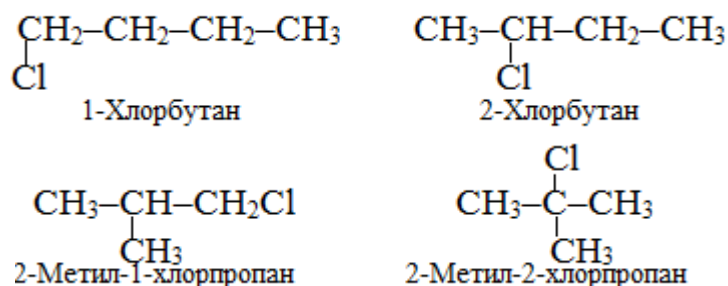


ПРИКЛАДИ до теми 7
ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ.
ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ КЛАСИФІКАЦІЇ І
НОМЕНКЛАТУРИ В ОРГАНІЧНІЙ ХІМІЇ

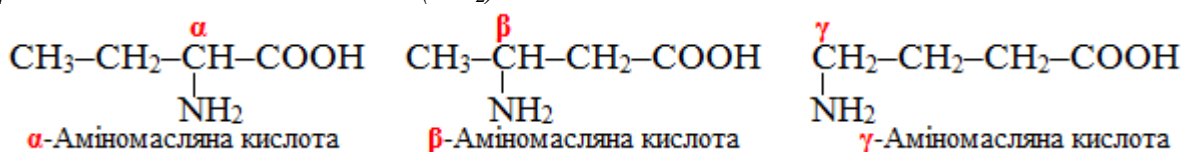
Приклад 7.1. Скласти структурні формули ізомерів монохлоралкану складу C_4H_9Cl .

Розв'язання. Для галогенопохідних сполук складу C_4H_9Cl можливо існування чотирьох структурних ізомерів, які розрізняються будовою карбонового ланцюга чи положенням замісника:



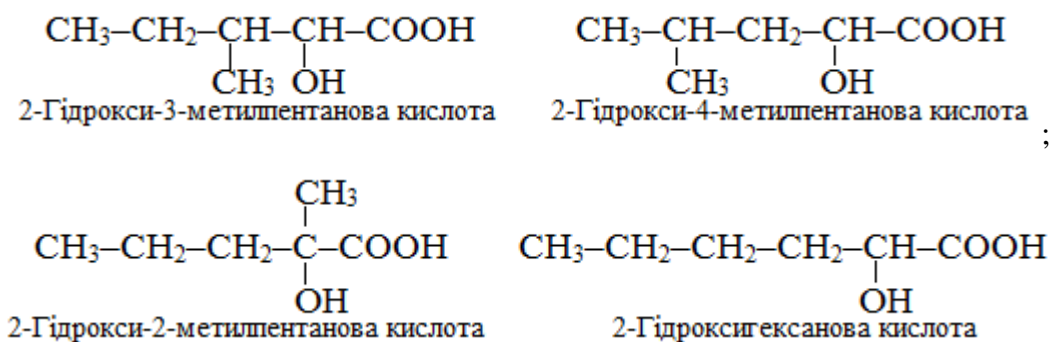
Приклад 7.2. Скласти структурні формули ізомерів амінобутанових (або аміномасляних) кислот $C_3H_6(NH_2)COOH$, які мають однаковий карбоновий ланцюг, але відрізняються положенням замісника.

Розв'язання. Ізомери амінобутанових (або аміномасляних) кислот $C_3H_6(NH_2)COOH$ із різним положенням замісника (NH_2) мають вигляд:



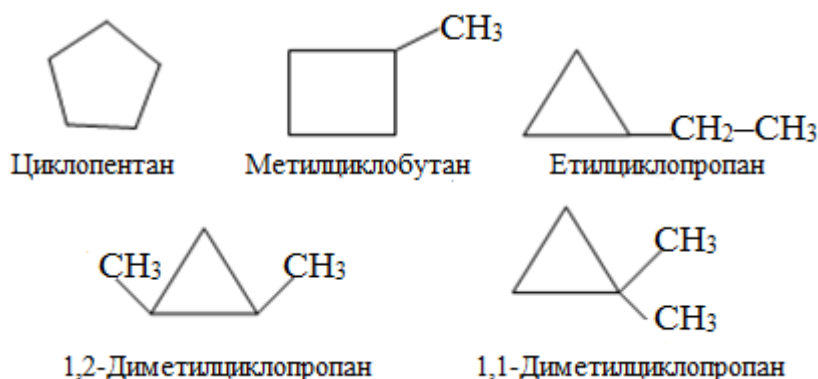
Приклад 7.3. Скласти не менше трьох структурних формул ізомерів α -гідроксикислот $C_6H_{10}(OH)COOH$, які відрізняються будовою карбонового ланцюга, але мають фіксоване положення замісника (OH), сполученого з атомом C_2 .

Розв'язання. Структурні ізомери гідроксикислот, в яких замісник (OH) сполучений із атомом C_2 головного ланцюга, називаються α -гідроксикислотами. Для складу $C_6H_{10}(OH)COOH$ можливе існування декількох структурних ізомерів, утворених шляхом зміни будови карбонового ланцюга при незмінному положенні замісника, наприклад:



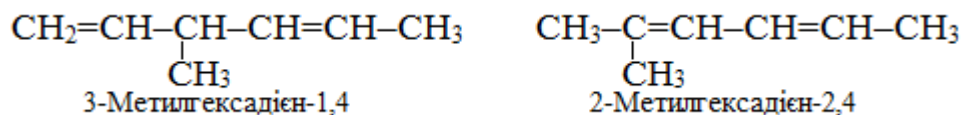
Приклад 7.4. Скласти формули структурних ізомерів циклічних вуглеводнів складу C_5H_{10} .

Розв'язання. Для циклоаканів C_5H_{10} можливі такі структурні ізомери, в основі яких лежать цикли, що складаються з п'яти, чотирьох чи трьох атомів карбону:

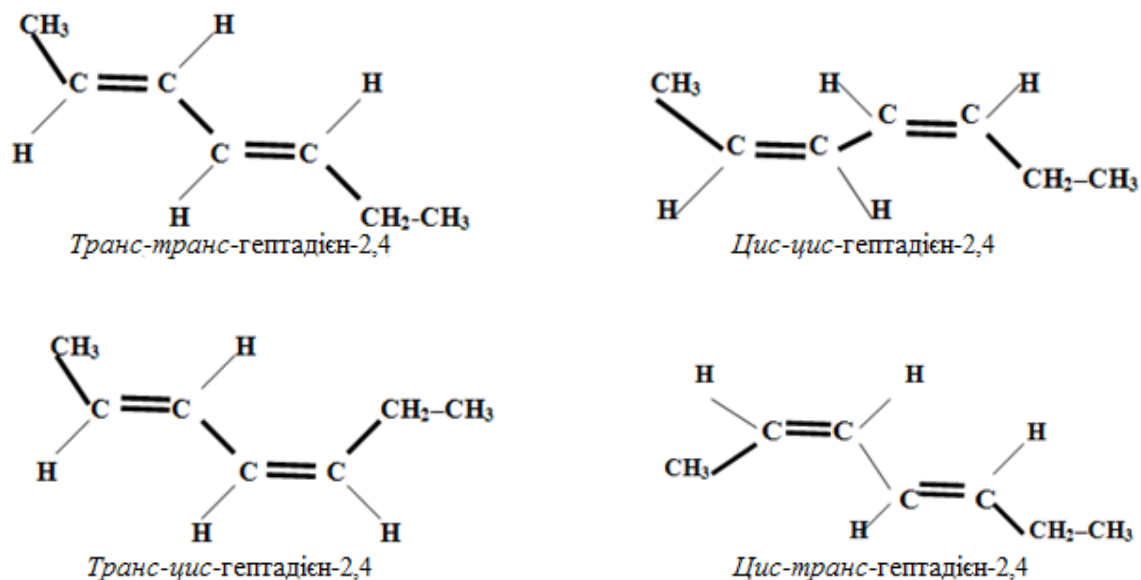


Приклад 7.5. Скласти декілька формул структурних і геометричних ізомерів складу C_7H_{12} , які містять два подвійних зв'язки в головному ланцюга.

