводні:





2. Написати формули всіх можливих ізомерних диметилциклобутанів.
3. Написати формули всіх можливих ізомерних диметилциклогексанів, у яких є (немає) замісники біля сусідніх атомів.
4. Написати формули всіх можливих ізомерних циклогексанів складу $C_6H_{10}Br_2$, у яких є (немає) замісники біля сусідніх атомів.
5. Написати формули всіх можливих ізомерних моноциклічних вуглеводнів складу C_5H_{10} (C_6H_{10} , C_7H_{10} , C_6H_{12} , C_7H_{12}).
6. Написати формули всіх можливих ізомерних моноциклічних дикарбонових кислот складу $C_6H_8O_4$ ($C_5H_6O_4$).
7. Написати формули всіх можливих ізомерних моноциклічних вуглеводнів складу $C_4H_6F_2$.
8. Навести схему синтезу циклопентанових (циклогексанових) вуглеводнів, використовуючи конденсацію Дікмана.
9. Які вуглеводні отримуються при термічній і фотохімічній циклізації 2,4-гексадієну?
10. Навести два методи синтезу циклопропану (циклобутану, циклопентану, циклогексану, циклогептатрієну, циклооктатетраєну, дициклопентадієну).
11. Навести схему синтезу циклогексанових вуглеводнів, використовуючи реакцію Дільса-Альдера.
12. Навести два методи синтезу 1,2-диметилциклопропану.
13. Які вуглеводні отримуються при фотохімічній циклізації бут-2-єну?
14. Навести схему синтезу циклобутанових (циклопентанових) вуглеводнів з малонового ефіру.

15. Пояснити будову молекули наступного циклічного вуглеводню і вказати найбільш характерний тип реакцій для цієї сполуки:
- азулену;
 - адамантану;
 - циклопропану;
 - циклобутану;
 - циклопентану;
 - циклогексану;
 - циклогептану;
 - циклопентадієну;
 - циклооктатетраєну.
16. Трициклічний вуглеводень складу $C_{10}H_{16}$ можна синтезувати з циклопентадієну через стадії димеризації, гідрування та ізомеризації. Бромовання цього вуглеводню при нагріванні відбувається з виділенням бромистого водню і утворенням третинного бромпохідного. Встановити будову цієї сполуки і навести рівняння реакцій.
17. Вуглеводень складу C_7H_{14} не реагує з бромистоводневою кислотою, а бромовання йде з виділенням бромистого водню. Одержати його можна з барієвої солі 2-метилгептандієвої кислоти. Встановити будову цієї сполуки і навести рівняння реакцій.
18. Вуглеводень складу C_7H_{12} реагує з одним молем броду без освітлення, при енергійному окисненні утворює 3-метилгександієву кислоту. Встановити будову цих сполук і навести рівняння реакцій.
19. Вуглеводень складу C_6H_{12} не знебарвлює бромну воду та розчин перманганату калію. При тривалому кип'ятінні з бромистоводневою кислотою утворює 2-бром-3-метилпентан. Встановити будову цієї сполуки і навести рівняння реакцій.
20. Вуглеводень складу C_7H_{10} проявляє оптичну активність, легко приєднує малеїновий ангідрид, при дії паладію втрачає два атоми гідрогену і перетворюється у толуен. Встановити будову цих сполук і навести рівняння реакцій.
21. Розчин діазометану в бензені опромінювали УФ-променями. Після того при пониженій температурі без доступу світла додали еквімолярну кількість броду. Яка речовина утвориться, якщо до продукту бромовання додати

триетиламіну? Чим пояснюється специфічність властивостей одержаної речовини?

22. Вуглеводень складу C_6H_{10} знебарвлює бромну воду та розчин перманганату калію. При енергійному окисненні утворює адипінову кислоту. Встановити будову цієї сполуки і навести рівняння реакцій.
23. Вуглеводень складу C_4H_8 реагує з бромом з утворенням двох сполук: C_4H_7Br і $C_4H_8Br_2$. При енергійному окисненні утворює бурштинову кислоту. Встановити будову цих сполук і навести рівняння реакцій.
24. Вуглеводень складу C_6H_8 реагує з двома молями броду без освітлення, при озонолізі і наступному відновному розкладі озоніду дає лише малоновий альдегід. Встановити будову цієї сполуки і навести рівняння реакцій.
25. Чим пояснюється висока С–Н-кислотність циклопентадієну? Що таке металоцени, яка їх будова і властивості?
26. На конкретних прикладах покажіть вплив різних факторів на виникнення напруженості циклів.
27. Одним із методів одержання циклічних ненасичених сполук є електроніциклічні реакції спряжених полієнів. На прикладі гекса-2,4-дієну поясніть правило Вудворда-Хофмана.

ТЕМА 5. АРЕНИ

РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ

Арени – вуглеводні, молекули яких містять стійке циклічне угруповання – бензенове кільце (ядро), атоми Карбону якого сполучені між собою ароматичним зв'язком. Найпростішою ароматичною сполукою є бензен, молекулярна формула якого C_6H_6 . Молекула бензену являє собою плоский правильний шестичленний цикл, у якому всі шість атомів Карбону і шість атомів Гідрогену розміщені в одній площині; атоми Карбону знаходяться у стані sp^2 -гібридизації; шість залишкових p -електронів розміщені перпендикулярно до площини кільця і паралельно між собою й утворюють суцільну електронну хмару (π -хмару). Така замкнена (делокалізована)

π -електронна система (π -електронний секстет) утворює у бензеновому циклі *ароматичний зв'язок*.

Своєрідна електронна будова бензену надає йому і сполукам, які містять бензенове ядро специфічні хімічні властивості: схильність до реакцій заміщення; сам бензен і бензенове ядро в молекулах його гомологів стійкі до дії окиснювачів; у гомологів окиснюються алкільні радикали. Нуклеофільне заміщення відбувається з великими труднощами за жорстких умов.

Правило Хюккеля (1931 р.): ароматичні властивості має будь-яка плоска циклічна сполука із системою спряжених подвійних зв'язків, якщо її цикл містить $(4n+2)$ π -електронів (де $n = 0,1,2,3\dots$ – натуральні числа).

Реакції нітрування, сульфування, алкілювання, ацилювання для ароматичних вуглеводнів проходять за механізмом *електрофільного заміщення*. Реакції електрофільного заміщення протікають у декілька стадій, першою стадією є утворення π -комплексу, у якому електрофільна частинка зв'язується з молекулою бензену завдяки всім його π -електронам. Стадія утворення π -комплексу минає швидко й не лімітує швидкості всього процесу. Потім електрофільна частинка витягує з ароматичного секстету пару електронів π -зв'язку, причому інші чотири π -електрони делокалізовані по всіх п'ятьох карбованих атомах, що залишилися в другому валентному стані, а атакований атом Карбону стає тетраедричним (sp^3 -стан). Утворення проміжної сполуки – σ -комплексу є другою стадією реакції. Далі від тетраедричного карбонового атома, що утворився, відділяється протон, і електронна пара, яка вивільнилась, вливається до складу ароматичного секстету π -електронів, що знову утворився – відбувається регенерування ароматичної системи. Одним з факторів, що впливають на напрям та швидкість цих реакцій, є природа замісника, який вже знаходиться в ароматичному ядрі.

Замісники у бензеновому ядрі впливають на його електронну систему π -зв'язків завдяки індукційному ($\pm I$) і мезомерному ($\pm M$) ефектам. Замісники I роду (крім галогенів) активують бензенове кільце, т.б. підвищують електронну густину в *орто*- і *пара*-положеннях. Замісники II роду дезактивують бензенове кільце, направляють електрофіль в *мета*-положення, сповільнюють реакції S_E . Індукційний

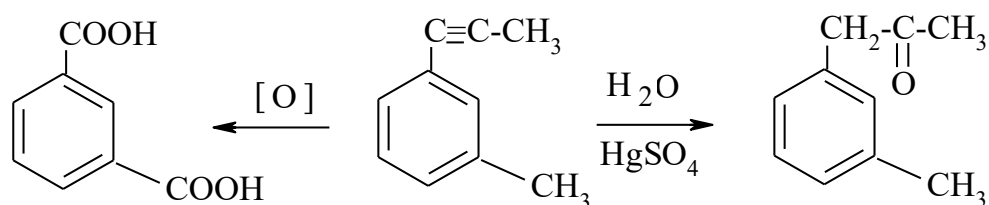
ефект: здатність певної групи атомів викликати зміщення електронної густини вздовж σ -зв'язків. **Мезомерний ефект:** виникає завдяки зміщуванню (спряженню) вільних або вакантних p -орбіталей замісника з π -орбітальною ароматичного ядра і приводить до перерозподілу електронної густини в цілому ядрі.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Визначити структурну формулу вуглеводню складу $C_{10}H_{10}$, який має такі властивості: а) не реагує з $[Cu(NH_3)_2]OH$; б) за реакцією Кучерова утворює кетон складу $C_{10}H_{12}O$; окиснюється до 1,3-бензенадикарбонової кислоти.

Розв'язання: Проаналізуємо подану інформацію: 1) з останньої умови випливає, що це похідна бензену, яка включає два вуглеводневих радикали в положеннях 1,3-, тобто *мета*-; 2) оскільки вуглеводень вступає в реакцію Кучерова, яка характерна для алкінів, то один з радикалів має потрійний зв'язок і перетворюється на фрагмент кетону; 3) якщо з брутто-формули вилучити радикал C_6H_4 , тобто фрагмент дизаміщеного бензенового ядра, то формально на два бокових замісника лишається фрагмент C_4H_6 і можливі три варіанти радикалів: а) $-CH_3$; $-C\equiv C-CH_3$; б) $-CH_3$; $-CH_2-C\equiv CH$; в) $-CH_2-CH_3$; $-C\equiv CH$; 4) беручи до уваги першу властивість, другий та третій варіанти можна не розглядати, оскільки із зазначеним реагентом $[Cu(NH_3)_2]OH$ взаємодіють тільки ацетиленові вуглеводні, які мають кінцевий потрійний зв'язок.

Усім вимогам відповідає структура, наведена нижче, для якої потрібно записати рівняння усіх зазначених в умові задачі реакцій:



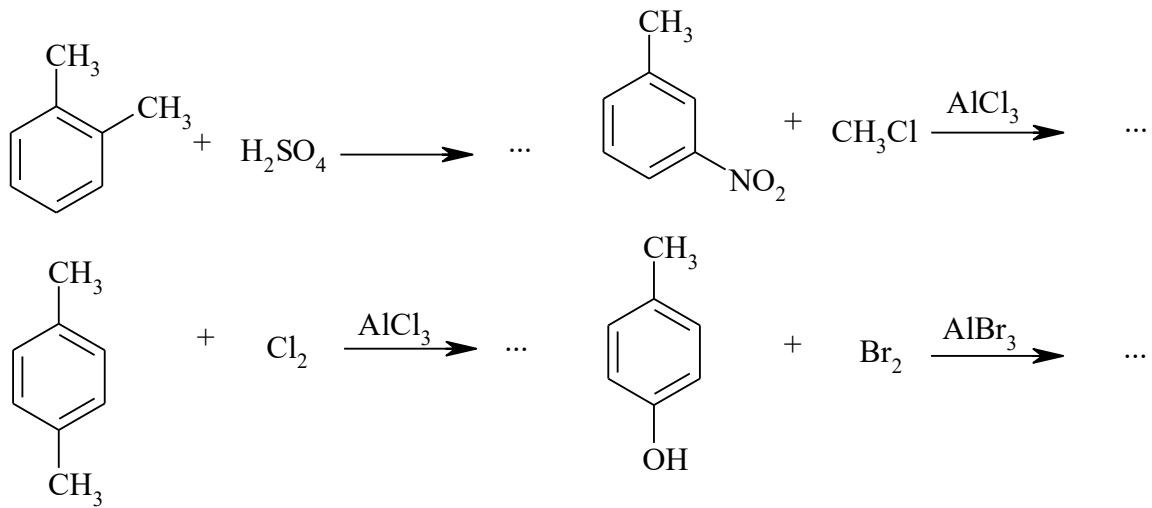
Контрольні завдання

1. Назвати види хімічних зв'язків у молекулах бензену, толуену, стирену, фенілацетилену.

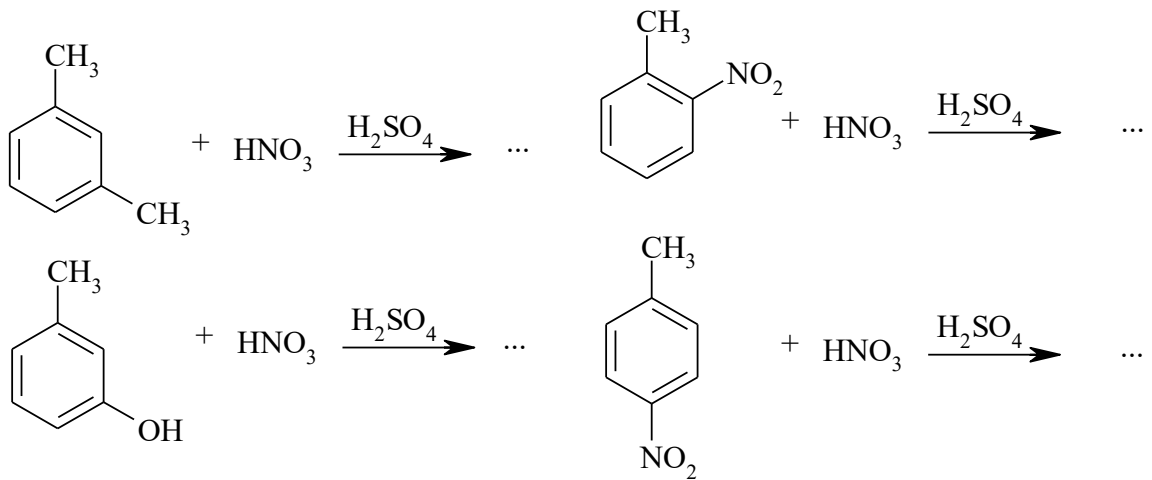
2. У якому валентному стані знаходиться атом Карбону в молекулі бензену?
Подати схематично просторову конфігурацію молекули бензену.
3. Написати структурні формули сполук: *o*-ксилен; ізопропілбензен; 1-бутил-3-етилбензен; *n*-етилстирен.
4. Навести структурні формули бензену, циклогексану та циклогексену й описати характер хімічного зв'язку в бензені. Назвати два факти, які доводять, що в бензені знаходиться делокалізована система електронів. Порівняти між собою реакції бензену, циклогексану й циклогексену з бромом при відношенні реагентів 1:1.
5. Написати схеми отримання бензену з таких вихідних речовин: ацетилену; циклогексану; бензойної кислоти.
6. За допомогою яких реакцій можна здійснити такі перетворення:
а) циклогексадієн \rightarrow бензен; б) стирен \rightarrow фенілацетилен; в) гептандіова кислота \rightarrow бензен?
7. Запропонувати схему отримання мезитилену з: а) метилацетилену; б) пропілену.
8. Написати схеми отримання толуену, *o*-ксилену, цимену.
9. Які вуглеводні отримують при каталітичній ароматизації 2-метил-гексану, *n*-гептену, *n*-октану?
10. Отримати реакцією Вюрца–Фіттіга такі вуглеводні: *n*-етилтолуен; ізобутилбензен; 1,3-діетилбензен.
11. За допомогою яких реакцій можна отримати ароматичні вуглеводні з наступних сполук: а) бензену й оцтового ангідриду; б) толуену та хлористого бутирилу; в) *m*-бромотолуену й бромистого пропілу?
12. Порівняти реакції, характерні для бензену та циклогексану.
13. Які два реагенти реагують і з етиленом, і з бенzenом? Написати рівняння реакцій; структурні формули й дати назви продуктів цих реакцій.
14. Пояснити, чому лужний перманганат калію реагує з толуеном, але не реагує з бенzenом.