Розв'язання. Вуглеводні з двома подвійними зв'язками в головному ланцюга належать до гомологічного ряду алкадієнів, які здатні виявляти структурну і геометричну ізомерію. Структурні ізомери можуть відрізнятися різною довжиною ланцюга та різним положенням як подвійного зв'язку, так і бокових вуглеводневих радикалів, наприклад, для алкадієнів складу C_7H_{12} , що містять шість атомів карбону в головному ланцюга:

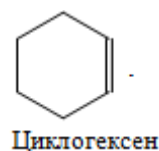
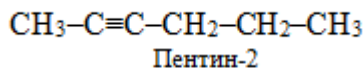
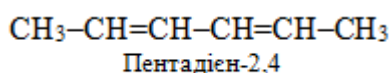


Просторові ізомери зумовлюються різним просторовим розміщенням карбонового ланцюга відносно кожного подвійного зв'язку, наприклад, для гептадієну-2,4 можливе існування таких просторових ізомерів:



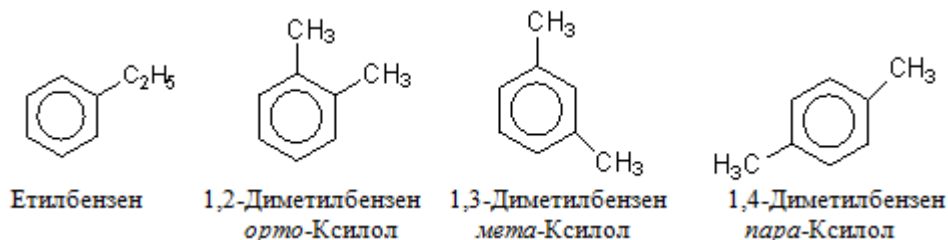
Приклад 7.6. Навести приклади трьох метамерів для вуглеводнів складу C_6H_{10} .

Розв'язання. Метамери – це ізомери, що мають однаковий склад, але належать різним гомологічним рядам вуглеводнів чи різним класам органічних сполук. Склад C_6H_{10} можуть мати представники гомологічних рядів алкадієнів, алкінів, циклоалкенів, наприклад, ізомери складу C_6H_{10} :

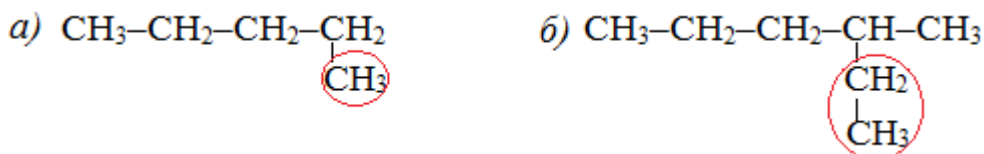


Приклад 7.7. Скласти структурні формули ізомерів C_8H_{10} , які містять бензенове кільце.

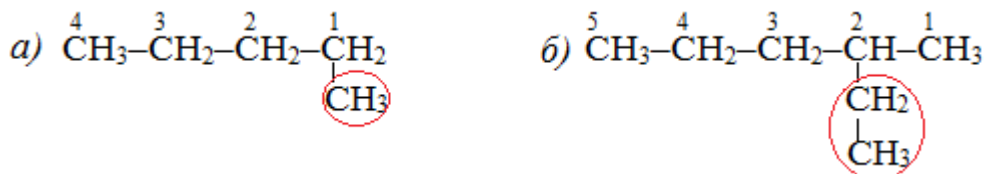
Розв'язання. У ди- і багатозаміщених гомологів бензену існує структурна ізомерія, зумовлена різним положенням замісників:



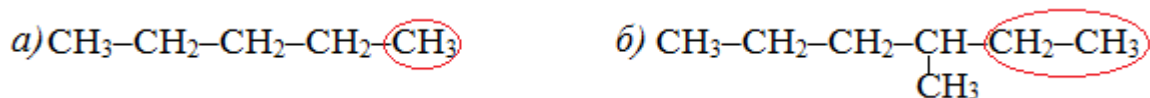
Приклад 7.8. Дати мотивовану відповідь, чи можна вважати відмічені фрагменти наведених структур вуглеводневими радикалами. Зробити загальний висновок щодо можливого розміщення в ланцюга вуглеводневих радикалів.



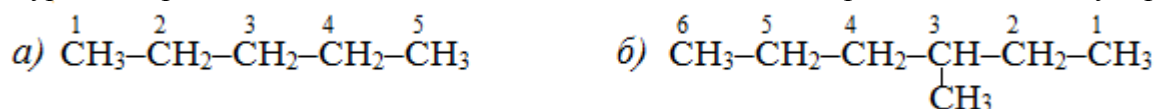
Розв'язання. На перший погляд відмічені фрагменти заданих структур насправді виглядають як радикали метил $-\text{CH}_3$ і етил $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, однак для остаточної відповіді спочатку пронумеруємо горизонтальний ланцюг:



А тепер розмістимо виділені фрагменти іншим чином:

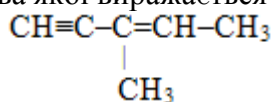


На відміну від запропонованій у завданні формі запису, при іншому написанні структурних формул тих самих сполук ланцюги стали більш довгими. А як впливає з алгоритму утворення назв органічних сполук, одним із критеріїв визначення родопочаткової структури є найбільша довжина карбонового ланцюга. Тому виділені фрагменти в заданих структурах є не радикалами, а частинами головних ланцюгів, як про те свідчить їх нумерація:

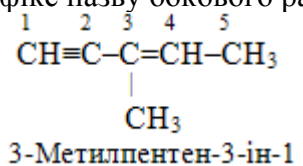


Загальний висновок: групи атомів $-\text{CH}_3$ і $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, сполучені відповідно з першим і другим від краю атомом С карбонового ланцюга, який завдяки специфічній формі запису здається головним, недопустимо вважати радикалами, оскільки вони є продовженням самого ланцюга.

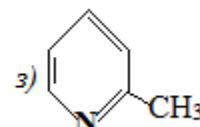
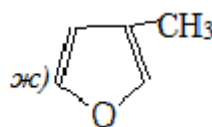
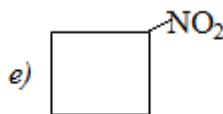
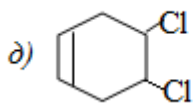
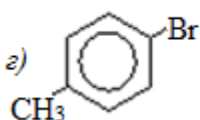
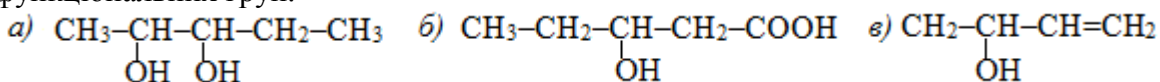
Приклад 7.9. Назвати сполуку, будова якої виражається структурною формулою



Розв'язання. Із структурної формули бачимо, що сполука належить до аліфатичних (оскільки має незамкнутий ланцюг), ненасичених (оскільки містить кратні зв'язки – подвійний і потрійний), розгалужених вуглеводнів. Головний ланцюг складається із п'яти атомів карбону, що відповідає алкану з назвою пентан. Однак наявність кратних зв'язків вимагає змінення суфікса *-ан* на *-ен* і додавання ще одного суфікса *-ін* для позначення відповідно подвійного і потрійного зв'язків: пентенін. Для визначення локантів, що вказують положення кратних зв'язків, необхідно пронумерувати головний ланцюг, починаючи від потрійного зв'язку (оскільки саме він знаходиться у крайньому положенні), і перед назвою головного ланцюга поставити як префікс назву бокового радикала:



Приклад 7.10. Визначити тип кожної запропонованої сполуки за такими ознаками: 1) будова карбонового ланцюга; 2) характер зв'язків між атомами карбону; 3) кількість і склад функціональних груп.



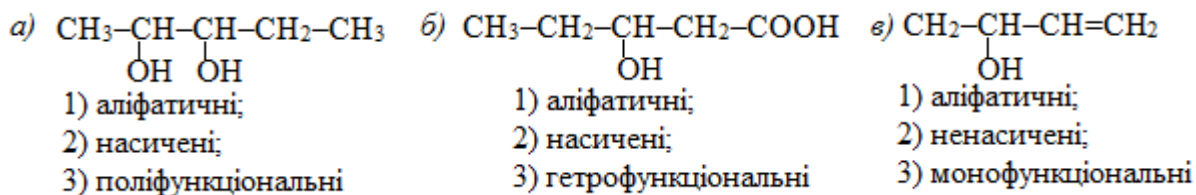
Розв'язання. Відповідно до родових ознак сполуки поділяються на окремі ряди.

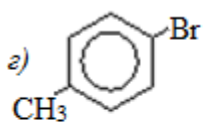
1) За будовою карбонового ланцюга до *аліфатичних сполук*, що мають незамкнутий карбоновий ланцюг нормальної чи розгалуженої структури, належать сполуки під номерами а), б) і в). До *карбоциклічних сполук*, в яких карбоновий скелет утворює цикл (кілець), належать сполуки г), д) і е); в тому числі: *аліциклічні* (д і е) і *ароматичні*, в основі структури яких лежить бензен (г). До *гетероциклічних сполук*, які містять у циклі атоми не тільки карбону, але і елементів N, O, S, належать сполуки ж) і з).

2) За характером зв'язків між атомами карбону сполуки поділяються на *насичені* (а, б і е) і *ненасичені* (в, г, д, ж і з).

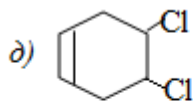
3) За кількістю і складом функціональних груп задані сполуки відносяться до таких рядів: *монофункціональні* (в, г і е), які мають лише одну функціональну групу; *поліфункціональні* (а і д), які містять декілька однакових функціональних груп; *гетерофункціональні* (в), що мають у своєму складі різні функціональні групи.

Віднесення запропонованих сполук до певних груп за переліченими ознаками можна подати у вигляді підсумкової таблиці:

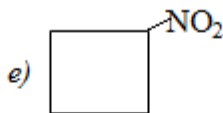




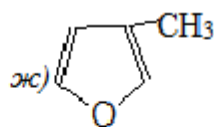
- 1) ароматичні;
- 2) ненасичені;
- 3) моно-функціональні



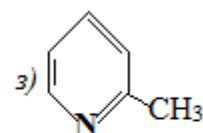
- 1) аліциклічні;
- 2) ненасичені;
- 3) полі-функціональні



- 1) аліциклічні;
- 2) насичені;
- 3) моно-функціональні

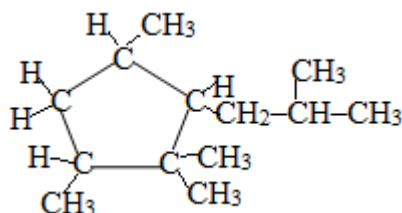


- 1) гетероциклічні;
- 2) ненасичені;
- 3) моно-функціональні

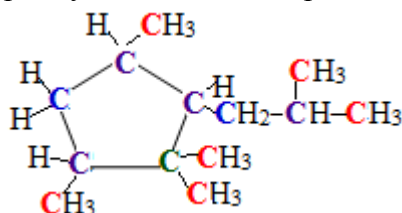


- 1) гетероциклічні;
- 2) ненасичені;
- 3) моно-функціональні

Приклад 7.11. У структурній формулі зазначити первинні, вторинні, третинні та четвертинні атоми карбону:



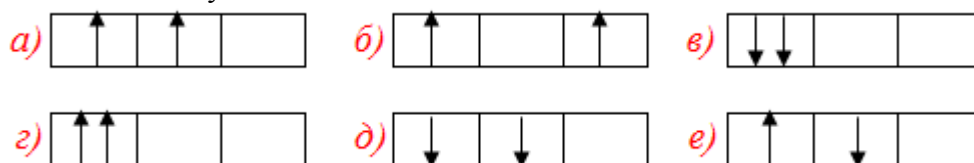
Розв'язання. Залежно від того, з якою кількістю атомів С сполучається певний атом карбону в ланцюга він має додаткові назви: *первинним* називається атом карбону, сполучений лише з одним сусіднім атомом С, *вторинним* – з двома, *третинним* – з трьома, а *четвертинним* – з чотирма. З урахуванням цього визначаємо в запропонованому вуглеводні первинні, вторинні, третинні та четвертинні атоми карбону, які позначимо різними кольорами:



- С – первинний атом карбону, С – вторинний атом карбону,
 С – третинний атом карбону, С – четвертинний атом карбону.

Приклади до теми 8 БУДОВА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ХАРАКТЕР ХІМІЧНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

Приклад 8.1. Вибрати правильний розподіл двох електронів по квантових комірках р-підрівня. Відповідь мотивувати.

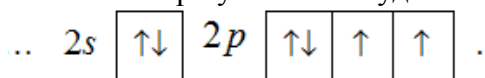


Розв'язання. Із правила Гунда випливає, що в межах одного підрівня два електрони повинні розміщуватися на суміжних орбіталях і мати паралельні однонапрямлені спіни, тому правильними є ті електронно-графічні схеми, в яких в сусідніх квантових комірках зображені стрілочки, направлені в один бік. Цьому відповідає два варіанти – а) і д):



Приклад 8.2. Розмістити електрони по квантових комітках для атома деякого елемента з такою конфігурацією зовнішнього електронного шару: $3s^2 3p^4$.

Розв'язання. Відповідно до правила Гунда на $3s$ -підрівні розміщуються два спарені електрони, а три орбітали $3p$ -підрівня заповнюються спочатку по одному електрону і тільки після цього четвертий електрон займає першу з напівзабудованих p -орбіталей:

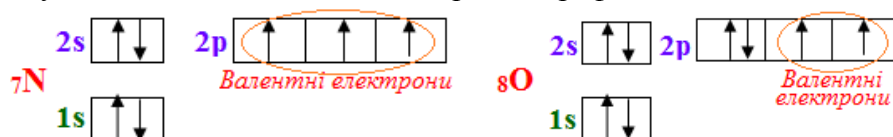


Приклад 8.3. На основі електронних формул і електронно-графічних схем визначити ковалентність елементів другого періоду періодичної системи нітрогену і оксигену.

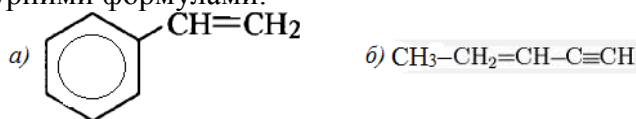
Розв'язання. Ковалентність зумовлюється кількістю неспарених електронів у атомі, що перебуває в основному чи збудженому стані. Будова атомів ${}^7\text{N}$ і ${}^8\text{O}$ відображається електронними формулами:



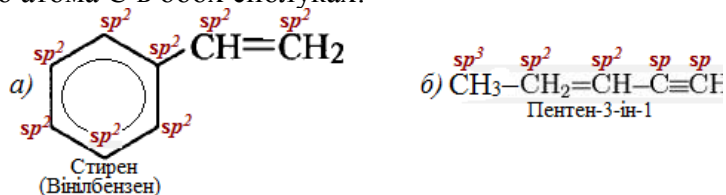
Другий енергетичний рівень, який є зовнішнім як для атома N, так і для атома O, містить тільки два підрівня (s - і p -), тому перехід атомів у збуджений стан шляхом розпаровування спарених електронів неможливий. Отже, ковалентність нітрогену дорівнює трьом, а оксигену – двом, як це бачимо з електронно-графічних схем атомів:



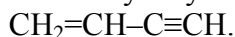
Приклад 8.4. Визначити тип гібридизації кожного атома карбону в молекулах, будова яких відображається структурними формулами:



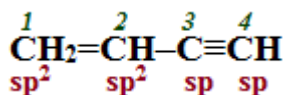
Розв'язання. Кратність утворених збудженим атомом карбону хімічних зв'язків залежить від типу гібридизації: одинарні зв'язки утворюються sp^3 -гібридизованими атомами C^* , подвійні – sp^2 -гібридизованими, потрійні – sp -гібридизованими атомами карбону. Оскільки на структурних формулах зв'язки позначаються за допомогою рисочок, то легко встановити тип гібридизації кожного атома C в обох сполуках:



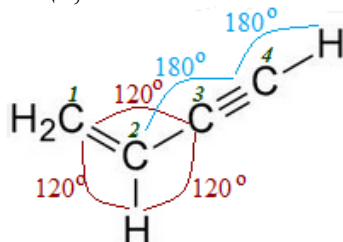
Приклад 8.5. Визначити величини валентних кутів у молекулі вінілацетилену:



Розв'язання. Величина валентного кута і геометрична форма молекули зумовлюється типом гібридизації атомів карбону: при sp^3 -гібридизації розмір валентного кута складає ($109^\circ 28'$), sp^2 -гібридизації – 120° , sp -гібридизації – 180° . Для зручності пронумеруємо атоми карбону в ланцюга молекули вінілацетилену, починаючи від подвійного зв'язку і на підставі викладених у попередньому прикладі міркувань проставимо тип гібридизації кожного атома C:



Приймаючи до уваги типи гібридизації, запишемо величини валентних кутів:



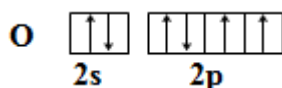
Приклад 8.6. В який бік зміщується електронна густина ковалентного зв'язку в молекулах OF_2 , CCl_4 , PCl_5 , H_2O , H_2S ?

Розв'язання. Усі задані молекули складаються з атомів різних елементів, які відрізняються за своєю електронегативністю, тому утворені ними зв'язки є полярними. На підставі шкали електронегативності (рис. 22.18) визначаємо напрямок зміщення спільних електронних пар і показуємо його стрілками. Зміщення зв'язку в заданих молекулах відбувається за такими напрямками:

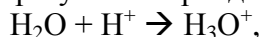
в молекулі OF_2 :	$\text{O} \rightarrow \text{F}$,
в молекулі CCl_4 :	$\text{C} \rightarrow \text{Cl}$,
в молекулі PCl_5 :	$\text{P} \rightarrow \text{Cl}$,
в молекулі H_2O :	$\text{H} \rightarrow \text{O}$,
в молекулі H_2S :	$\text{H} \rightarrow \text{S}$.

Приклад 8.7. За яким механізмом утворені зв'язки в іоні гідроксонію H_3O^+ ?