15. Які продукти взаємодії бензену й толуену з: *a)* хлорометаном і хлоридом алюмінію; *б)* ацетилхлоридом і хлоридом феруму (III); *в)* сумішшю концентрованих нітратної і сульфатної кислот.
16. Написати рівняння, за якими з толуену можна отримати 2-хлоротолуен, 4-хлоротолуен, хлорометилбензен.
17. Суміш яких вуглеводнів утворюється при алкілуванні толуену пропіленом у присутності AlCl_3 ?
18. Написати схеми окиснення толуену, бутилбензену, *o*-ксилену, цимену.
19. З бензену й пропілового спирту отримати пропілбензен й ізопропілбензен. Отримані вуглеводні окиснити KMnO_4 .
20. Запропонувати схеми отримання з толуену таких сполук: 2-хлоро-4-нітробензойної кислоти; 5-бромо-2-толуенсульфонової кислоти.
21. Пояснити причини різної реакційної здатності бензену й толуену щодо електрофілів.
22. Який тип реакцій найбільш характерний для бензену? Написати рівняння трьох різних реакцій цього типу. Який каталізатор часто використовується в цих реакціях? Написати механізм однієї з таких каталітичних реакцій, детально пояснивши, як діє каталізатор. Запропонувати можливий варіант такої реакції:
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + (\text{CH}_3)_3\text{SiBr}.$$
23. Бензен реагує з пропенем у присутності гідроген хлориду, утворюючи ізопропілбензен. Написати рівняння реакції. Написати формулу карбокатиона, який утворюється при протонуванні пропену, і формулу інтермедіта, який утворюється при приєднанні карбокатиона до бензену. Цей інтермедіт втрачає протон, перетворюючись в ізопропілбензен. Що далі відбувається із цим протоном?
24. Якого типу реагенти атакують бензенове ядро в реакціях заміщення? Указати, якого типу реагенти використовуються при: *a)* нітруванні бензену; *б)* ацилюванні бензину; *в)* сульфуванні бензену; *г)* алкілуванні бензену.

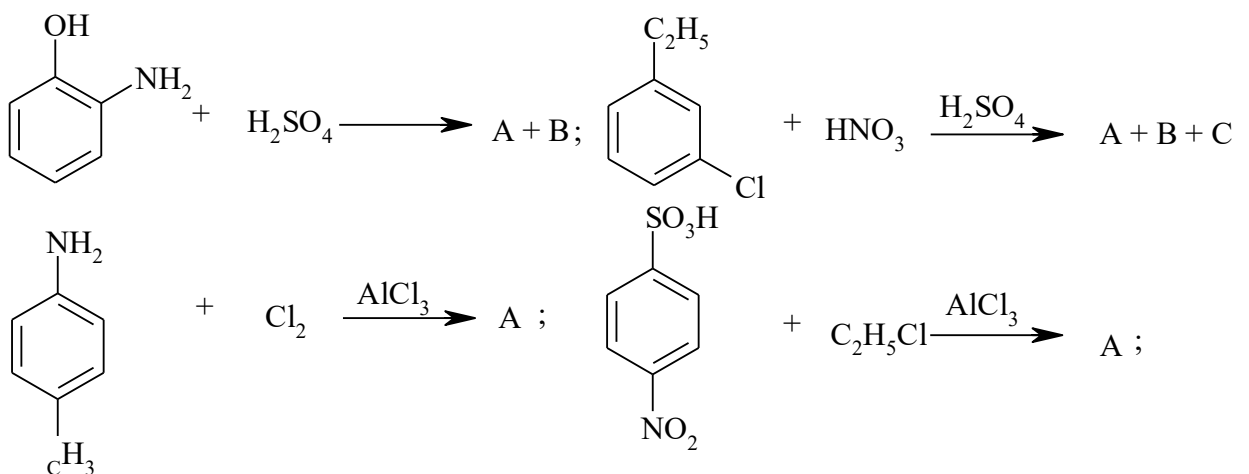
25. Як реагують з бенzenом і толуеном хлор і нітратна кислота? У чому полягає відмінність? Написати рівняння реакцій.
26. Пояснити, чому при УФ-опроміненні 1 моль бензену реагує з хлором кількістю 3 моль без утворення гідроген хлориду, а в присутності ферум (III) хлориду 1 моль бензену реагує з 1 моль хлору з виділенням гідроген хлориду. Написати рівняння реакцій та вказати умови їх протікання.
27. Яка структурна формула вуглеводню складу C_9H_{12} , якщо при окисненні він утворює бензентрикарбовону кислоту, а при бромуванні в присутності $FeCl_3$ – тільки одне монобромпохідне.
28. Написати структурну формулу речовини C_9H_{12} , яка знебарвлює бромну воду, при окисненні хромовою сумішшю утворює бензойну кислоту, а при окисненні за Вагнером – 3-фенілпропан-1,2-діол.
29. Установити будову речовини C_8H_6 , яка знебарвлює бромну воду, утворює осад з амоніачним розчином аргентум оксиду, а при окисненні дає бензойну кислоту.
30. Написати структурні формули вуглеводнів складу C_7H_8 , C_8H_{10} , які при окисненні утворюють бензойну кислоту.
31. В яких умовах бензен реагує з: а) хлором; б) хлорометаном; в) ацетилхлоридом; г) сульфатною кислотою?
32. Написати рівняння реакцій бензену і пропену з: а) воднем; б) хлором; в) сульфатною кислотою. Вказати умови протікання цих реакцій. Навести механізм реакції хлору з пропеном і бенzenом.
33. Здійснити перетворення і назвати усі сполуки:
бензен + $C_6H_5Br(AlCl_3) \rightarrow A + HNO_3(H_2SO_4) \rightarrow B + KMnO_4(t) \rightarrow B$.
34. Здійснити перетворення і назвати усі сполуки:
бензен + $CH_3-CH=CH_2(AlCl_3) \rightarrow A + H_2SO_4 \rightarrow B + KMnO_4(t) \rightarrow B$.
35. Здійснити перетворення і назвати усі сполуки:
бензен + $CH_3COCl(AlCl_3) \rightarrow A + [H] \rightarrow B + [O] \rightarrow B$.
36. Пояснити принцип неузгодженої орієнтації на прикладі реакцій:



37. Пояснити принцип узгодженої орієнтації на прикладі наступних реакцій:



38. Написати наступні рівняння реакцій:



РОЗДІЛ 2

ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ ОКСИ– ТА ОКСОСПОЛУКИ. ВУГЛЕВОДИ

ТЕМА 6. ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ РЕАКЦІЇ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ

Галогенопохідні аліфатичного й ароматичного ряду займають чільне місце в органічному синтезі: вони легко добуваються з відповідних вуглеводнів і можуть вступати в різні перетворення. Галоген, сполучений з атомом Карбону, є слабкою основою. Його у вигляді іона можна легко замінити на сильнішу основу, тобто на іншу нуклеофільну частинку. Тому для галогеноалканів характерними є реакції нуклеофільного заміщення (S_N -реакції). Реакційна здатність галогенопохідних залежить від будови алкільного радикала: третинні та алільні похідні реагують за механізмом S_N1 , первинні та вторинні, як правило – за механізмом S_N2 .

Швидкість реакції S_N2 залежить від концентрації обох реагуючих речовин. Реакція проходить через перехідний стан, в якому атом Карбону частково сполучений з *Nuc*-групою і, крім, того, цей же атом ще не втратив зв'язку з галогеном. Іншими словами, зв'язок *C–Nuc* у цьому стані ще не повністю утворився, а зв'язок *C–Hal* ще не зовсім розірвався. У перехідному стані утворення зв'язку між атомом Карбону і *Nuc*-групою і розрив зв'язку *C–Hal* відбуваються одночасно (синхронно). S_N2 -реакції відбуваються з повним обертанням конфігурації.

Швидкість реакції S_N1 залежить від концентрації тільки однієї речовини. Реакція відбувається у дві стадії: на першій повільній стадії із третинного галогеналкілу утворюється іонна пара – третинний карбонієвий катіон і аніон галогену Карбонієвий іон на другій стадії швидко взаємодіє з нуклеофілом Перша стадія відбувається повільно і визначає швидкість всього процесу. Тому весь процес заміщення галогену біля третинного атома Карбону проходить відповідно до кінетичного рівняння першого порядку (S_N1). Якщо в S_N1 -реакцію вступає оптично активна галогенопохідна сполука, то продукт заміщення галогену на *Nuc*-групу

являє собою суміш сполуки з протилежною конфігурацією і рацемату. Отже, S_N1 -реакції відбуваються з частковою рацемізацією.

Атом галогену, що розміщується біля атома Карбону з подвійним зв'язком (хлорвініл, ароматичні галогенопохідні), має низьку рухливість і тому майже не вступає в реакції нуклеофільного заміщення. Рухливість атома галогену істотно підвищується при наявності електроноакцепторних замісників в *орто*- і *пара*-положеннях бензольного ядра. В цьому випадку можуть реалізуватись реакції нуклеофільного заміщення за механізмом S_N2 . Неактивовані ароматичні галогенопохідні реагують за механізмом відщеплення – приєднання (через дегідробензен). Атоми галогенів ароматичних галогенопохідних виявляють статичний $-I$ -ефект і динамічний $+M$ -ефект та належать до дезактивуючих замісників першого роду, проте проявляють *орто*- і *пара*-орієнтуючу дію.

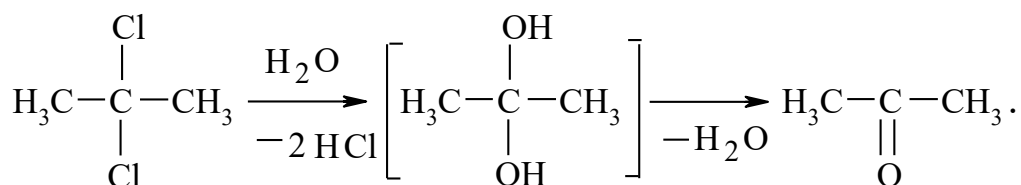
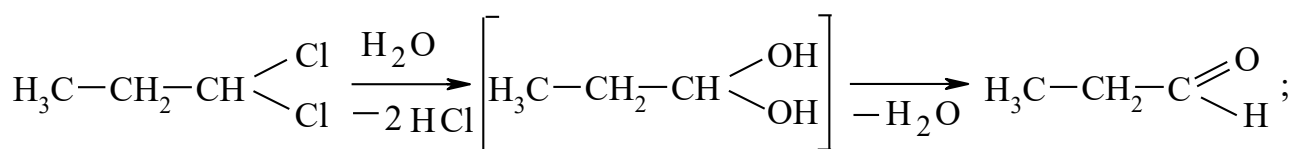
Приклади розв'язування задач

Задача 1. Визначити будову сполуки складу $C_3H_6Cl_2$, яка при гідролізі утворює двохатомний спирт складу $C_3H_8O_2$, при дії спиртового розчину луку – C_3H_5Cl . Остання сполука з водою не реагує, при обробці її амідом натрію виділяється вуглеводень складу C_3H_4 .

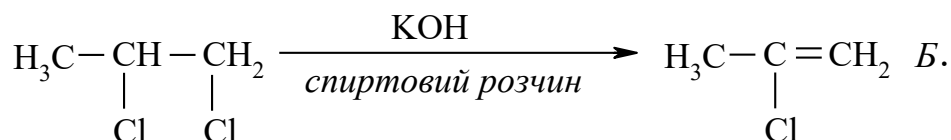
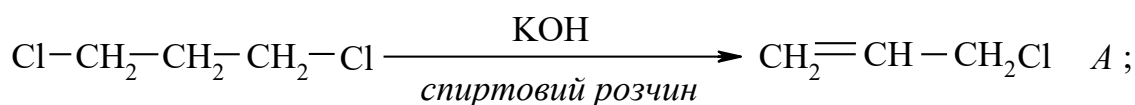
Розв'язання: Брутто-формулі $C_3H_6Cl_2$ відповідають чотири ізомери:

1. $CH_2Cl-CH_2-CH_2Cl$ – 1,3-дихлорпропан;
2. $CHCl_2-CH_2-CH_3$ – 1,1-дихлорпропан;
3. $CH_3-CHCl-CH_2Cl$ – 1,2-дихлорпропан;
4. $CH_3-CCl_2-CH_3$ – 2,2-дихлорпропан.

Внаслідок гідролізу утворюється двохатомний спирт, і сполуки 2 та 4 можна не розглядати, тому що при гідролізі вони утворюють альдегід або кетон:

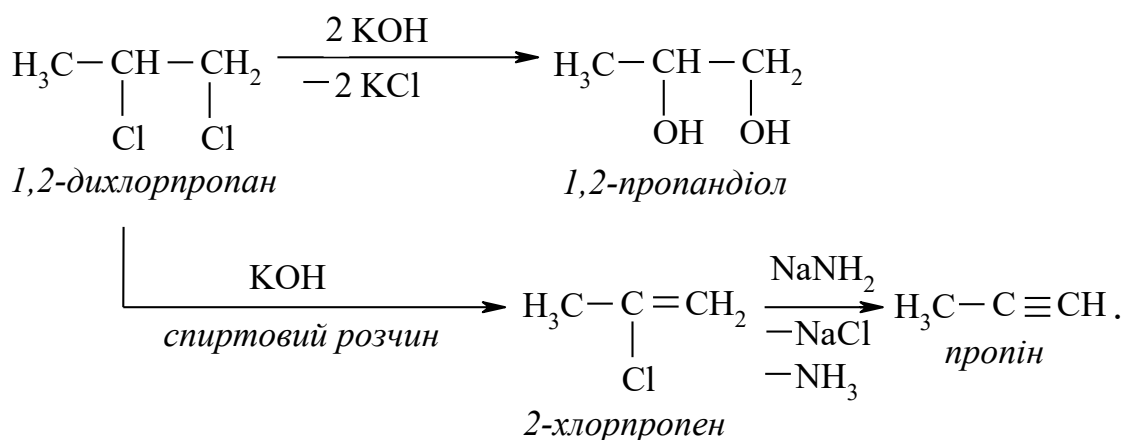


Для сполук 1 і 3 розглянемо реакцію дегідрохлорування – спочатку відщеплення однієї молекули HCl:



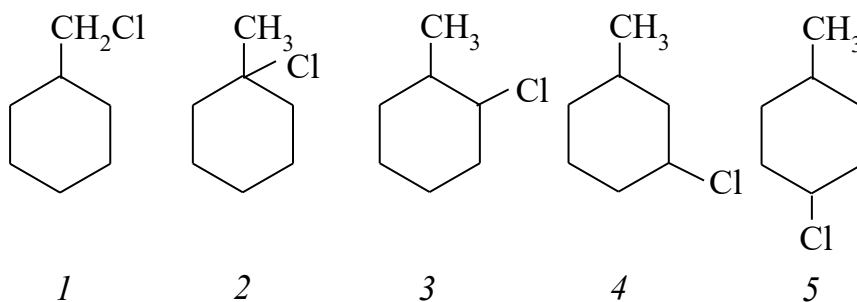
Сполука *A* – алілхлорид – має рухливий атом хлору, тому легко гідролізується; отже, ізомер 1 також можна не розглядати. Ізомер 3, відщеплюючи HCl, утворює сполуку *B*, в якій атом галогену знаходиться біля атома Карбону з подвійним зв'язком і тому не вступає в реакцію гідролізу.