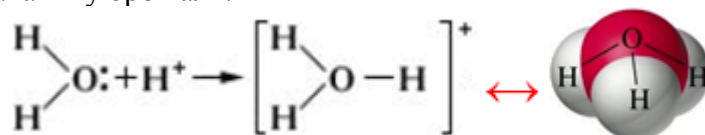
Розв'язання. У молекулі H_2O ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$) є два ковалентні зв'язки $\text{O}-\text{H}$, утворені за *обмінним механізмом* при перекриванні одноелектронних орбіталей двох атомів H з одноелектронними орбіталями атома оксигену:



Іон гідроксонію утворюється в результаті приєднання іона H^+ до молекули води:

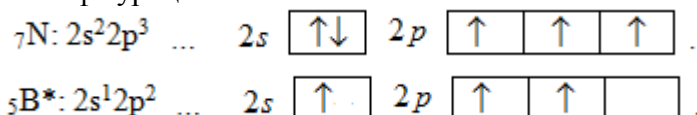


внаслідок чого за *донорно-акцепторним механізмом* утворюється третій зв'язок $\text{O}-\text{H}$. При цьому донором виступає атом O : (за рахунок неподіленої електронної пари), а акцептором – іон H^+ , який надає вакантну орбіталь:

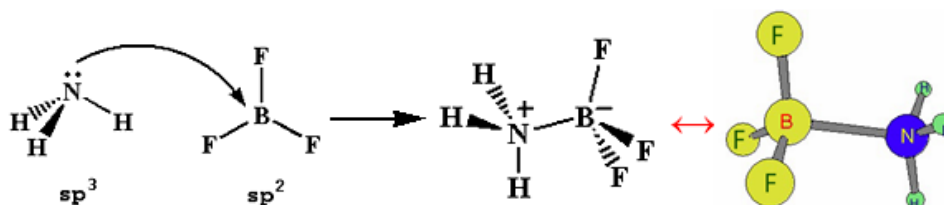


Приклад 8.8. Який атом є донором, а який – акцептором при утворенні зв'язку в молекулі $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$?

Розв'язання. У молекулі $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ центральними атомами є атом N і збуджений атом B^* , що мають такі електронні конфігурації:

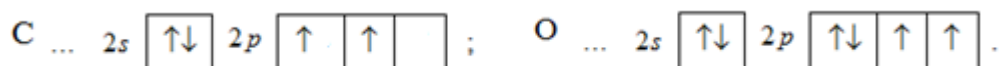


У атома N у молекулі NH_3 після утворення за обмінним механізмом трьох ковалентних зв'язків $\text{N}-\text{H}$ залишається ще одна неподілена пара електронів. З іншого боку, у збудженого атома бору B^* у молекулі BF_3 після утворення трьох ковалентних зв'язків $\text{B}-\text{F}$ (теж за обмінним механізмом) одна валентна орбіталь є вільною. Тому атом-акцептор – бор – надає свою вакантну орбіталь для неподіленої електронної пари атома-донора N : для утворення ще одного ковалентного зв'язку $\text{N}-\text{B}$, але вже за донорно-акцепторним механізмом відповідно до схеми:



Приклад 8.9. На підставі будови молекули CO визначити напрямленність і кратність зв'язку.

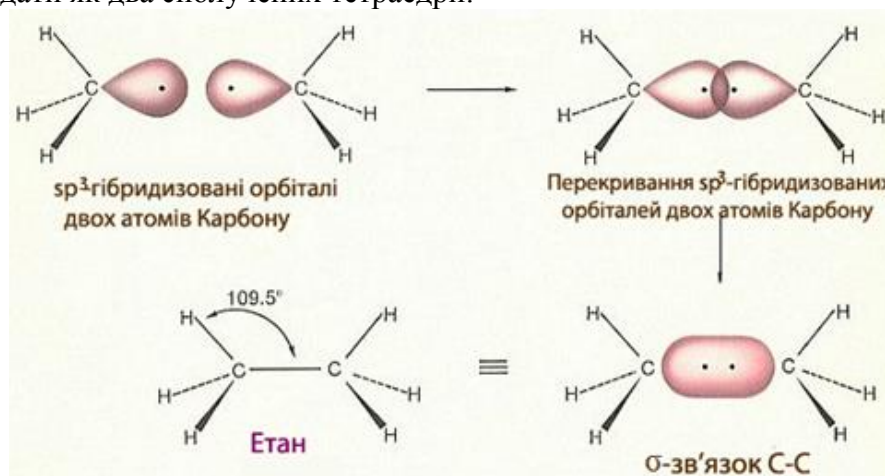
Розв'язання. Атом карбону в основному стані ($2s^2 2p^2$) має два неспарених електрони, за рахунок яких утворюються два ковалентних зв'язки з неспареними електронами атома O ($2s^2 2p^4$) за обмінним механізмом.



Напрямленність зв'язків (σ чи π) зумовлюється природою одноелектронних орбіталей і розміщенням електронної густини зв'язку, що утворюється. При осьовому перекриванні однієї p-орбіталі атома C з p-орбіталлю атома O електронна густина локалізується у між'ядерному просторі, тобто утворюється один σ -зв'язок. Дві інші одноелектронні p-орбіталі перекриваються по обидва боки від осі зв'язку, утворюючи π -зв'язок, для якого притаманне бокове перекривання. Однак у молекулі CO виникає ще один π -зв'язок, але вже за донорно-акцепторним механізмом за рахунок неподіленої електронної пари атома O – донора – і вільної орбіталі атома C – акцептора. Таким чином, усього в молекулі CO є три зв'язки, тому кратність дорівнює трьом, тобто зв'язок потрійний: $\text{C}\equiv\text{O}$.

Приклад 8.10. Охарактеризувати утворення хімічних зв'язків у молекулі етану C_2H_6 .

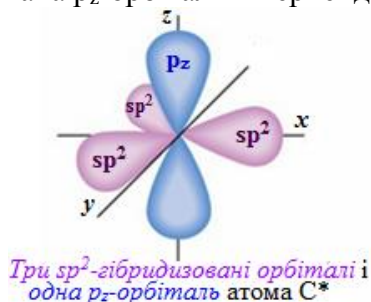
Розв'язання. Етану C_2H_6 – це насичений вуглеводень гомологічного ряду алканів, в молекулі якого атоми сполучені одинарними зв'язками. А одинарні зв'язки за напрямленістю можуть бути тільки σ -зв'язками, ознакою яких є розміщення області перекривання валентних орбіталей в між'ядерному просторі на вісі зв'язку. З іншого боку, в насичених вуглеводнях кожний атом карбону перебуває в стані sp^3 -гібридизації, утворюючи по чотири гібридизовані гантелеподібні орбіталі під валентним кутом $109,5^\circ$ одна до одної. Обидва атоми C в етані витрачають на утворення σ -зв'язків з атомами гідрогену лише по три sp^3 -гібридизовані орбіталі, а четверту – на σ -зв'язок із сусіднім атомом карбону, завдяки чому молекулу C_2H_6 можна розглядати як два сполучених тетраедри:



Приклад 8.11. Охарактеризувати утворення хімічних зв'язків у молекулі етилену C_2H_4 .

Розв'язання. В молекулі етилену $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ збуджені атоми карбону при подвійному зв'язку перебувають у стані sp^2 -гібридизації, внаслідок якої утворюється три гібридизовані орбіталі

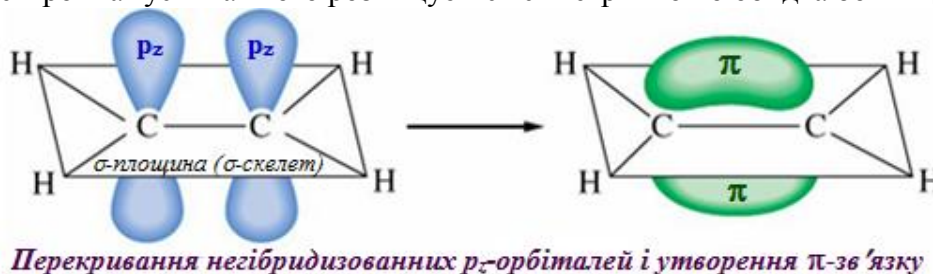
гантелеподібної форми, осі яких напрямлені під валентним кутом 120° і розміщені на одній площині, а четверта, негібридизована p_z -орбіталь – перпендикулярно до них:



Дві sp^2 -гібридизовані орбіталі кожного атома C утворюють по два σ -зв'язки при осьовому перекриванні з s -орбітальми атомів H , а третя sp^2 -гібридизована орбіталь – ще один σ -зв'язок з sp^2 -гібридизованою орбітальною сусіднього атома C . Отже, гібридизовані орбіталі беруть участь в утворенні трьох σ -зв'язків: двох $C-H$ і одного $C-C$. Всі п'ять σ -зв'язків у молекулі етилену $CH_2=CH_2$ знаходяться на одній площині, яку називають σ -площиною, або σ -скелетом молекули:



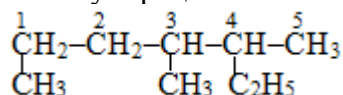
Негібридизовані p_z -орбіталі кожного атома карбону, розміщені перпендикулярно до площини σ -зв'язків, перекриваються одна із одною *над* і *під* σ -скелетом, утворюючи π -зв'язок, електронна густина якого розміщується симетрично по обидва боки від σ -зв'язку:



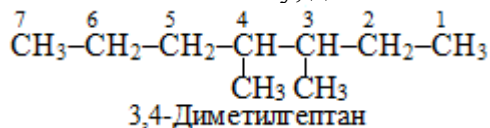
Оскільки між'ядерний простір подвійного зв'язку значно більше насичений електронною густиною, ніж при одинарному σ -зв'язку, утворення π -зв'язку сприяє зближенню атомів карбону і зменшенню довжини подвійного зв'язку (0,133 нм) порівняно із одинарним (0,154 нм). Енергія подвійного зв'язку становить 606 кДж/моль, у тому числі енергія σ -зв'язку – 347 кДж/моль, а енергія π -зв'язку – 259 кДж/моль.

Приклади до теми 9 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВУГЛЕВОДНІВ

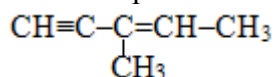
Приклад 9.1. Перевірити правильність нумерації головного ланцюга і назвати вуглеводень:



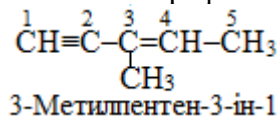
Розв'язання. Нумерація наведена невірно, оскільки порушені критерії, згідно із якими головним вважається найдовший карбоновий ланцюг. Тому метильну групу CH_3- , сполучену з першим атомом С, і етильну групу C_2H_5- , сполучену з другим від краю атомом карбону, необхідно розглядати не як радикал, а як продовження основного ланцюга. Наочніше переписати запропоновану структурну формулу, розвернувши її таким чином, щоб було видно найдовший ланцюг, який містить сім атомів С (що відповідає гептану) і два метильні радикали. Тоді нумерація починається з того боку, до якого найближчим є один із радикалів:



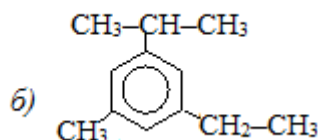
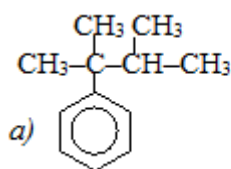
Приклад 9.2. Назвати сполуку, будова якої виражається структурною формулою



Розв'язання. Із структурної формули бачимо, що сполука належить до аліфатичних (оскільки має незамкнутий ланцюг), ненасичених (оскільки містить кратні зв'язки – подвійний і потрійний), розгалужених вуглеводнів. Головний ланцюг складається із п'яти атомів карбону, що відповідає алкану з назвою пентан. Однак наявність кратних зв'язків вимагає змінення суфікса *-ан* на *-ен* і додавання ще одного суфікса *-ін* для позначення відповідно подвійного і потрійного зв'язків: пентенін. Для визначення локантів, що зазначають положення кратних зв'язків, необхідно пронумерувати головний ланцюг, починаючи від потрійного зв'язку (оскільки саме він знаходиться у крайньому положенні), і перед назвою головного ланцюга поставити як префікс назву бокового радикала:

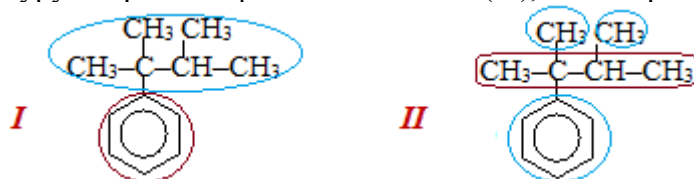


Приклад 9.3. Встановити, до якого типу вуглеводнів належить сполука, що має таку структуру:

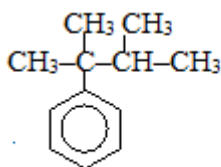


Розв'язання. Обидва вуглеводні містять у будові одночасно незамкнутий ланцюг і цикл, тому спочатку необхідно визначити, який фрагмент є родопочатковою структурою. Серед критеріїв віднесення якогось ланцюга до родопочаткової структури в даному випадку підходить ознака найбільшої кількості вуглеводневих радикалів. Для перевірки відмитимо на структурних формулах заданих сполук можливі варіанти родопочаткових структур червоним, а радикали – синім кольором.

а) Якщо в першій сполуці родопочатковою структурою вважати замкнутий бензеновий цикл (*I*), то інша частина сполуки складає тільки один радикал. Навпаки, якщо за родопочаткову структуру вибрати аліфатичний ланцюг (*II*), то тоді радикалів буде три.

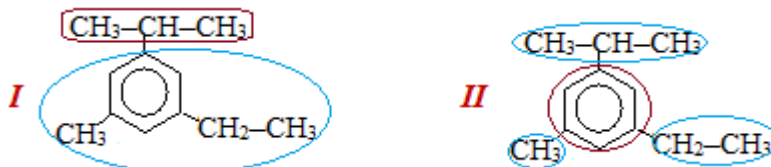


Більша кількість радикалів у аліфатичному ланцюзі доводить, що родопочатковою структурою в цій сполуці є бутан, тоді її повна назва буде такою:

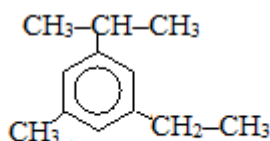


2,3-Диметил-2-фенілбутан

б) Із самих же міркувань розглянемо і другу сполуку. Якщо родопочатковою структурою обрати аліфатичний ланцюг (I), то кількість радикалів – один, а якщо цикл (II), то три:



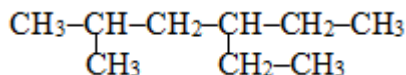
Отже, родопочатковою структурою другої сполуки є бензен, тому її повна назва буде такою:



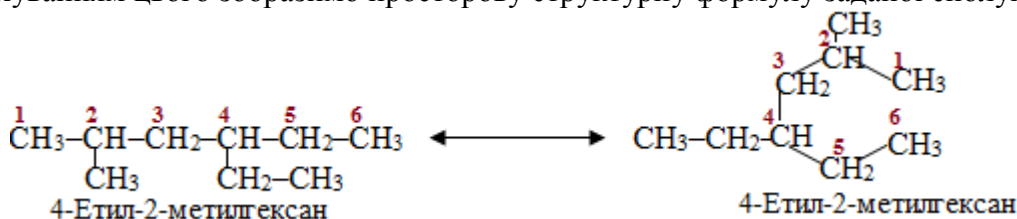
3-Етил-5-метилізопропілбензен

Перша сполука (2,3-диметил-2-фенілбутан) за родопочатковою структурою належить до аліфатичних вуглеводнів, до складу яких входить ароматичний радикал феніл, а друга (3-етил-5-метилізопропілбензен) – до ароматичних вуглеводнів, що містить насичені бокові ланцюги.

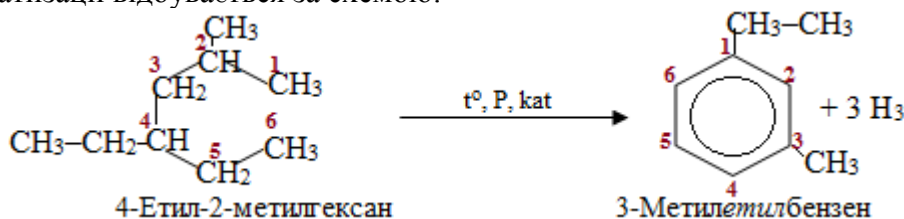
Приклад 9.4. Скласти рівняння реакції, що проходить при ароматизації вуглеводню заданої структури:



Розв'язання. Ароматизація – це утворення ароматичних вуглеводнів внаслідок одночасного дегідрування ($-\text{H}_2$) і циклізації аліфатичних вуглеводнів, що містять 6-9 атомів С у молекулі. Оскільки в насичених вуглеводнях атоми карбону перебувають в sp^3 -гібризованому стані, який зумовлює розмір валентного кута $109,5^\circ$, головний ланцюг може набувати зигзагоподібної чи клешнеподібної форми, що сприяє просторовому зближенню атомів C_1 і C_6 . З урахуванням цього зобразимо просторову структурну формулу заданої сполуки:

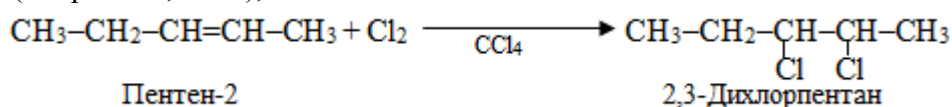


Така особливість будови 4-етил-2метилгексану спрощує за певних технологічних умов відщеплення атомів гідрогену від C_1 і C_6 і виникненню нового зв'язку C_1-C_6 . Перебіг реакції ароматизації відбувається за схемою:

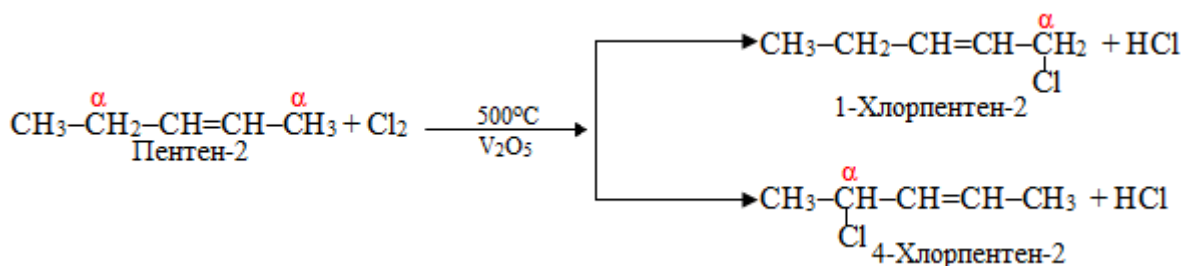


Приклад 9.5. Чи залежить від умов склад продуктів реакції, що утворюються при взаємодії пентену-2 з хлором? Відповідь підтвердити відповідними рівняннями реакцій.