Отже, сполука складу C₃H₆Cl₂ має будову ізомеру 3 – 1,2-дихлорпропану. На закінчення слід дописати дві останні стадії і навести повністю схему перетворень та назви всіх сполук.

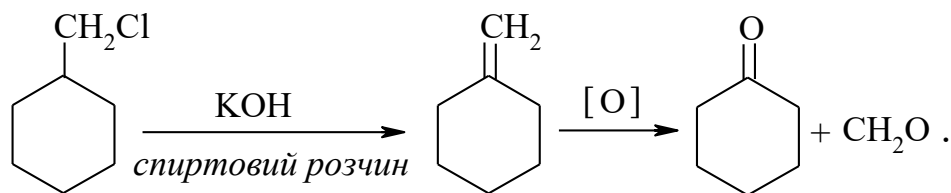


Задача 2. Визначити будову сполуки складу $C_7H_{13}Cl$, яка при дії спиртового розчину луку утворює один циклоалкен, подальше окиснення якого призводить до утворення метиладипінової кислоти.

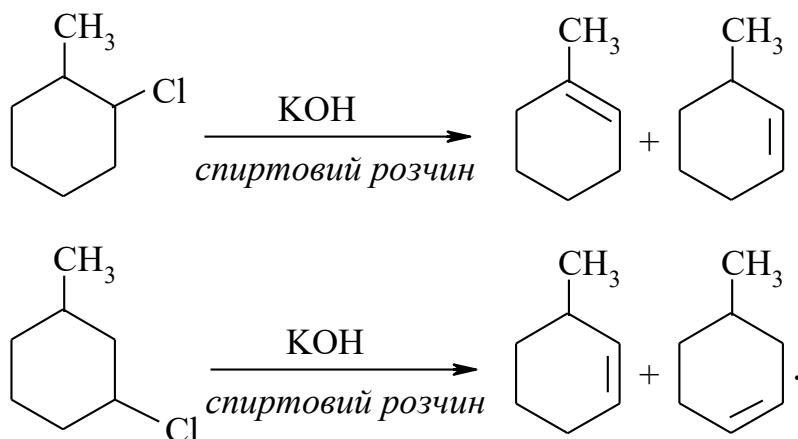
Розв'язання: Оскільки при окисненні утворюється метиладипінова кислота (метилгександіова кислота), то сполука складу $C_7H_{13}Cl$ є похідним циклогексану і може бути одним з п'яти ізомерів:



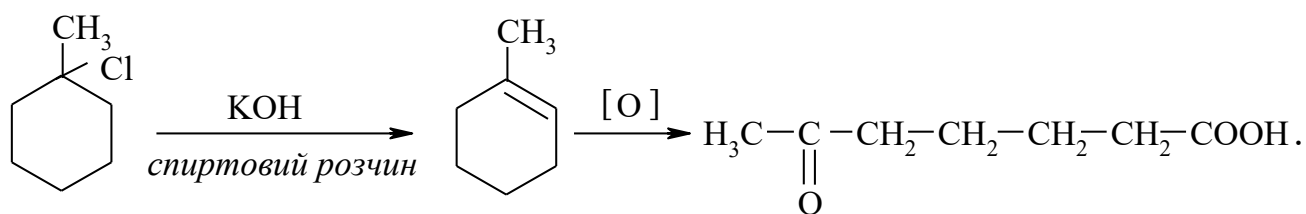
Сполуку 1 можна не розглядати, тому що при окисненні її похідного не утворюється метиладипінова кислота:



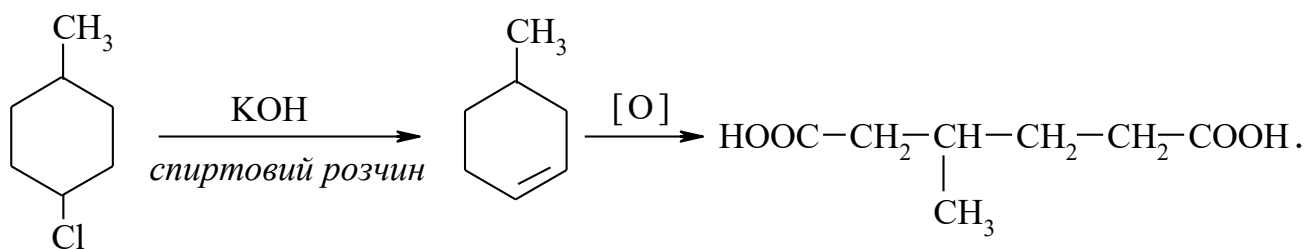
Ізомери 3 та 4 також не відповідають умові задачі, бо утворюють при дії спиртового розчину луку кілька циклоалкенів:



Сполука 2 утворює один циклоалкен, але він окиснюється не до метиладипінової кислоти:

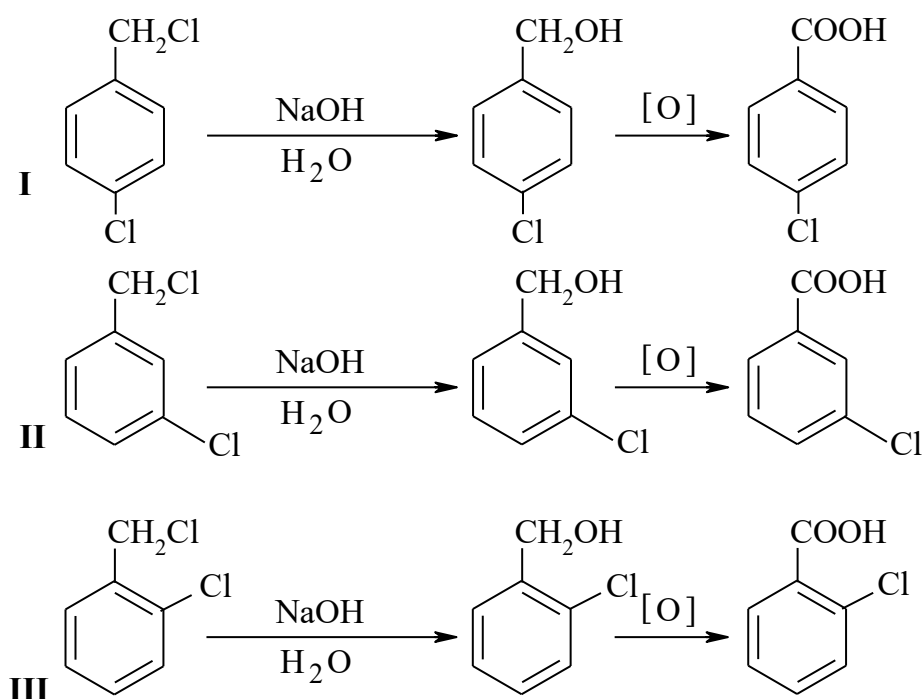


Отже, лише галогенопохідне 5 (1-метил-4-хлорциклогексан) відповідає усім умовам задачі:



Задача 3. Визначити будову сполуки складу $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2$, яка взаємодіє з водним розчином лугу при слабкому нагріванні з утворенням речовини складу $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}$. Остання окиснюється до сполуки складу $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$, в якій замісники виявляють неузгоджену орієнтацію в реакціях електрофільного заміщення.

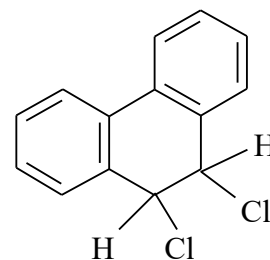
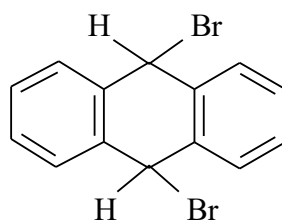
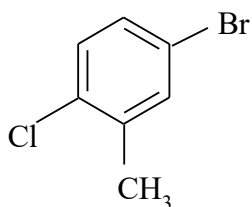
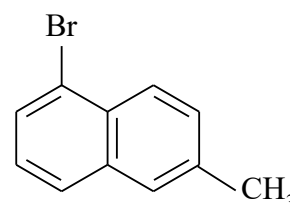
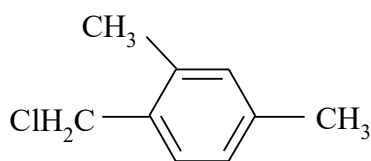
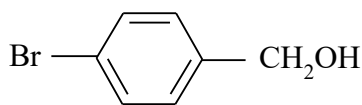
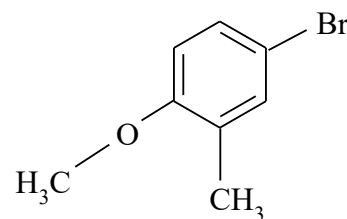
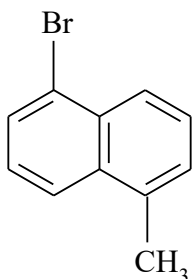
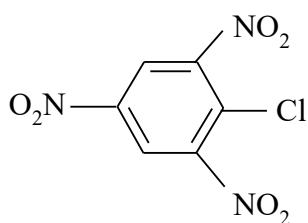
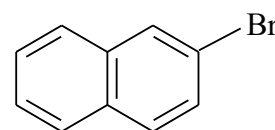
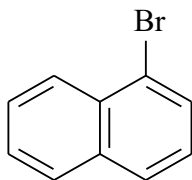
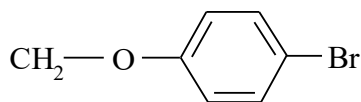
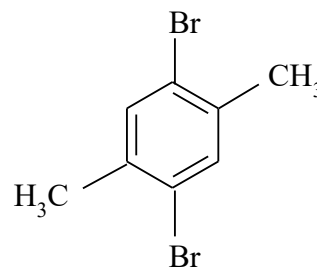
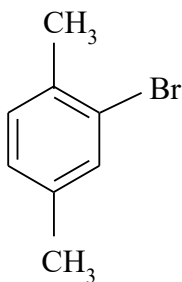
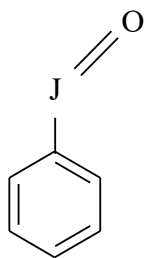
Розв'язання: З умови задачі видно, що в сполуці, яка досліджується, один атом хлору активніший, а відтак він знаходиться в боковому ланцюзі. Другий атом хлору менш активний, отже, зв'язаний з ароматичним ядром. Його положення можна визначити, розглянувши можливі ізомерні сполуки складу $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$, які утворюються при окисненні:

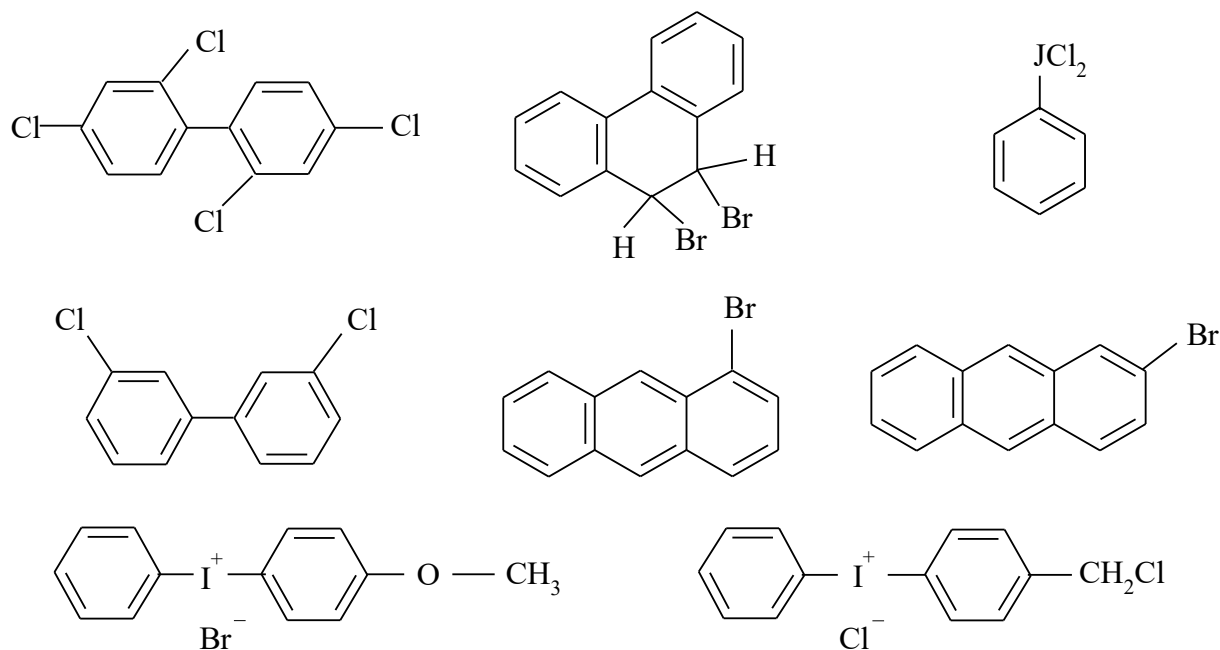


Отже, всім умовам задачі відповідає сполука II (*m*-хлорбензил хлористий), яка утворює при окисненні *m*-хлорбензойну кислоту. В цій кислоті замісники виявляють неузгоджену орієнтацію в реакціях електрофільного заміщення.

Контрольні завдання

1. Назвати такі галогенопохідні вуглеводні:





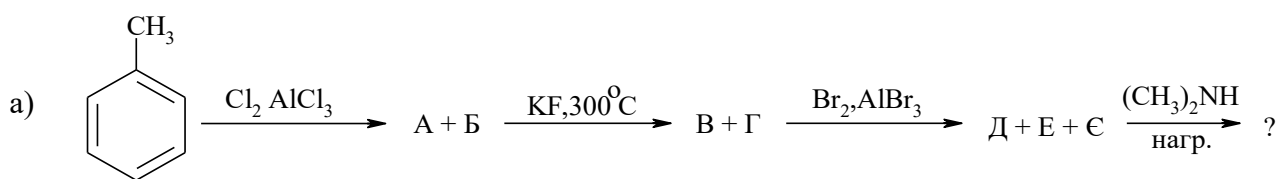
2. Навести механізми:

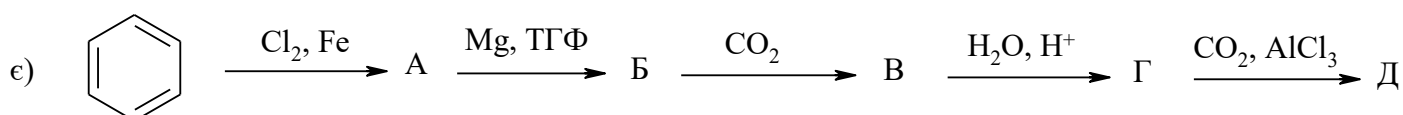
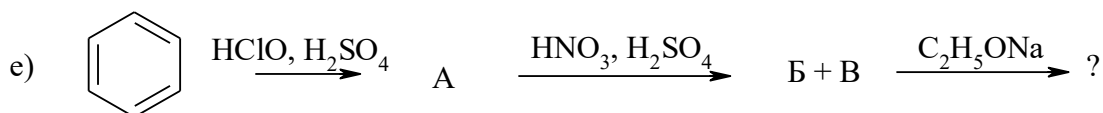
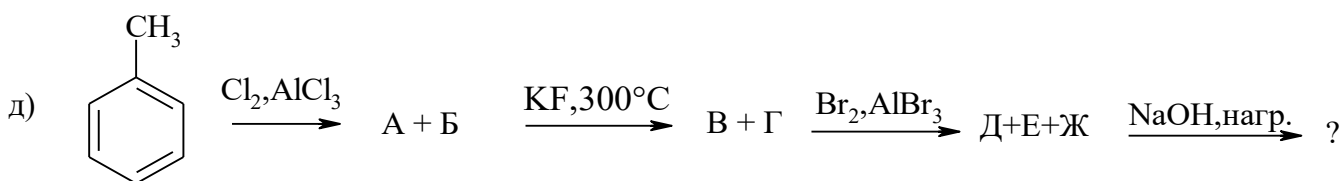
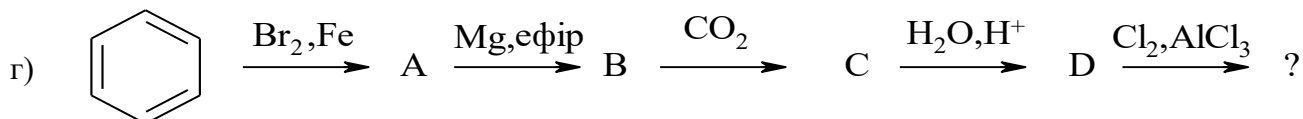
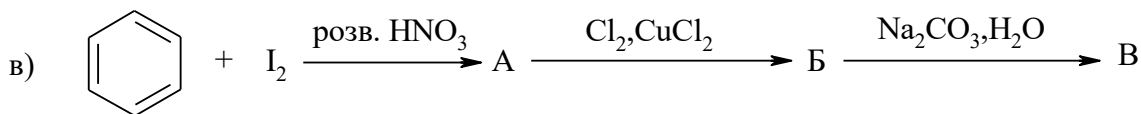
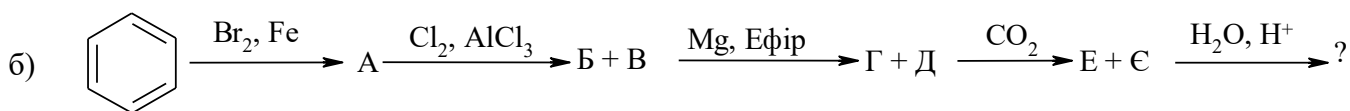
- йодування бензену у присутності H_2O_2 ;
- хлорування толуену при дії ультрафіолетового освітлення;
- бромування бензену у присутності залізних ошурок;
- йодування бензену при дії ICl ;
- хлорування толуену при УФ-освітленні;
- хлорування бензену у присутності хлориду алюмінію;
- бромування толуену у присутності броміду цинку;
- хлорметилування бензену;
- йодування бензену у присутності H_2SO_5 ;
- взаємодії *o*-бромтолуену з амідом натрію;
- взаємодії *n*-хлортолуену з концентрованим розчином гідроксиду натрію;
- заміщення хлору в 2,4-динітрохлорбензені;
- *m*-бромтолуену з амідом натрію.

3. Навести:

- два методи одержання фторбензену;
- два методи одержання хлористого бензилу;
- два різні приклади одержання бензилу хлористого;

- два методи одержання фторбензену;
 - два методи одержання хлористого бензилу;
 - два різні приклади одержання йодозобензену.
4. Які речовини одержаться при взаємодії бромбензену, *m*-бромтолуену з такими металами: а) натрій; б) магній в ефірі; в) літій?
 5. Навести три різні схеми реакцій введення галогену в бензенове ядро через солі діазонію.
 6. Які речовини одержаться при вільнорадикальному хлоруванні *o*-, *n*-, *m*-нітротолуену?
 7. Навести схеми одержання фтор- і йодбензену з солі діазонію.
 8. Як змінюється рухливість атома галогену у наступних галогенопохідних в залежності від їх будови. (Дається три речовини). Пояснити.
 - етилхлорид, метилхлорид, бутилхлорид,
 - *втор*-бутилхлорид, *ізо*-бутилхлорид, *трет*-бутилхлорид,
 - бензилхлорид, алілхлорид, хлорбензен,
 - 1-хлор-2-фенілетан, вінілхлорид, 1-хлор-1-фенілетан,
 - 1-хлорнафтаден, 2-хлорнафтаден, хлорбензен,
 - *o*-нітрохлорбензен, *m*-нітрохлорбензен; *n*-нітрохлорбензен,
 - 2,4-динітрохлорбензен, 3,5-динітрохлорбензен, 2,6-динітрохлорбензен.
 9. Як змінюється рухливість атома галогену у наступних галогенопохідних в залежності від галогену:
 - бутилхлорид, бутилбромід, бутилйодид;
 - *трет*-бутилхлорид, *трет*-бутилбромід, *трет*-бутилйодид;
 - хлорбензен, бромбензен, йодбензен.
 10. Заповнити схеми наступних перетворень:





11. Пояснити механізм реакції взаємодії бромистого *трет.*бутилу (бромистого *втор.*пропілу, бромистого етилу) з NaOH. Описати стереохімію реакції. Які фактори впливають на швидкість протікання даної реакції?
12. Пояснити вплив тих факторів, як природа відходячої групи, просторова будова сполуки, полярність розчинника на механізм перебігу S_N1 -реакцій.
13. Пояснити вплив тих факторів, як природа відходячої групи, просторова будова сполуки, полярність розчинника на механізм перебігу S_N2 -реакцій.
14. Яка стереохімічна будова продукту реакції:
 - R-2-хлорбутан + KOH (H₂O, кип'ятіння);
 - R-2-бром-3-метилбутан + KOH (H₂O, кип'ятіння);
 - R-2-хлор-3,3-диметилбутан + KOH (H₂O, кип'ятіння)?
15. Поняття амбідентних іонів. Навести приклади.
16. Написати схеми хімічних перетворень і вказати, які продукти утворюються при дії водного і спиртового розчинів лугу на:

- 2-метил-3-бромпентан;
- 2-метил-2-хлорбутан;
- 2,2-диметил-3-бромбутан;
- 2,3-диметил-2-хлорпентан.

17. Написати схеми хімічних перетворень і пояснити за яким механізмом (*E1* чи *E2*) відбувається відщеплення гідрогенгалогеніду від:

- хлористого *трет.*бутилу;
- хлористого пропілу;
- хлористого *втор.*пропілу.

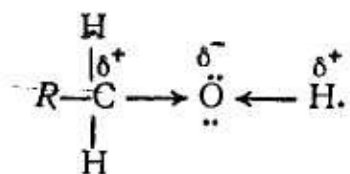
18. Описати механізм дегідратації:

- 3-метилбутан-2-олу;
- 2-метилпентан-3-олу;
- *трет.*бутанолу

та вказати умови перебігу даної реакції.

ТЕМА 7. ОКСИСПОЛУКИ

До оксигеновмісних похідних вуглеводнів (оксисполук) відносять спирти та феноли. Спирти є високореакційноздатними сполуками завдяки наявності в їх молекулах полярної групи ОН. Наявність у молекулах спиртів гідроксильної групи зумовлює їх кислотно-основні властивості. Оскільки атом Оксигену цієї групи більш електронегативний, ніж атоми Карбону та Гідрогену, то електронна густина зміщується від цих атомів до Оксигену. Зв'язки $O\leftarrow H$ і $C\rightarrow O$ поляризуються:



Тому в хімічних реакціях спирти можуть віддавати протон і виявляти, таким чином, кислотні властивості. Крім того, на атомі Оксигену гідроксильної групи спирту є вільні пари електронів. За рахунок цих електронів (у реакціях виявляє активність тільки одна електронна пара) спирти можуть також приєднувати протон

до атома Оксигену ОН-групи і виявляти при цьому основні властивості. Для спиртів існують реакції, які відбуваються як з участю атома Гідрогену гідроксильної групи (кислотні властивості), так і з участю всієї гідроксильної групи (основні властивості). Отже, спирти мають амфотерні властивості. Але як кислотні, так і основні властивості в них виражені дуже слабо.

Спирти – практично нейтральні речовини, але атом Гідрогену гідроксильної групи, у зв'язку з її високою полярністю, може виявляти кислотні властивості (взаємодія з активними металами, з магнійорганічними сполуками).

Спирти виявляють і основні властивості (взаємодія з сильними кислотами, реакції нуклеофільного заміщення гідроксильної групи: з галогеноводнями, з галоїдними сполуками фосфору і з хлористим тіонілом).

Фенолами називають органічні сполуки, які містять гідроксильну групу, безпосередньо сполучену з карбоновим атомом бензенового ядра. Найпростішим з них є оксибензен. Його переважно називають фенолом. Якщо гідроксильна група ароматичного вуглеводню сполучена з карбоновим атомом бічного ланцюга, то такі оксисполуки називають ароматичними спиртами. Хімічні властивості фенолів визначаються гідроксильною групою і сполученням з нею бензольним ядром. Внаслідок p, π -спряження електронна густина на атомі Оксигену в молекулі фенолу зменшується. Тому Оксиген, як більш електронегативний елемент, ніж Гідроген, притягує до себе електронну гуστину від атома Гідрогену, але значно сильніше, ніж у випадку аліфатичних спиртів, у яких немає p, π -спряження. Це приводить до збільшення полярності Н–О-зв'язку в молекулах фенолів і підвищення активності атома Гідрогену цієї групи. В результаті кислотні властивості фенолів посилюються і виражені значно сильніше, ніж у спиртів.

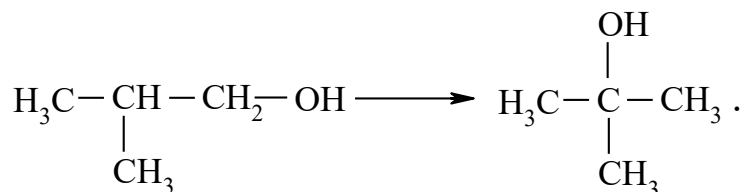
На кислотні властивості фенолу впливають введення в ароматичне ядро замісника і його положення в цьому ядрі відносно ОН-групи. Електронодонорні замісники послаблюють (зменшують) кислотні властивості фенолів, а електроноакцепторні замісники – підсилюють (підвищують) ці властивості. Особливо значний вплив на зміну кислотності фенолів мають замісники в *орто*- і *пара*-положеннях, які в даному випадку знаходяться в p, π -спряженні з

електронами ОН-групи. Замісники в *мета*-положенні, не спряжені з фенольним гідроксилом, мало впливають на зміну кислотності фенолу.

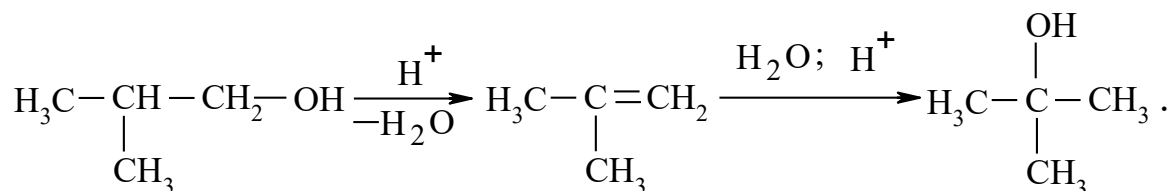
Приклади розв'язування задач

Задача 1. З *ізо*бутилового спирту одержати *трет*-бутиловий спирт.

Розв'язання: Спочатку напишемо схему перетворення, в якій полягає суть завдання:

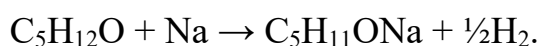
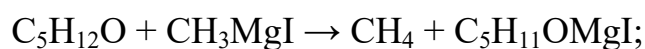


Вихідний і кінцевий продукти перетворення є ізомерами, відрізняються один від одного тільки положенням гідроксильної групи. Щоб перенести ОН-групу від первинного атома Карбону до третинного, потрібно *ізо*бутиловий спирт перетворити на алкен, з якого кислотною гідратацією добути потрібний третинний спирт. Цей хімічний процес можна записати так:



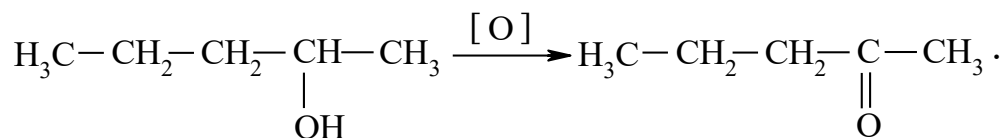
Задача 2. Визначити будову сполуки складу $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, якщо вона реагує з металічним натрієм, з метилмагнійїодидом взаємодіє з виділенням метану, а при енергійному окисненні утворює суміш мурашиної, оцтової, пропіонової та масляної кислот.

Розв'язання: При порівнянні першої та другої умов завдання можна зробити висновок, що запропонована сполука є спиртом, оскільки саме спирти з реактивом Грін'єра утворюють алкани, а з металічним натрієм – відповідні алкоголяти:

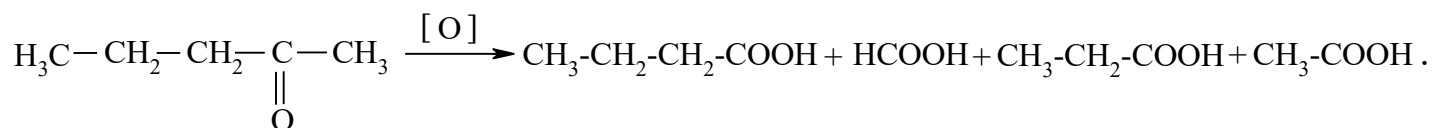


З двох останніх умов завдання видно, що ми маємо справу з вторинним спиртом. Відомо, що він легко окиснюється до кетонів, які при енергійному окисненні утворюють чотири різні кислоти (відповідно до правила Попова – Вагнера).

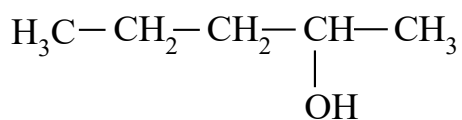
У нашому випадку:



Положення гідроксильної групи встановлюється за результатами енергійного окиснення:

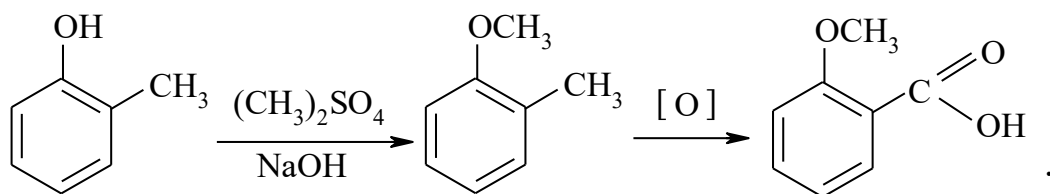


Отже, вихідна сполука – метилпропілкарбінол, будова якої така:



Задача 3. Сполука складу $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ дає забарвлення з ферум (III) хлоридом, розчиняється у водному розчині лугу. Продукт її метилування диметилсульфатом при окисненні утворює *o*-метоксибензойну кислоту. Що це за речовина?