Розв'язання. Продуктом реакції алкенів із галогенами, що проходить за типом сполучення при безпосередньому контакті вихідних речовин чи в середовищі якогось органічного розчинника (наприклад, CCl_4), є дигалогенопохідні алканів:

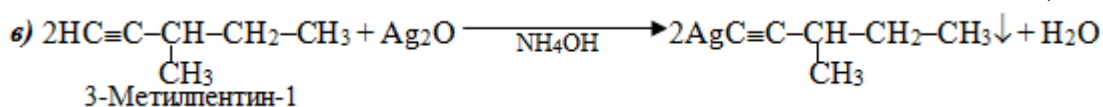
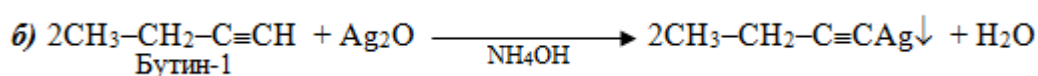
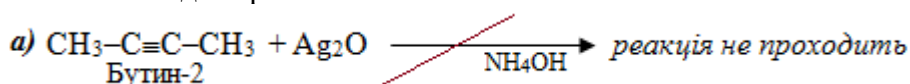


Якщо процес проводять за високих температур, а часто і в присутності каталізатора, то проходить реакція заміщення атома гідрогену в α -положенні відносно подвійного зв'язку. Пентен-2 має два α -положення, тому внаслідок реакції утворюється два ізомери, що належать до моно галогенопохідних алкенів:

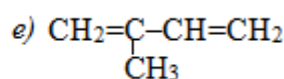
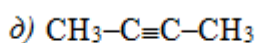
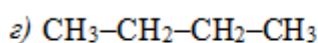
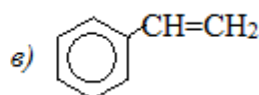
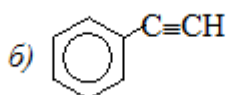
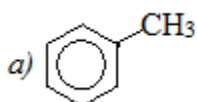


Приклад 9.6. Які серед названих алкінів і чому здатні вступати в реакцію з амоніачним розчином аргентум (I) оксиду: а) бутин-2; б) бутин-1; в) 3-метилпентин-1? Відповідь підтвердити відповідними рівняннями реакцій.

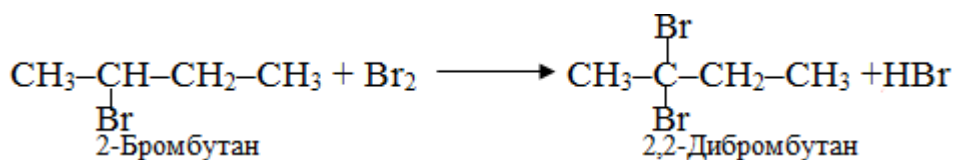
Розв'язання. У реакції з амоніачним розчином аргентум (I) оксиду вступають тільки термінальні алкіни, що містять потрійний зв'язок у крайньому положенні ланцюга. Завдяки великій електронній густині потрійного зв'язку відбувається помітна поляризація сусіднього термінального зв'язку C-H. Атом H набуває деякої рухливості, внаслідок чого стає можливим його заміщення атомами металів, тобто термінальні алкіни мають слабкі кислотні властивості, чим і зумовлюється перебіг реакцій бутину-1 і 3-метилпентину-1 з амоніачним розчином аргентум (I) оксиду. На відміну від них бутин-2 в такі реакції не вступає, тому що не належить до термінальних алкінів.



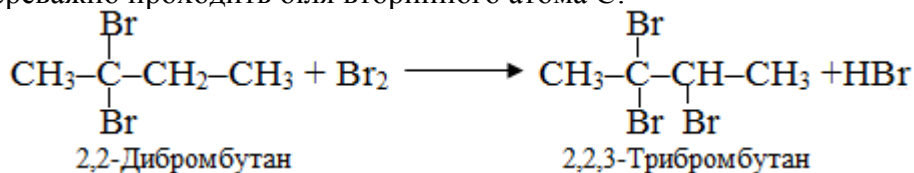
Приклад 9.7. Серед перелічених вуглеводнів зазначити ті, що знебарвлюють бромну воду:



Розв'язання. Знебарвлення бромної води – це якісна реакція на кратний зв'язок (подвійний чи потрійний), при якій відбувається приєднання реагенту Br_2 до ненасиченого вихідного субстрату з утворенням ди- чи тетрабромпохідних. Серед заданих сполук у цю реакцію не

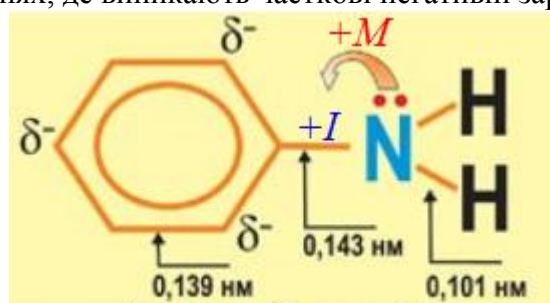


При відсутності третинних атомів карбону в ланцюга реакція заміщення атому Н атомом Br переважно проходить біля вторинного атома С:



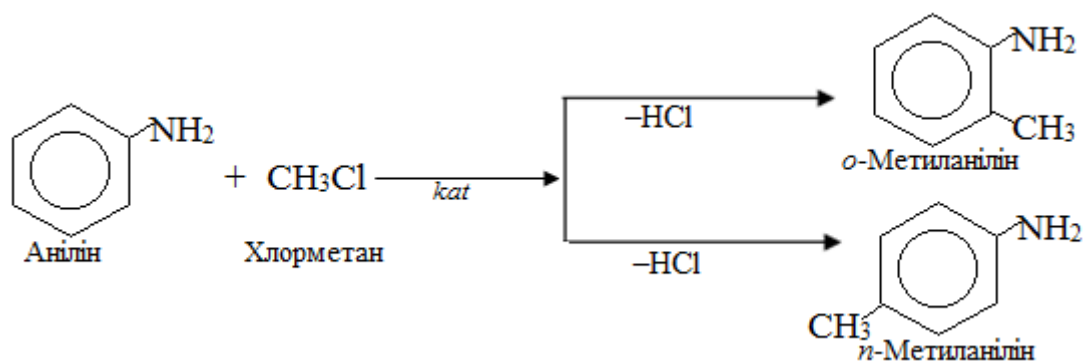
Приклад 9.9. Чим пояснити утворення двох ізомерів в результаті взаємодії за відповідних умов аніліну з хлорметаном?

Розв'язання. В аніліні $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ атом N за рахунок трьох неспарених електронів утворює три σ -зв'язки: з одним атомом С бензенowego кільця і з двома атомами Н. А неподілена електронна пара атома нітрогену бере участь в утворенні єдиної p, π -спряженої системи з π -електронним секстетом ароматичного кільця. Аміногрупа (NH_2), що належить до електронодонних замісників I-го роду, виявляє сумісну дію позитивного мезомерного ($+M$) і позитивного індуктивного ($+I$) ефектів, підвищуючи електронну густину бензенowego кільця, особливо в o - і p -положеннях, де виникають часткові негативні заряди (δ^-):



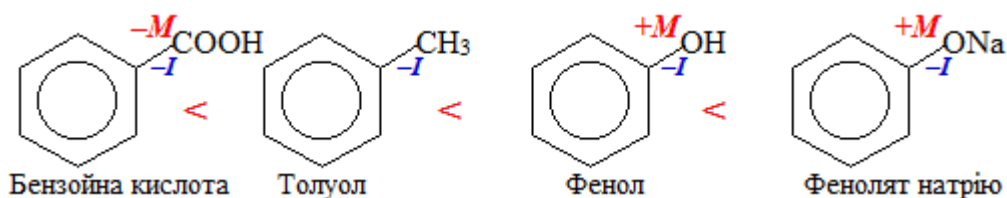
Електронна будова аніліну

Часткові негативні заряди (δ^-) збільшують полярність зв'язків С-Н в o - і p -положеннях, тому зростає рухливість атомів Н, що полегшує їх заміщення. Тому реакція заміщення проходить одночасно за o - і p -положеннями і, як наслідок, утворюється два основних продукти за схемою:

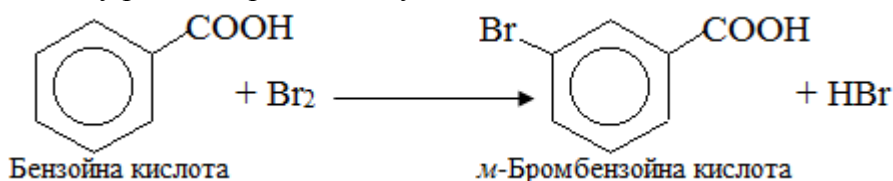


Приклад 9.10. Порівняйте реакційну здатність у реакціях бромовання таких сполук: фенол, бензойна кислота, толуол, фенолят натрію.

Розв'язання. За легкістю бромовання задані сполуки можна розмістити в ряд:

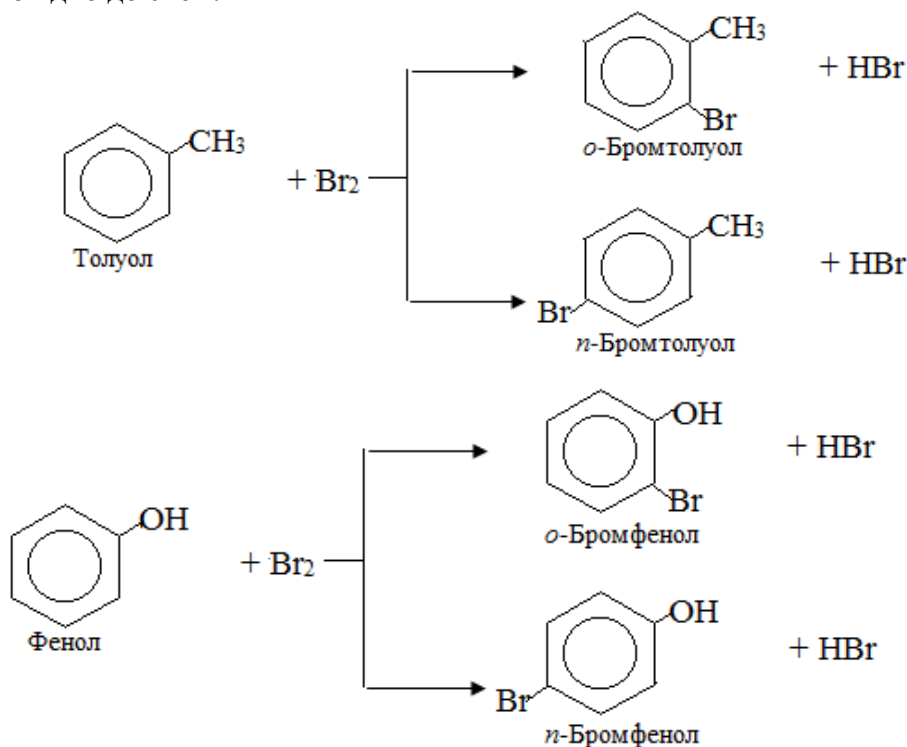


Правила орієнтації в бензеновому кільці дозволяють передбачити переважний напрямок перебігу реакції. Серед заданих сполук найповільніше бромуються бензойна кислота. Це зумовлюється належністю карбоксильної групи $-\text{COOH}$ до електронно-акцепторних замісників (II роду). Вона відтягує π -електронну хмару бензенового кільця на себе за рахунок узгодженої дії двох негативних ефектів ($-I$ і $-M$), зменшуючи реакційну здатність сполуки в реакціях заміщення. На бензеновому кільці внаслідок зміщення електронної густини в бік групи $-\text{COOH}$ залишаються дуже незначні часткові негативні заряди (δ^-) на атомах С в *meta*-положеннях, в одному з яких і проходить заміщення атому Н атомом Br. При цьому реакція проходить дуже повільно відповідно до схеми:

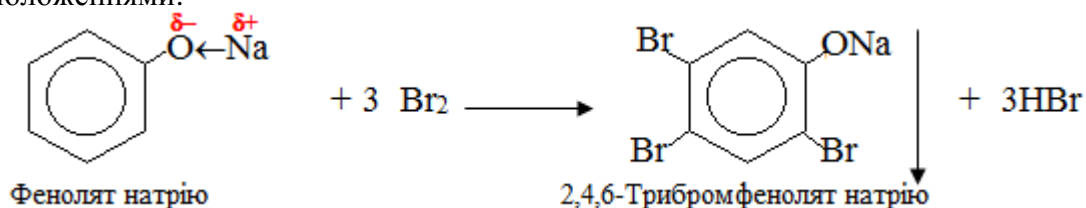


До складу інших заданих сполук входять електронно-донорні замісники I-го роду, які підвищують електронну густину на бензеновому кільці за рахунок або позитивного індуктивного ефекту $+I$ (метильний радикал $-\text{CH}_3$ в толуолі), або позитивного мезомерного ефекту $+M$ (гідроксильна група $-\text{OH}$ у фенолі і група $-\text{ONa}$ у феноляті натрію). Необхідно зазначити, що замісники $-\text{OH}$ і $-\text{ONa}$ одночасно виявляють і протилежний за напрямком негативний індуктивний ефект $-I$, але його дією можна знехтувати, тому що вплив мезомерного ефекту набагато перебільшує дію індуктивного ($M \gg I$).

Утворення між електронно-донорним замісником і бензеновим кільцем усупільненої спряженої системи спричиняє перерозподіл електронної густини, внаслідок якого на атомах С в *ortho*- і *para*-положеннях зосереджуються часткові негативні заряди (δ^-). Завдяки загальному збільшенню електронної густини прискорюється перебіг реакцій заміщення, які проходять відповідно до схем:

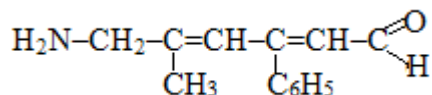


Бромування феноляту натрію проходить скоріше порівнянно з фенолом, що пояснюється сильною поляризацією зв'язку O–Na і скупченням великого негативного заряду на атомі кисню. Це спричиняє збільшення позитивного мезомерного ефекту +M групи –ONa і, як наслідок, настільки значне зростання часткових негативних зарядів (δ^-) в *орто*- і *пара*-положеннях бензенового кільця, що реакція бромування проходить одночасно за всіма *о*- і *п*-положеннями:

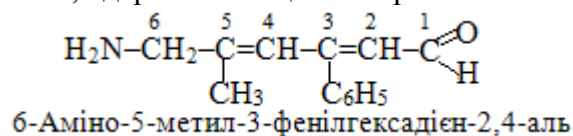


ПРИКЛАДИ до теми 10 ОСНОВНІ КЛАСИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Приклад 10.1. Назвати сполуку, будова якої виражається структурною формулою

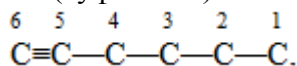


Розв'язання. Сполука містить чотири замісники, два з яких є вуглеводневими радикалами (алкільний метил –CH₃ і арильний феніл –C₆H₅), а два інші (–NH₂, –CH=O) – функціональними групами. Згідно із порядком старшинства характеристичною буде карбонільна група –CH=O, тому вона визначає належність сполуки до альдегідів і відображається у назві за допомогою суфікса **-аль**; з неї необхідно починати нумерацію атомів карбону. Назву другої функціональної групи – аміногрупи NH₂ – разом із назвами радикалів у алфавітному порядку необхідно віднести в префікс, зазначивши перед ними локантні номери атомів карбону. Загальна кількість атомів карбону в ланцюга – шість – відповідає насиченому аліфатичному вуглеводню з нерозгалуженою структурою – гексану, але наявність подвійних зв'язків вимагає заміни суфікса *-ан* на *-ен*. Однак у випадку двох, трьох чи більше подвійних зв'язків формування назв має невеликий нюанс, який полягає в тому, що заміняють не весь суфікс *-ан*, а тільки останню букву (*-н*) у назві алкана з додаванням множувальної частки (для даної сполуки – *-ди*), за кількістю подвійних зв'язків. Узагальнюючи всі міркування, одержимо кінцевий варіант назви запропонованої структури:

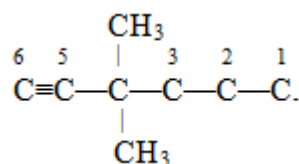


Приклад 10.2. Навести структурні формули таких речовин: а) 4,4-диметилгексин-5-ол-1 і 2-гідрокси-4,4-диметилгексин-5-аль; б) гексадієн-3,5-нітрил і 2-ціаногексадієн-3,5-ова кислота; в) 4-гідроксибензальдегід і 4-гідроксиметилфенол. Дати необхідні пояснення.