Розв'язання: Сполука складу $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ належить до гідроксисполук ароматичного ряду. З умови задачі видно, що ця речовина – метилфенол, бо вона дає забарвлення з ферум (III) хлоридом та розчиняється у водному розчині лугу. Окиснення продукту метилування до *o*-метоксибензойної кислоти свідчить про те, що гідроксигрупа знаходиться в *орто*-положенні відносно метильної. Отже, вихідна сполука – *o*-крезол. Наведемо рівняння реакцій, які доводять будову речовини:



Контрольні завдання

1. Написати формули наступних оксисполук:
 - всіх ізомерних ароматичних оксисполук складу $C_8H_{10}O$ (C_7H_8O , $C_6H_6O_2$, $C_6H_6O_3$). Назвати їх.
 - всіх ізомерних диметилфенолів (діетилфенолів, динітрофенолів);
2. Написати формули наступних оксисполук:

– <i>o</i> -окситолуену,	– 2,3-динітробензилового спирту,
– β -фенілетилового спирту,	– 2,4-динітробензилового спирту,
– β -фенілпропілового спирту,	– 2,5-динітробензилового спирту,
– <i>n</i> -толїлетилкарбінолу,	– метил- <i>n</i> -нітрофенілкарбінолу,
– <i>o</i> -оксибензилового спирту,	– етилфенілбензилкарбінолу,
– 2-фенілпропан-2-олу,	– диметилбензилкарбінолу,
– метилфенілкарбінолу,	– диметилфенілкарбінолу,
– фенілбензилкарбінолу,	– метил- <i>m</i> -толїлкарбінолу,
– <i>n</i> -ізопропілфенолу,	– етилбензилкарбінолу,
– етил- <i>o</i> -толїлкарбінолу,	– <i>n</i> -(<i>m</i> -, <i>o</i> -) толїлфенілкарбінолу,
– етилфенілкарбінолу,	– фенол-3,4-дисульфокислоти,
– <i>n</i> -бромфенолу,	– фенол-2,4-дисульфокислоти,
– <i>m</i> -нітрофенолу,	– етилфенілового ефіру,
– α -(β -) нафтолу,	– 5-метил-2-ізопропілфенолу,
– <i>o</i> -(<i>m</i> -, <i>n</i> -) крезолу,	– 4-метил-2-ізопропілфенолу,
– пірокатехіну,	– 2,3-діоксинафталену,
– резорцину,	– <i>m</i> -(<i>n</i> -) бромбензилового спирту,
– <i>o</i> -оксиетилбензену,	– <i>n</i> -метокситолуену,
– пікринової кислоти,	– 2,3-динітрофенолуетилового ефіру.
3. Одержати β -фенілетиловий спирт із оксиду етилену, бензену та інших необхідних реагентів.
4. За допомогою магнійорганічного синтезу одержати: бензиловий спирт і метилбензилкарбінол.

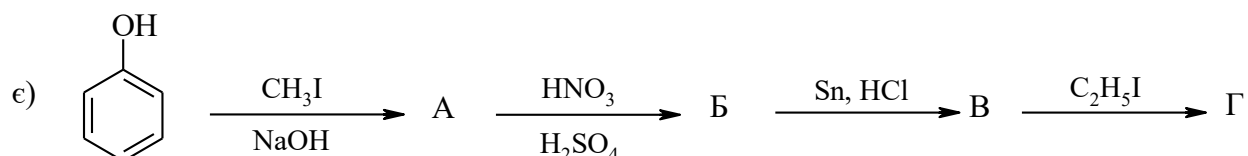
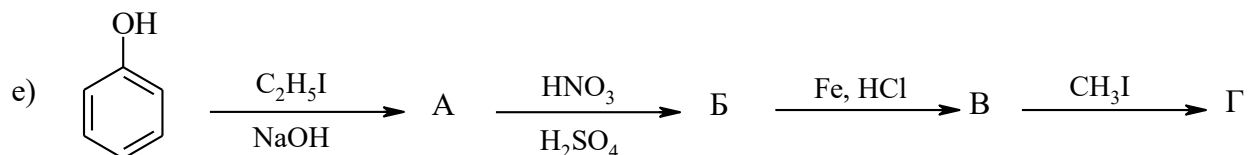
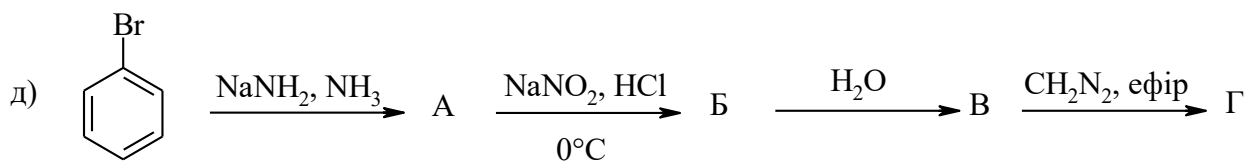
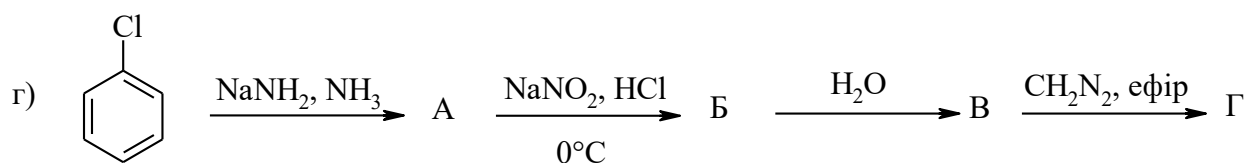
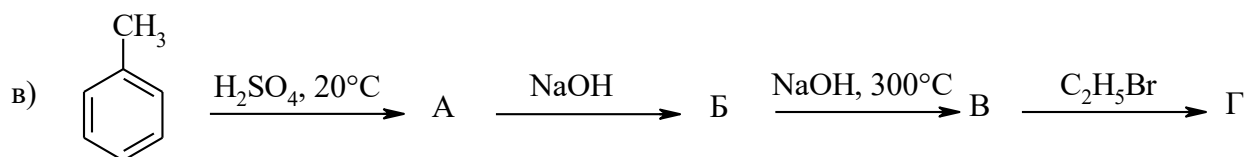
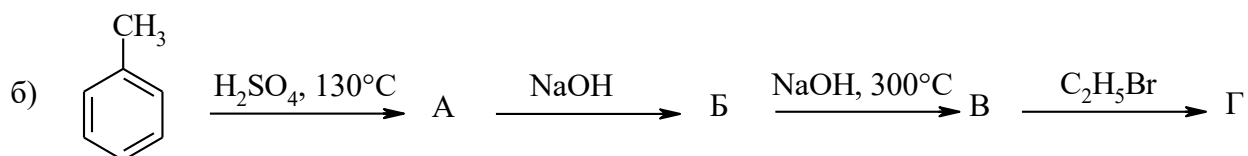
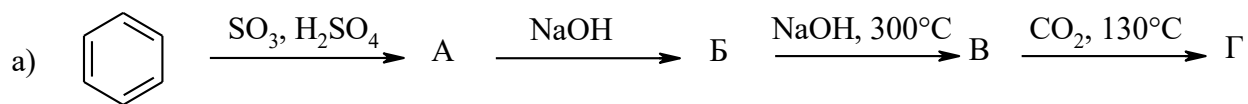
5. Як із бензену одержати *o*-крезол і 2,6-динітрофенол. Порівняйте вплив метильної групи і нітрогрупи на дисоціацію фенолів.
6. Одержати із *n*-толуїдину *n*-крезол. Як взаємодіє *n*-крезол з лугом, хлористим ацетилом.
7. Написати схеми реакцій одержання *n*-крезолу і бензилового спирту з толуену. За допомогою яких реакцій можна розділити ці сполуки.
8. Із бензену одержати анізол. Як взаємодіє анізол з бромом?
9. Написати схеми реакцій, за допомогою яких можна із бензену одержати *n*-фенолсульфокислоту, *n*-нітрофенол, *n*-крезол.
10. Як із толуену, використовуючи гідрооксид калію, сірчану кислоту та інші необхідні реактиви, одержати *n*-крезол?
11. Одержати із *n*-нітротолуену *m*-метиланізол.
12. Виходячи з бензену, аміаку та інших необхідних реагентів одержати *n*-хлорфенол.
13. Одержати із бензену наступні речовини без домішок:

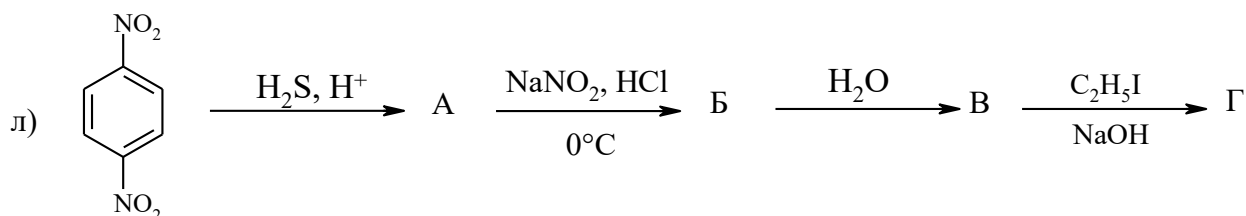
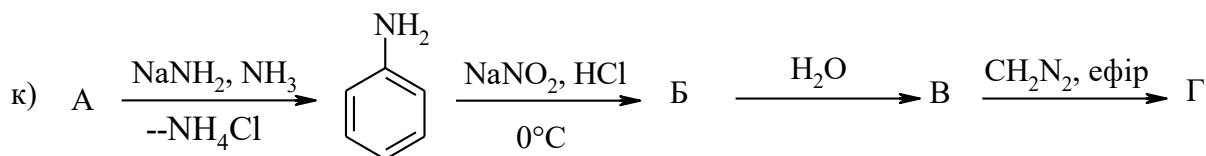
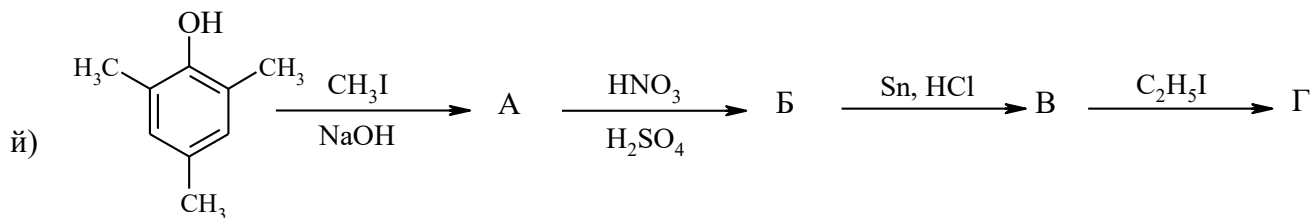
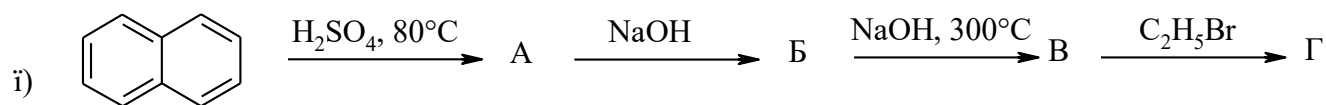
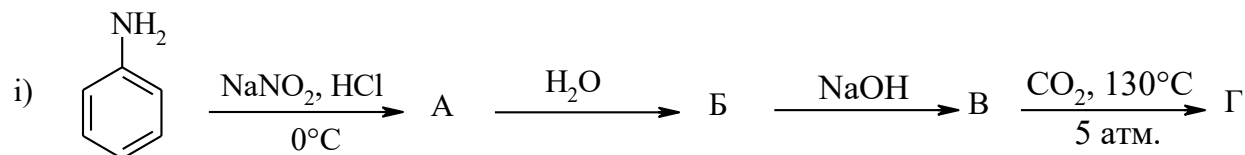
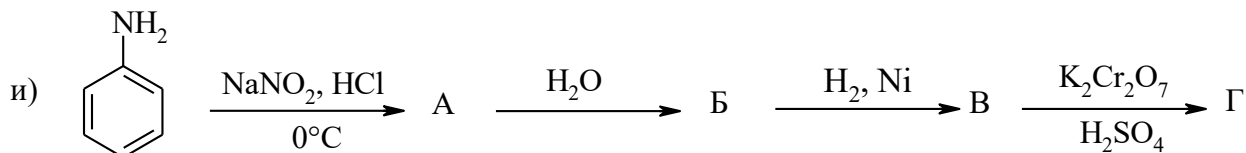
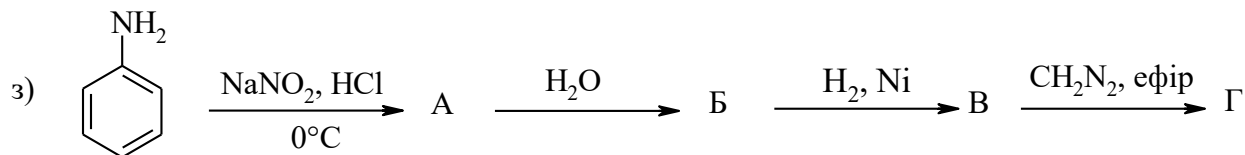
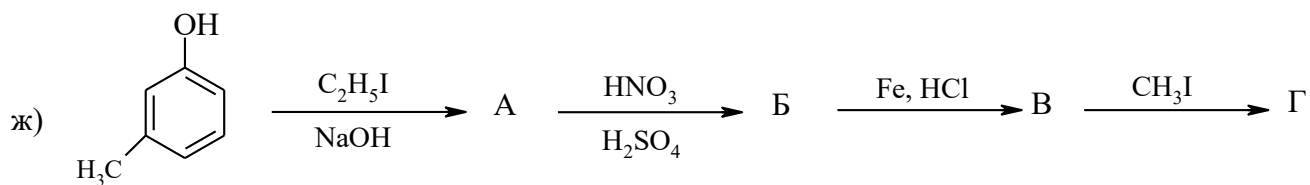
– <i>m</i> -бромфенол,	– дифеніловий етер,
– <i>o</i> -крезол,	– <i>n</i> -дибромбензен,
– анізол,	– 2,6-динітрофенол,
– гідрохінон,	– <i>n</i> -нітротолуен,
– пірокатехін,	– <i>o</i> -амінофенол,
– резорцин,	– резорцилову кислоту,
– <i>o</i> -нітрофенол,	– флюороглюцин.
14. Одержати із фенолу:
 - *o*-пропілфенол,
 - *o*-хлорфенілацетат,
 - 2,4-дихлорфеноксиацетальдегід.
15. За допомогою яких перетворень із бензену можна одержати *o*-бромфенол?
16. З толуену одержати бензиловий естер *n*-бромбензойної кислоти.
17. З аніліну одержати пікринову кислоту.
18. З *m*-крезолу (*n*-крезолу, *o*-крезолу) одержати бензен.

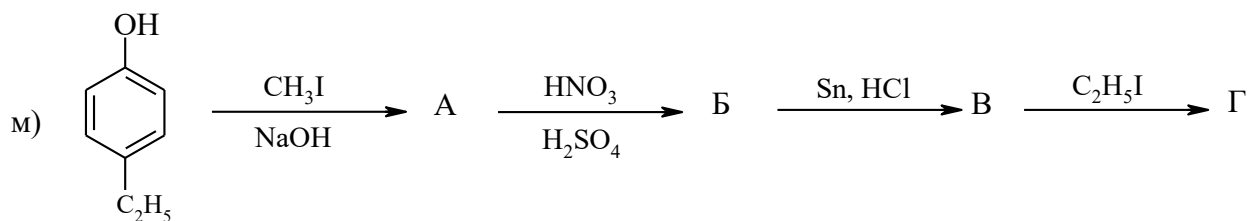
19. Запропонувати досліди, за допомогою яких можна довести, що *n*-оксибензиловий спирт містить одну фенольну і одну спиртову гідроксильну групу.
20. Який продукт утвориться при послідовній дії на оксибензен водню в присутності нікелю і нітратної кислоти при нагріванні. Навести схеми відповідних реакцій.
21. Яка структурна формула сполуки складу $C_6H_6SO_4$, якщо при дії водного розчину лугу вона дає речовину $C_6H_4SO_4Na_2$, а при сплавленні останньої з лугом і підкисненні мінеральною кислотою дає резорцин.
22. Утворення яких моносольфокислот можна очікувати при дії сульфатної кислоти на моноетиловий естер пірокатехіну?
23. Вказати шляхи перетворення *n*-амінофенолу в 2-бром-4-амінофенол.
24. Через діазосполуки одержати *o*-крезол, *m*-хлорфенол, *n*-бромфенол.
25. Записати формули і назви проміжних та кінцевих продуктів при послідовній дії на фенол сульфатної кислоти, лугу при сплавленні, води в кислому середовищі, диметилсульфату в лужному середовищі, нітратної кислоти.
26. Який продукт утвориться при взаємодії фенолу з п'ятихлористим фосфором. Що буде, коли на нього подіяти оцтовим ангідридом в лужному середовищі. Навести схеми відповідних реакцій.
27. Феноли порівняно з спиртами проявляють більш виражені кислотні властивості. Чим це пояснюється? Як змінюється кислотність фенолу при введенні в його молекулу електроноакцепторної групи, наприклад нітрогрупи (ціаногрупи)?
28. За допомогою яких реакцій можна відрізнити спирти від фенолів?
29. Вказати методи розділення суміші фенолу і гексилового спирту.
30. Вказати методи розділення суміші фенолу і циклогексилового спирту. Коли така суміш може утворитись.
31. За допомогою яких реакцій можна відрізнити фенол від бензилового спирту?
32. Описати промислові (лабораторні) методи одержання фенолів.

33. Вказати фактори, що впливають на кислотність фенолів. Відповідь обґрунтувати.
34. Які закономірності протікання реакцій нуклеофільного (електрофільного) заміщення в фенолах? Відповідь обґрунтувати.
35. Описати реакції галогенування фенолів.
36. Які Ви знаєте методи одержання двохатомних фенолів?
37. Описати хімічні властивості резорцину.
38. Написати рівняння реакцій, за допомогою яких можна одержати з фенолу поліамідні смоли капрон та нейлон (фенолформальдегідні смоли).
39. Який з ізомерних діоксибензенів більш активний в реакціях електрофільного заміщення? Чому?
40. Як відносяться до дії водного розчину лугу: *n*-крезол, резорцин, бензиловий спирт? Написати схеми реакцій. Назвати одержані продукти. У яких випадках реакція не проходить? Чому?
41. Який продукт утвориться при дії на розчин феноляту натрію вугільної кислоти? Про що це говорить.
42. Написати схему реакції, яка протікає при взаємодії феноляту натрію з хлорангідридом пропанової кислоти. До якого класу сполук відноситься одержаний продукт?
43. Використовуючи відповідні феноляти і галогенангідриди кислот одержати феноловий естер етанової кислоти і *n*-нітрофеніловий естер пропіонової кислоти.
44. Використовуючи відповідні феноляти і алкілгалогеніди одержати *ізо*пропіл-*о*-толіловий етер, етил-*м*-нітрофеніловий етер.
45. За допомогою яких реакцій можна одержати фенол-*п*-толіловий етер, феноловий естер масляної кислоти.
46. Написати схему реакції, яка протікає при дії 1 молекули бромю на *n*-фенолсульфокислоту (*о*-нітрофенол, резорцин). Пояснити схему реакції. Назвати утворений продукт.

47. Із яких сульфокислот можна одержати методом лужного сплавлення *o*-нітрофенол, *n*-крезол?
48. Написати схему послідовних реакцій, за допомогою яких можна одержати із бензену *n*-фенолсульфокислоту, *m*-нітрофенол. Пояснити реакції.
49. Навести схеми реакцій, які протікають при взаємодії *n*-крезоляту натрію (феноляту натрію) з бромистим пропілом, хлористим ацетилом.
50. Написати схему утворення феноло-формальдегідної смоли. Чи можна одержати феноло-формальдегідну смолу з 2,4-диметилфенолу?
51. Заповнити схеми наступних перетворень:







ТЕМА 8. КАРБОНІЛЬНІ СПОЛУКИ

Альдегіди і кетони мають високу і різноманітну реакційну здатність. Вони вступають у численні реакції приєднання до карбонільної групи, в реакції заміщення атомів Гідрогену біля α -карбонівих атомів, у реакції конденсації і полімеризації.

Реакції приєднання альдегідів і кетонів зумовлені наявністю в їх молекулах карбонільної групи, зокрема подвійного зв'язку. Подвійний зв'язок між атомами Карбону і Оксигену в групі $>C=O$ полярний, тому його хімічна активність значно вища, ніж подвійного зв'язку $C=C$, наприклад, в етилені. У зв'язку з цим для альдегідів і кетонів можливі реакції приєднання нуклеофільного A_N - і електрофільного A_E -механізму. Електронодонорні замісники знижують електрофільність Карбону карбонільної групи, електроноакцепторні – підвищують. В цілому ж група $>C=O$ виявляє основні властивості, завдяки чому легко приєднує до атома Оксигену протон. При цьому заряд δ^+ на атомі Карбону зростає, що, в свою чергу, прискорює реакції з нуклеофільними реагентами (приєднання HCN , $NaHSO_3$, ROH , $RMgX$ тощо). У ряді випадків реакції приєднання з подальшим відщепленням зумовлюють заміщення Оксигену карбонільної групи. Так реагують NH_3 , NH_2OH , NH_2-NH_2 та інші нітрогеновмісні сполуки.

В молекулах альдегідів і кетонів під впливом електроноакцепторної карбонільної групи, яка виявляє $-I$ -і $-M$ -ефекти, α -водневі атоми набувають підвищеної активності, завдяки чому вони здатні протонізуватися і приєднуватися до карбонільного Оксигену (енолізація, альдольна і кротонова конденсація, реакція Кляйзена, синтези на основі ацетооцтового та малонowego ефірів тощо).

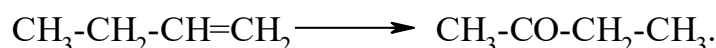
Альдегіди легко окиснюються і перетворюються на відповідні карбонові кислоти. Під дією відновлюючих реагентів карбонільна група відновлюється до

спиртової. При цьому альдегіди відновлюються до первинних спиртів, кетони – до вторинних.

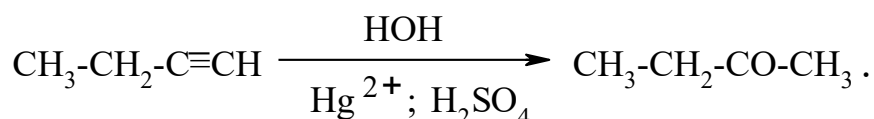
Приклади розв'язування задач

Задача 1. Написати рівняння реакцій, за допомогою яких можна з бут-2-ену добути метилетилкетон.

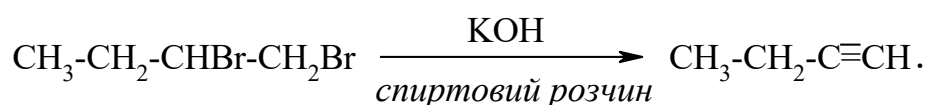
Розв'язання: Запишемо скорочено умову задачі:



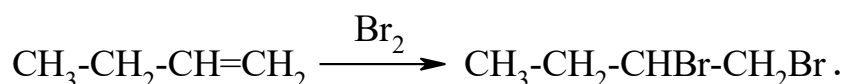
Метилетилкетон можна синтезувати, наприклад, гідратацією бут-1-ину за реакцією Кучерова:



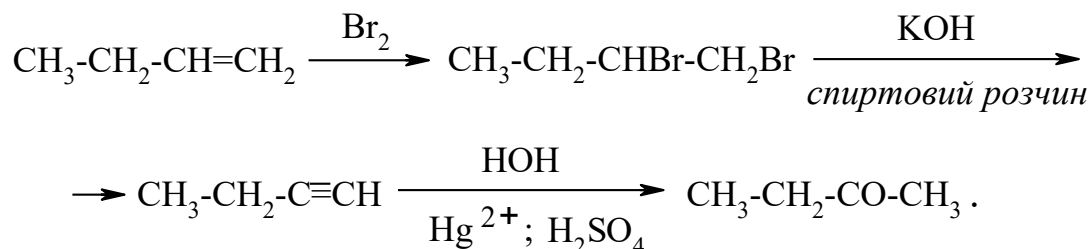
Бут-1-ин можна добути з 1,2-дибромбутану:



1,2-Дибромбутан утворюється при дії бромоводню на бут-1-ен:

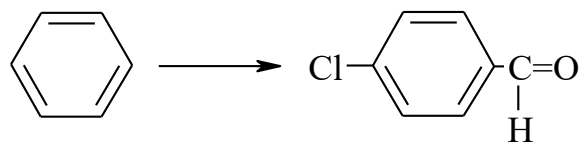


Загальна схема розв'язання задачі така:

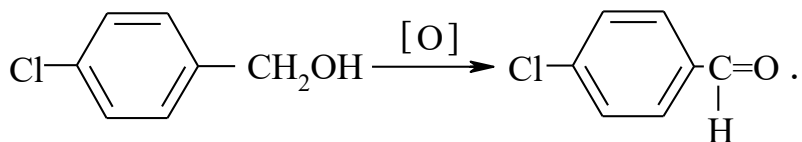


Задача 2. Запропонувати метод синтезу *n*-хлорбензальдегіду з бензену.

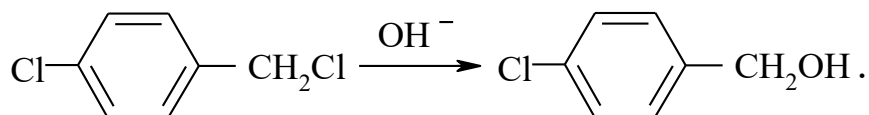
Розв'язання: Запишемо скорочено умову задачі:



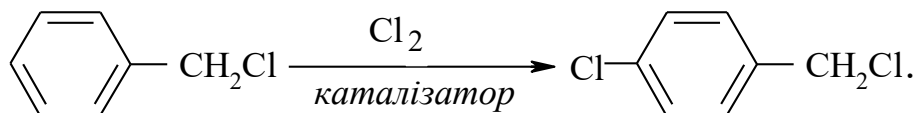
n-Хлорбензальдегід можна добути, наприклад, окисненням *n*-хлорбензилового спирту:



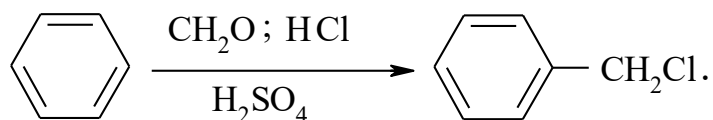
n-Хлорбензиловий спирт утворюється при гідролізі *n*-хлорбензилхлориду:



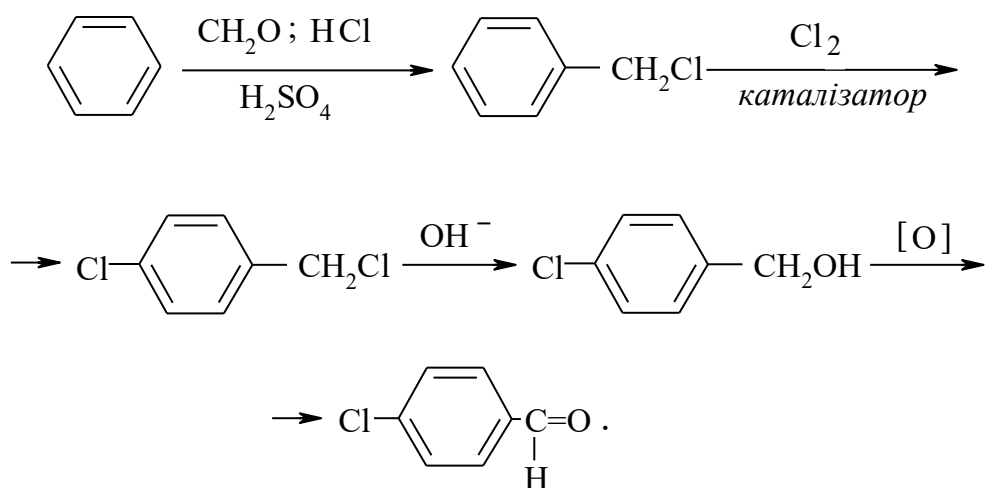
n-Хлорбензилхлорид, як один із ізомерів, утворюється при хлоруванні бензилхлориду при наявності каталізатора:



Бензилхлорид утворюється з бензену реакцією хлорметилування:

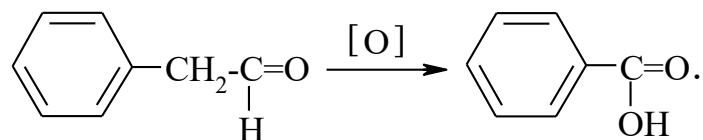


Загальна схема розв'язання задачі така:



Задача 3. Написати структурну формулу сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, що дає реакцію срібного дзеркала й утворює при окисненні хромовою сумішшю бензойну кислоту.

Розв'язання: Загальна формула сполуки та її здатність давати реакцію срібного дзеркала вказують на те, що це альдегід. При окисненні хромовою сумішшю в даному випадку бензойна кислота могла утворитися тільки з альдегіду, що має монозаміщене ароматичне ядро:



Отже, ця сполука – фенілоцтовий альдегід.

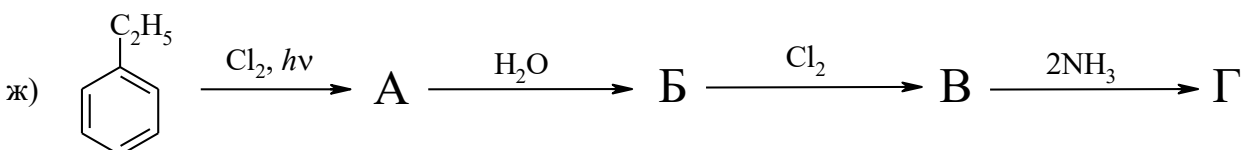
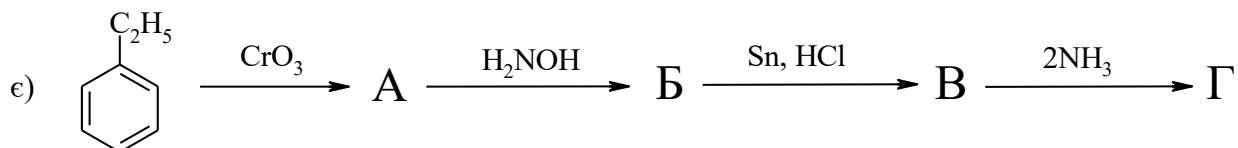
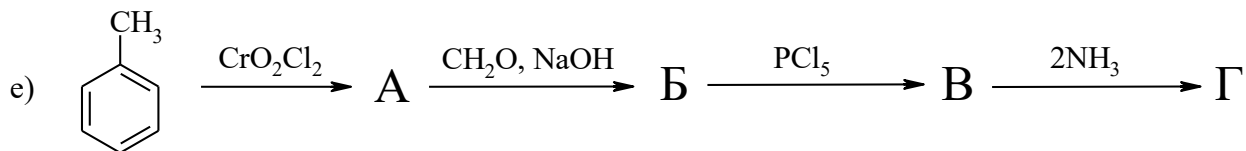
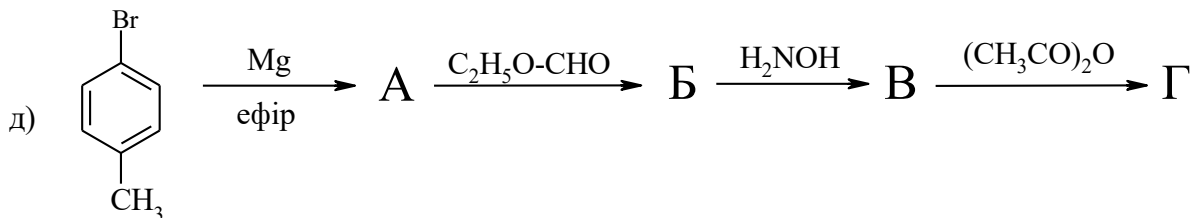
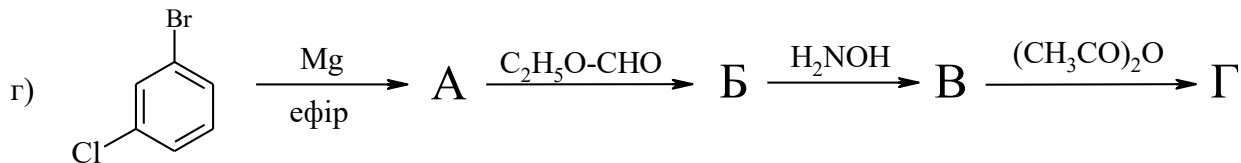
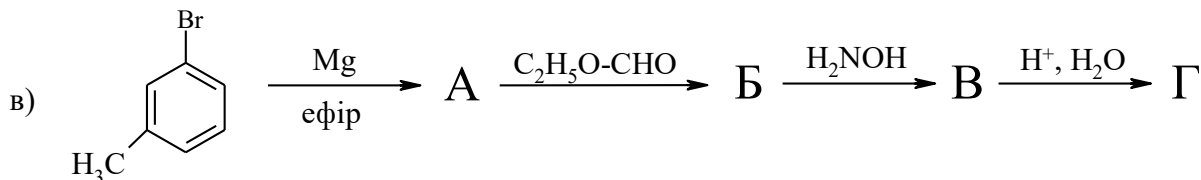
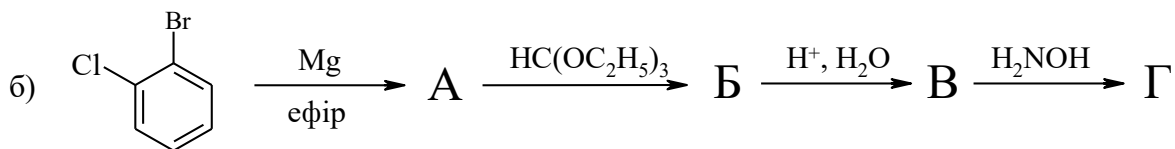
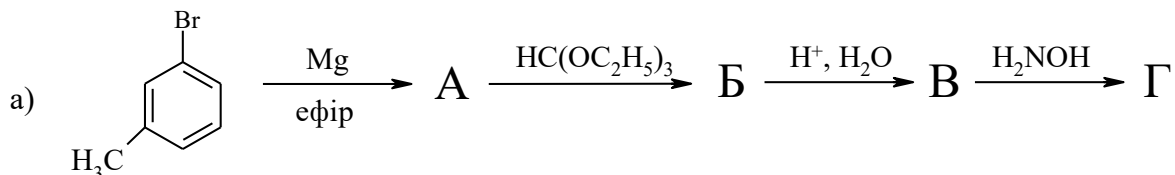
Контрольні завдання

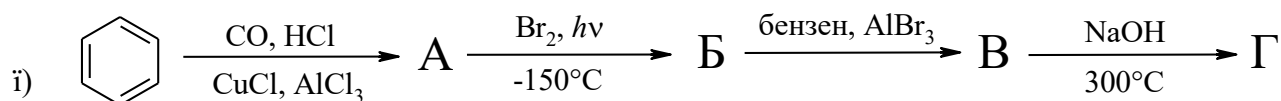
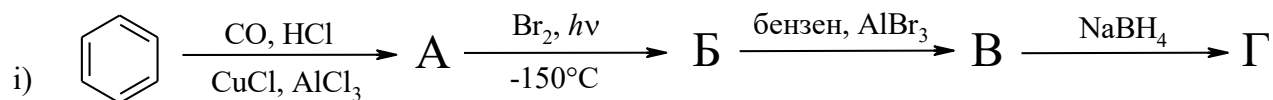
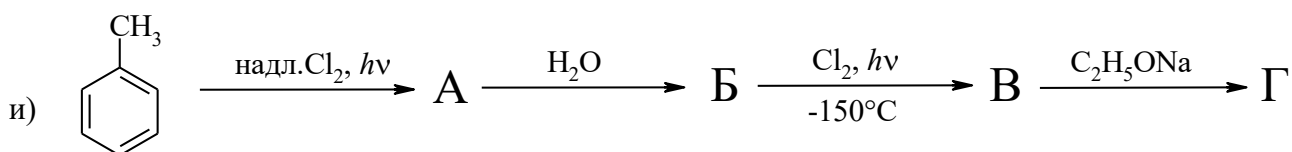
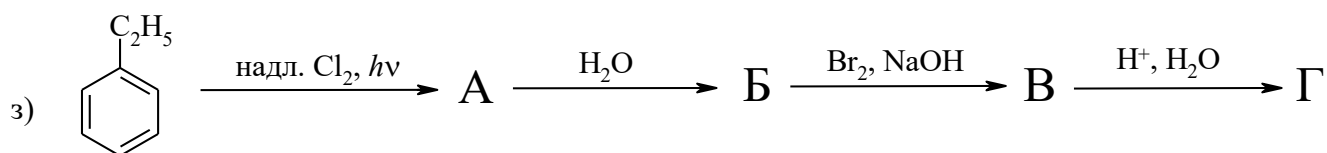
1. Запропонувати метод синтезу ацетону, метилетилкетону, бутен-2-олу, використовуючи ацетилен і необхідні неорганічні речовини.
2. Використовуючи ацетилен, метанол і неорганічні реагенти та каталізатори, одержати метилвінілкетон.
3. Які речовини можуть утворитися при дії концентрованого розчину гідроксиду калію на суміш формальдегіду і триметилоцтового альдегіду?
4. Запропонувати метод синтезу дипропілкетону, діетилкетону використовуючи бутан-1-ол і необхідні неорганічні речовини.

5. За допомогою реакції Гріньяра одержати метилбутилкетон, етилпропілкетон, діетилкетон використовуючи нітрил відповідної кислоти.
6. Запропонувати спосіб одержання сорбінової (гексадієн-2,4-ової) кислоти з оцтового альдегіду.
7. З фенолу одержати *n*-метоксиацетофенон.
8. З бензену одержати *m*-метилацетофенон, *n*-метилацетофенон, *o*-метилацетофенон, *n*-хлорбензальдегід, *m*-нітробензальдегід, *n*-нітробензальдегід, бензофенон без домішок, *o*-або *n*-бензохінон.
9. З бензальдегіду одержати *m*-оксибензальдегід.
10. За реакцією Гаттермана-Коха одержати 2,5-диметилбензальдегід, 2,4,6-триметилбензальдегід, 2-метил-5-нітробензальдегід, 2-етил-5-нітробензальдегід.
11. З нітробензену одержати *m*-амінобензальдегід.
12. З толуену одержати *n*-амінобензальдегід, *o*-хлорбензойний альдегід, ацетофенон без домішок.
13. З етилбензену одержати 3,5-динітробензальдегід.
14. З ацетофенону одержати бензальдегід.
15. З *n*-хлорацетофенону одержати *n*-хлорбензальдегід.
16. Чи реагує оцтовий альдегід, феніл-*n*-толількетон з HCN, NH₂OH, C₆H₅NHNH₂?
Написати відповідні реакції.
17. Привести схему і механізм перегрупування Бекмана для оксиму бензофенону, ацетофенону, циклогексанону, діетилкетону.
18. Якими реакціями можна відрізнити: оцтовий альдегід від ацетону; бензофенон від бензальдегіду; бутаналь від бутанону; бензойний альдегід від масляного; бензальдегід від оцтового альдегіду?
19. Як реагує ацетон, акролеїн, масляний альдегід, *n*-толуїловий альдегід з HCN, NaHSO₃, C₆H₅MgBr?
20. Навести схему реакції Перкіна для бензальдегіду (*n*-хлорбензальдегіду) з оцтовим ангідридом.

21. Які з наведених альдегідів здатні вступати в реакцію Канніцаро: метаналь, етаналь, 2-метилпропаналь, 2,2-диметилпропаналь, бензальдегід, *n*-нітробензальдегід, триетилоцтовий альдегід, акролеїн? Навести рівняння відповідних реакцій.

22. Заповнити схему наступних перетворень:





23. Встановити будову кетону складу $C_8H_{16}O$, якщо при окисненні він перетворюється на ацетон і валер'янову кислоту, і у невеликих кількостях утворюється ізомасляна кислота.

24. Встановити будову речовини складу C_4H_8O , якщо вона реагує з фенілгідразином та з гідросульфідом натрію з утворенням кристалічних осадів, але не дає забарвлення з фуксинсульфідною кислотою. Навести рівняння згаданих реакцій.

25. Встановити будову речовини складу $C_5H_{10}O$, якщо відомо, що вона реагує з гідроксиламіном, з синильною кислотою дає речовину складу $C_6H_{11}ON$, з аміачним розчином гідроксиду срібла дзеркала не утворює. При окисненні досліджуваної сполуки утворюється оцтова і пропіонова кислота.

26. Встановити будову речовини складу $C_5H_{10}O$, якщо вона дає реакцію срібного дзеркала, а при взаємодії з гідразином утворює сполуку $C_5H_{12}N_2$. Остання при нагріванні з лугом у присутності платини виділяє азот і утворює 2-метилбутан. Навести рівняння згаданих реакцій.

27. Встановити будову речовини складу $C_5H_{10}O$, якщо відомо, що вона реагує з гідроксиламіном і гідросульфідом натрію, з аміачним розчином гідроксиду

срібла дзеркала не утворює. При окисненні досліджуваної сполуки утворюється ацетон і оцтова кислота. Навести рівняння згаданих реакцій.

28. Встановити будову речовини складу $C_6H_{14}O$, якщо відомо, що вона при окисненні перетворюється на сполуку $C_6H_{12}O$. Остання реагує з фенілгідразином, з аміачним розчином гідроксиду срібла дзеркала не утворює. Продукт дегідратації вихідної речовини при окисненні утворює метилетилкетон і оцтову кислоту. Навести рівняння згаданих реакцій.
29. Встановити будову речовини складу $C_6H_{12}O$, яка утворює оксим, окиснюється аміачним розчином гідроксиду срібла, а під дією концентрованого розчину KOH перетворюється у дві речовини складу $C_6H_{11}O_2K$ і $C_6H_{14}O$; остання сполука при нагріванні з Al_2O_3 утворює 2,3-диметилбутен-1.
30. Встановити будову речовини складу $C_6H_{14}O_2$, яка гідролізується конц. H_2SO_4 на дві речовини: речовина C_2H_4O реагує з PCl_5 з утворенням сполуки $C_2H_4Cl_2$, утворює ціангідрин і гідразон. Речовина C_2H_6O при окисненні дає сполуку C_2H_4O . Написати рівняння відповідних реакцій.
31. Встановити будову речовини складу $C_5H_8O_2$, якщо вона утворює діоксим, не дає позитивної йодоформної проби, реагує з аміачним розчином гідроксиду срібла, а при вичерпному відновленні перетворюється в 2-метилбутан.
32. Встановити будову речовини складу $C_5H_8O_2$, якщо вона утворює діоксим, дає йодоформну пробу, реагує з аміачним розчином гідроксиду срібла, а при вичерпному відновленні перетворюється в н-пентан.
33. Речовина $C_{14}H_{10}O_2$ з надлишком гідроксиламіну дає діоксим, а при окисненні утворюється бензойна кислота. Встановити будову речовини.
34. Встановити будову речовини, що дає оксим, який при наступному відновленні утворює β -фенілетиламін.
35. Речовина C_8H_8O дає похідні з NH_2OH , $C_6H_5NHNH_2$, при дії йоду (хлору, бром) в лужному середовищі утворює галоформ. Встановити будову речовини і написати рівняння реакцій.

36. Сполука $C_7H_4ClNO_3$ дає оксим і фенілгідразон, а при окисненні дає 3-хлор-4-нітробензойну кислоту. Встановити будову речовини і написати рівняння реакцій.

ТЕМА 9. ВУГЛЕВОДИ

Вуглеводи – група природних сполук, близьких за властивостями до сполук із змішаними функціями – оксіальдегідів та оксикетонів. Вуглеводи поділяють на моноцукри (монози), олігоцукри (полімери, що містять від двох до десяти мономерних одиниць), поліцукри (поліози – полімери з більш ніж десятьма мономерними ланками).

Моноцукри виявляють властивості спиртів, карбонільних сполук, напівацеталей. Найбільш реакційноздатним є глікозидний гідроксил, він легко піддається нуклеофільному заміщенню на алкокси-, аміно- та інші групи з утворенням глікозидів. Для моноцукрів є характерною ізомерія, яка зумовлена наявністю хіральних атомів Карбону – оптична ізомерія. Між кількістю хіральних атомів Карбону і числом просторових оптичних ізомерів існує залежність $N = 2^n$ (де N – кількість оптичних ізомерів, n – число хіральних атомів Карбону). Крім того, моноцукри можуть існувати як у нециклічній формі, яка має карбонільну групу – оксоформу, так і в ізомерній їй циклічній формі. Така ізомерія моноцукрів називається цикло-оксотавтомерією.

У дицукрах залишки моноцукрів з'єднуються за рахунок: а) глікозидних гідроксилів двох моноцукрів з утворенням невідновлюючих дицукрів; б) глікозидного гідроксилу одного моноцукру і спиртового гідроксилу іншого моноцукру з утворенням відновлюючих дицукрів, оскільки вони містять вільний глікозидний гідроксил, тобто альдегідну групу в прихованій формі.

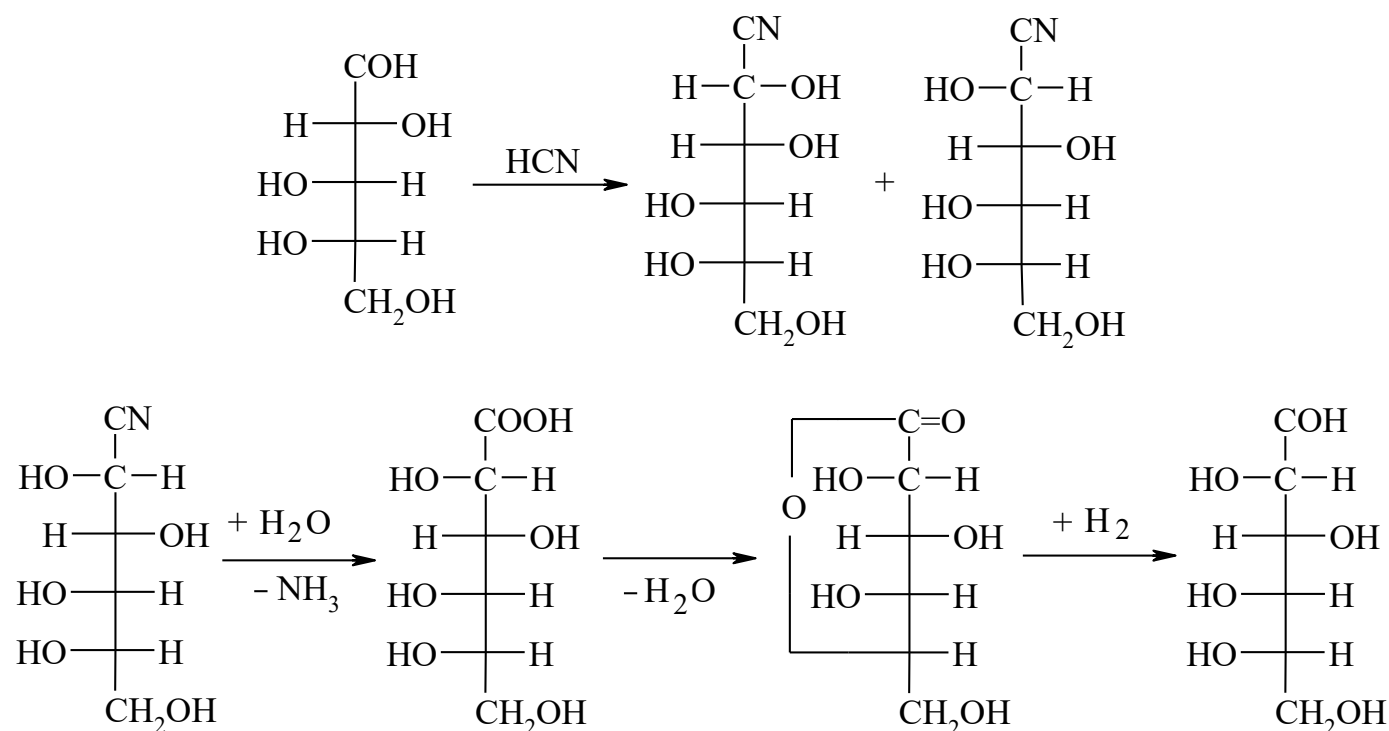
В утворенні молекул поліцукрів крохмалю і целюлози беруть участь глікозидний гідроксил і спиртовий гідроксил при четвертому атомі Карбону глюкози (1,4-глікозидний зв'язок). Крохмаль складається з залишків α -D-глюкози, тоді як до складу целюлози входять залишки β -D-глюкози. Целюлоза відрізняється від крохмалю лінійним характером ланцюгів.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Навести рівняння реакції синтезу *L*-глюкози з *L*-арабінози використовуючи HCN.

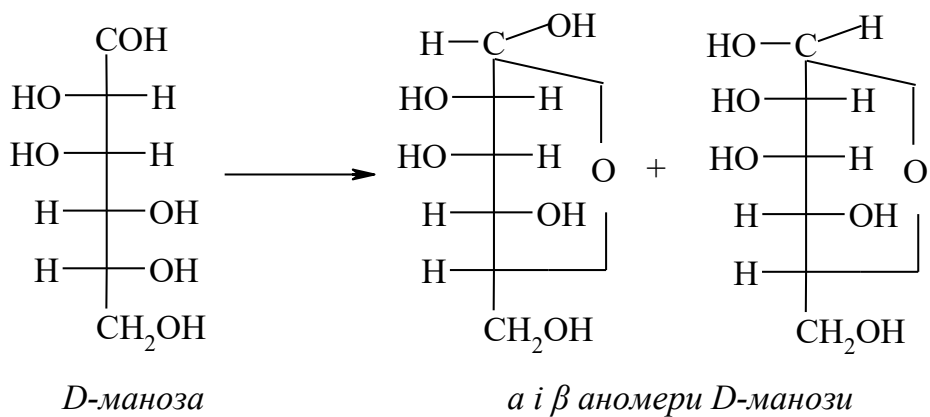
Розв'язання: За допомогою оксинітрильного синтезу з пентози (*L*-арабінози) можна синтезувати гексозу – *L*-глюкозу.

На першій стадії до карбонільної групи *L*-арабінози легко приєднується синильна кислота. При цьому утворюється відповідний оксинітрил, який є сумішшю діастереомерів. Оксинітрил після гідролізу дає оксикислоту. Дегідратація останньої дає лактон, відновлення якого приводить до утворення альдози, яка містить на один атом Карбону більше ніж вихідний моноцукор. Так одержується *L*-глюкоза:

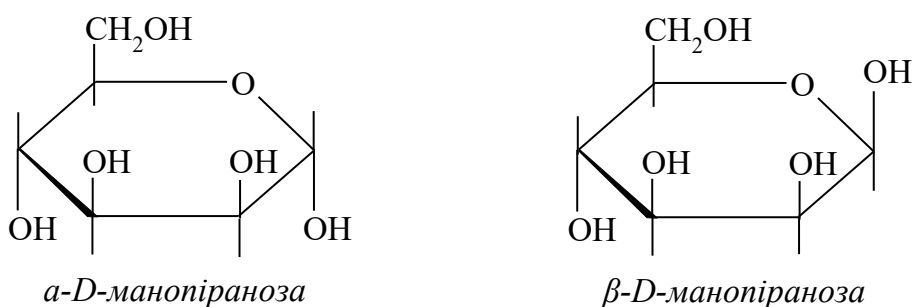


Задача 2. Написати проєкційні (по Фішеру) і перспективні (по Хеуорсу) формули *D*-манози. Навести рівняння реакції взаємодії даного моноцукру з такими реагентами: а) надлишок фенілгідразину; б) натрій боргідрид; в) метанол у присутності кислоти.

Розв'язання: Запишемо формули *D*-манози – проєкційні по Фішеру:

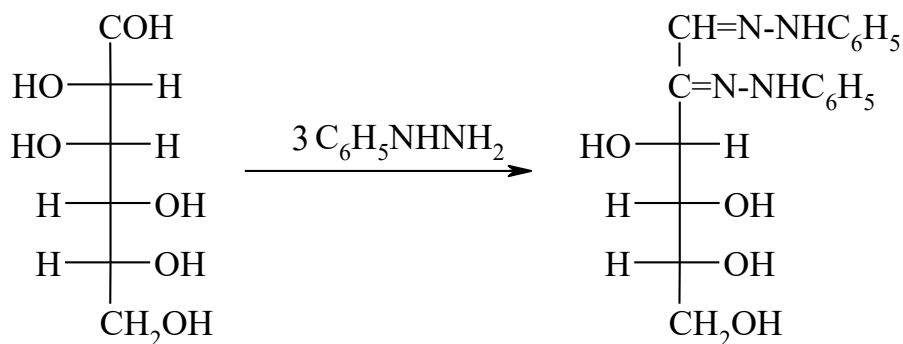


і перспективні по Хеуорсу:

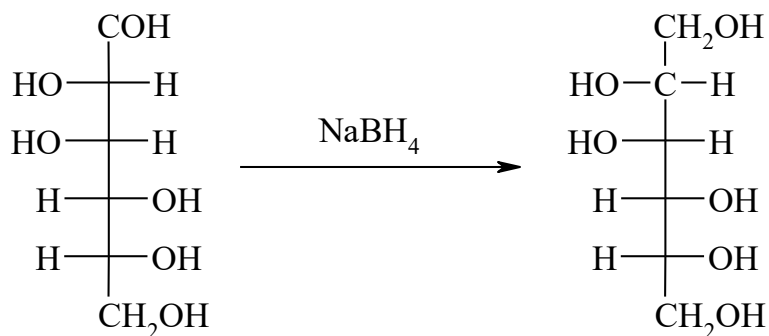


Наведемо рівняння реакції взаємодії *D*-манози з наступними реагентами:

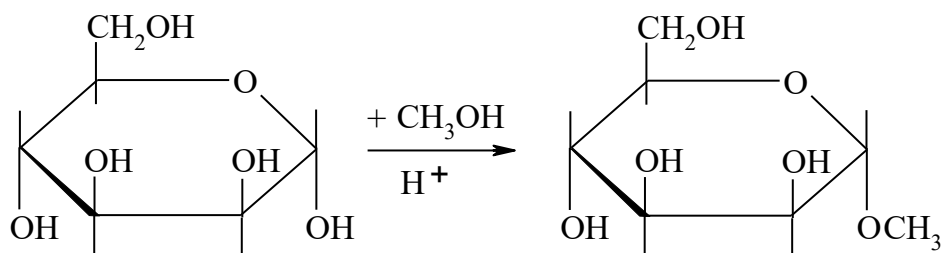
а) з надлишком фенілгідразину при нагріванні утворюється фенілоззон:



б) у присутності натрій боргідриду відбувається відновлення моноцукру з утворенням шестиатомного спирту – *D*-маніту:



в) під дією метанолу в присутності кислоти метилуванню піддається лише напівацетальний гідроксил – утворюється α -O-метил-D-манопіранозид:



Контрольні завдання

1. Які моноцукри називаються аномерами, епімерами, дезоксицукрами? Написати проєкційні (по Фішеру) і перспективні (по Хеуорсу) формули α - і β -L- або D-фрукто-фуранози, 2-дезоксид-D-рибози, α - і β -D-глюкопіранози, α - і β -D або L-глюкофуранози, α - і β -D-фруктопіранози.
2. Написати конформаційні формули α - і β -D-глюкопіранози, 2,3,4,6-тетраацетату α - і β -D-глюкопіранози, враховуючи, що вони мають форму «крісла». (Для α -D-глюкози характерний аксіальний зв'язок з глюкозидним гідроксилом, а для β -D-глюкози – екваторіальний).
3. Написати проєкційні формули моноз, епімерних D-глюкози, L-глюкози.
4. Користуючись формулою $N=2^n$, де N – число ізомерів, а n – число хіральних атомів Карбону, визначити, скільки ізомерних альдопентоз, альдотетроз існує у відкритій і циклічній формах.
5. У чому полягає явище таутомерії? Написати схеми утворення можливих відповідних циклічних півацеталей для альдотетрози, альдопентози, альдогексози, D-фруктози, D-манози.
6. Написати схему таутомерної рівноваги для D-глюкози, використовуючи проєкційні і перспективні формули.

7. За допомогою яких перетворень можна здійснити перехід від гліцеринового альдегіду до альдотетроз, від альдотетроз до альдопентоз, від альдопентоз до альдогексоз, від альдогексоз до альдопентоз? Навести приклади.
8. Написати схему синтезу альдопентоз із D-ерітрози, альдогексоз із D-арабінози, D-ксилози, D-рибози оксинітрильним методом.
9. Написати схему перетворення D-глюкози, D-манози, D-галактози у відповідну альдопентозу; D-рибози, D-арабінози у відповідну альдотетрозу.
10. Написати схему перетворення D-ерітрози у D-гліцериновий альдегід.
11. Написати схеми утворення циклічних півацеталей для 2-дезоксид-рибози, використовуючи перспективні формули Хеуорса. Як взаємодіє цей вуглевод з фенілгідразином, гідроксиламіном, йодистим метилом у присутності $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.
12. Написати схему реакції D-глюкози в β -піранозній формі з оцтовим ангідридом і D-фруктози в α -фуранозній формі з метанолом у присутності хлористого водню.
13. У чому проявляються особливі властивості півацетального гідроксилу в порівнянні з спиртовим? Написати схеми відповідних реакцій на прикладі β -D-фруктофуранози.
14. Із D-фруктози одержати α -D-фруктофуранозид, з D-глюкози – метил- β -D-глюкопіранозид. Чи характерне для одержаних сполук явище мутаротації?
15. Написати схему реакції D-манози з гідроксиламіном, D-глюкози з метанолом у присутності HCl, йодистого метилу з D-манозою; D-рибози (D-галактози) з оцтовим ангідридом, D-глюкози (D-манози, D-рибози, D-галактози, D-арабінози) з надлишком фенілгідразину.
16. За допомогою яких реакцій можна відрізнити сахарозу від мальтози?
17. Наведіть схеми реакцій, які доводять те, що мальтоза відноситься до відновлюючих біоз.

18. За допомогою яких реагентів можна здійснити такі перетворення:
 α -D-глюкоза \rightarrow тетраметил- α -D-глюкозид \rightarrow тетраметил- α -D-глюкоза \rightarrow оксим тетраметилглюкози?
19. Який поліцукор разом із амілазою міститься в крохмалі? Яка різниця в будові цих поліоз?
20. Якими реакціями можна довести, що целобіоза відноситься до відновлюючих дицукрів?
21. Написати, використовуючи перспективні формули, схеми утворення із D-глюкози крохмалю і целюлози. У чому різниця в будові цих поліоз?
22. У чому полягає різниця у будові мальтози і целобіози? Навести перспективні формули цих біоз. Яка з названих біоз відноситься до відновлюючих дицукрів? Як це довести?
23. Написати схеми реакцій одержання нітратів і ацетатів целюлози. Де використовуються ці сполуки?
24. Написати структурну формулу амілопектину. Як зв'язані між собою залишки D-глюкози в точках розгалуження його молекули?
25. Які сполуки утворюються при відновленні та окисненні D-глюкози та взаємодії її з синильною кислотою, фенілгідразином, гідроксиламіном?
26. Написати схеми таких реакцій: утворення алкоголяту клітковини, ксантогенату клітковини, тринітроклітковини, ацетилклітковини та повного метилового естеру клітковини.
27. Які утворюються сполуки, якщо сахарозу нагріти з розведеною сульфатною кислотою, а одержану при цьому суміш продуктів обробити метанолом у присутності хлористого водню, йодистим метилом та розведеною соляною кислотою?
28. Яка структурна формула пентози, якщо відомо, що оксинітрил, одержаний з неї при дії синильної кислоти після омилення і відновлення йодистоводневою

кислотою утворює метилпропілоцтову (метилбутилоцтову, 2-метилгексанову) кислоту?

29. Написати структурну формулу похідного β -D-фруктопіранози, одержаного при нагріванні фруктози з метанолом у присутності хлористого водню, наступної обробки одержаного продукту йодистим метилом, та, нарешті, дії розведеної соляної кислоти?
30. Написати структурну формулу похідного α -D-глюкопіранози, одержаного при нагріванні глюкози з метанолом у присутності хлористого водню, наступної обробки одержаного продукту йодистим метилом, та, нарешті, дії розведеної соляної кислоти?
31. Написати схему реакції β -D-глюкофуранози з надлишком йодистого метилу в присутності оксиду срібла. Провести гідроліз одержаної сполуки.
32. Яка утворюється сполука, якщо сахарозу нагріти з розведеною кислотою, а одержану при цьому суміш продуктів обробити надлишком фенілгідразину?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Басов В.П., Родіонов В.М. Завдання для самостійної роботи з органічної хімії. К.: НТУУ “КПІ”, 2013. 42 с.
2. Воронов С.А., Дончак В.А., Когут А.М. Органічна хімія: підручник для студентів закладів вищої освіти. Львів: Львівська політехніка, 2021. 488 с.
3. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів. Львів: Центр Європи, 2006. 864 с.
4. Ляховська Н.О. Методичні вказівки для самостійної роботи з органічної хімії для студентів ОР бакалавр. Умань: Візаві, 2021. 30 с.
5. Михалічко Б.М., Щербина О.М., Лавренюк О.І. Збірник задач і вправ з хімії. III. Органічна хімія: навчальний посібник. Львів: вид-во ЛДУ БЖД, 2021. 84 с.
6. Мітрьова О.П. Органічна хімія: навчальний посібник. К.: Кондор-Пресс. 2018. 414 с.
7. Мурликіна Н.В., Упатова О.І., Уклеїна О.Г. Органічна хімія. Лабораторний практикум. Завдання і вправи: навчальний посібник. Харків: ХДУХТ, 2014. 211 с.
8. Обушак М.Д., Біла Є.Є. Органічна хімія: навчальний посібник. Частина 1. Львів: Вид-во ЛНУ ім. І. Франка, 2004. 233 с.
9. Обушак М.Д., Біла Є.Є. Органічна хімія: навчальний посібник. Частина 2. Львів: вид. ЛНУ ім. І. Франка, 2018. 256 с.
10. Чирва В.Я., Ярмолюк С.М., Толкачова Н.В., Земляков О.Є. Органічна хімія: підручник для вузів. Львів: БаК, 2009. 996 с.