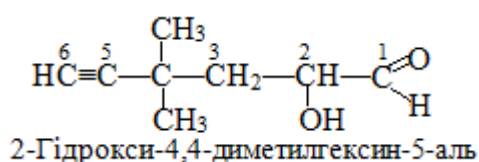
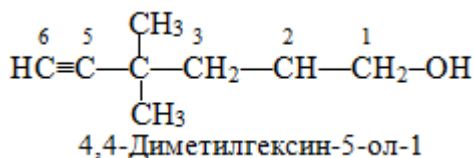
Розв'язання. а) Як бачимо із родопочаткових назв 4,4-диметилгексин-5-ол-1 і 2-гідрокси-4,4-диметилгексин-5-аль (корінь *гекс*), карбоновий ланцюг обох сполук складається із шести атомів карбону і має потрібний зв'язок (суфікс *-ин*) між атомами С-5 і С-6:



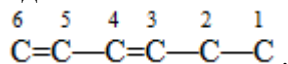
Обидві сполуки містять замісники – метильні радикали (–CH₃) поруч з атомом С-4:



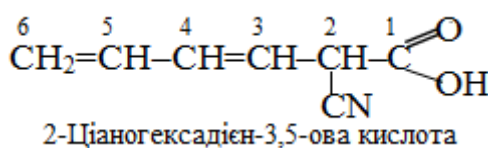
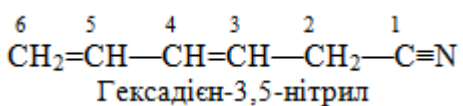
Але виходячи із додаткових суфіксів, які вказують на характеристичні групи (тобто старші функціональні групи), перша сполука належить до спиртів (що зазначає суфікс *-ол*), а друга, незважаючи на наявність гідроксильної групи біля С-2, – до альдегідів (суфікс *-аль*). Тому відповідно до назв у структурній формулі першої сполуки гідроксильну групу (–ОН) необхідно приписати до С-1, а в другій – до С-2. Крім того, з урахуванням чотиривалентного стану атомів карбону необхідно дописати певну кількість атомів гідрогену. Після цього одержимо:



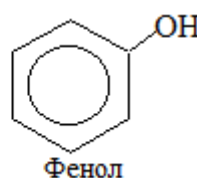
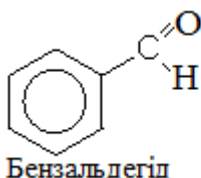
б) У сполуках гексадієн-3,5-нітрил і 2-ціаногексадієн-3,5-ова кислота головні ланцюги складаються із шести атомів С, але на відміну від попередніх вони мають по два подвійних зв'язки (*-дієн-3,5*), які починаються від атомів С-3 і С-5:



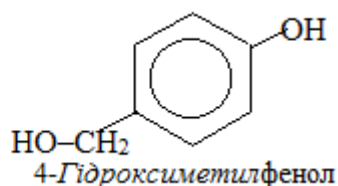
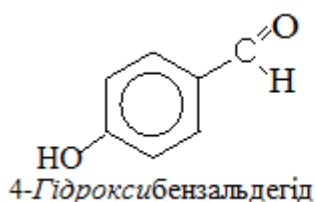
Обидві сполуки містять ціаногрупу (–C≡N), однак у гексадієн-3,5-нітрилі вона є характеристично (старшою), з якої починається нумерація ланцюга – це відображається у закінченні назви. А в 2-ціаногексадієн-3,5-овій кислоті старшою є карбоксильна група – COOH, тому назва ціаногрупи виносить в префікс. Отже, структурні формули заданих сполук будуть такими:



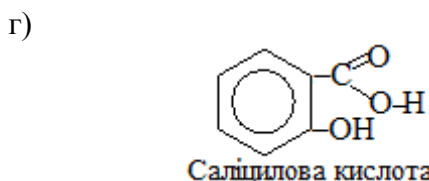
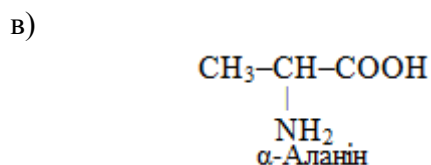
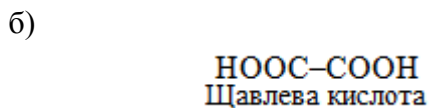
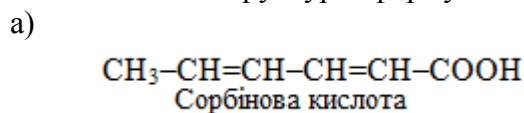
в) В основі сполук 4-гідроксибензальдегід і 4-гідроксиметилфенол лежить бензенове кільце, але як впливає із їх назв, родопчатковою структурою першої є бензальдегід, а другої – фенол:



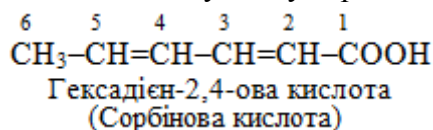
Нумерація атомів С бензенowego кільця починається від характеристичної групи, а в положенні С-4 містяться відповідні замісники (гідроксильна група –ОН і гідроксиметильна група –CH₂–ОН):



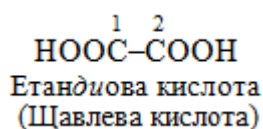
Приклад 10.3. Дати систематичні назви (IUPAC) і навести необхідні пояснення для кислот, що мають такі структурні формули і тривіальні назви:



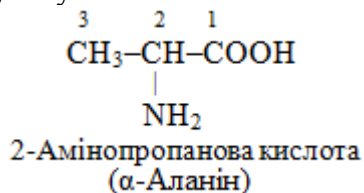
Розв'язання. а) Сорбінова кислота має нерозгалужений карбоновий ланцюг із шести атомів карбону, карбоксильну групу --COOH і два подвійні зв'язки: між атомами С-2 і С-3 та між С-4 і С-5. Кількість атомів С зумовлює корінь назви – *гексан*, карбоксильна група дає закінчення родопочаткової структури *-ова кислота*, наявність подвійних зв'язків зазначається суфіксом *-ен*, а їх кількість – множувальною часткою *ди*. З урахуванням наведених пояснень, одержуємо систематичну назву сорбінової кислоти:



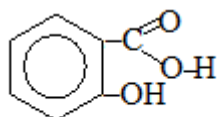
б) До складу щавлевої кислоти входять два атоми карбону, сполучені одинарними зв'язками, що відповідає насиченому вуглеводню етану $\text{CH}_3\text{--CH}_3$. Але на відміну від оцтової (етанової) кислоти CH_3COOH щавлева кислота є двоосновною (дикарбоною). Кожний атом С одночасно входить до складу і карбонового ланцюга (С–С), і двох характерних груп – COOH . Тому перед відповідним закінченням для назви кислот (*-ова кислота*) необхідно поставити множувальну частку *ди*:



в) α-Аланін – це одноосновна аліфатична насичена амінокислота, молекула якої містить три атоми карбону, один з яких входить до складу старшої характеристичної групи COOH , і функціональну аміногрупу, сполучену з атомом С-2:



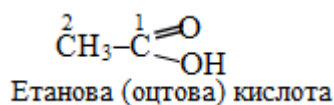
г) В основі будови саліцилової кислоти лежить структура бензену, в якому один із атомів гідрогену заміщений карбоксильною групою --COOH , а сусідній – гідроксильною групою --OH . Оскільки старшою є карбоксильна група, сполучена з бензеновим кільцем, то родопочатковою назвою буде *бензойна кислота*, а назва гідроксильної групи разом із локантом повинна виноситися у префікс:



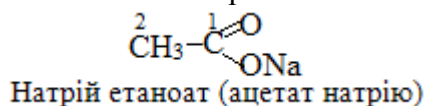
2-Гідроксибензойна кислота
(Саліцилова кислота)

Приклад 10.4. Скласти структурні формули і дати назви таким похідним карбонових кислот: а) натрієва сіль оцтової кислоти; б) етиловий естер стеаринової кислоти; в) ангідрид пальмітинової кислоти; г) хлорангідрид мурашиної кислоти; д) амід масляної кислоти; е) α -дихлорозаміщена пропіонова кислота.

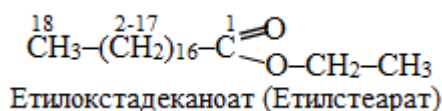
Розв'язання. а) Оцтова кислота – це тривіальна назва насиченої одноосновної (монокарбонової) кислоти, молекула якої складається з двох атомів карбону; при цьому один із атомів С одночасно входить до складу характеристичної карбоксильної групи –COOH. Загальна кількість атомів С визначає корінь (етан), а характеристична група – суфікс систематичної назви:



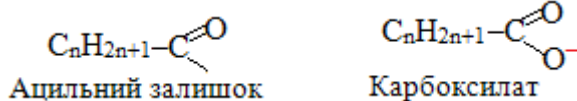
Натрієва сіль оцтової кислоти має тривіальну назву натрій ацетат. За систематичною міжнародною номенклатурою IUPAC до кореня назви родопочаткової структури – етан – додають закінчення *-оат*, а метал називають першим:



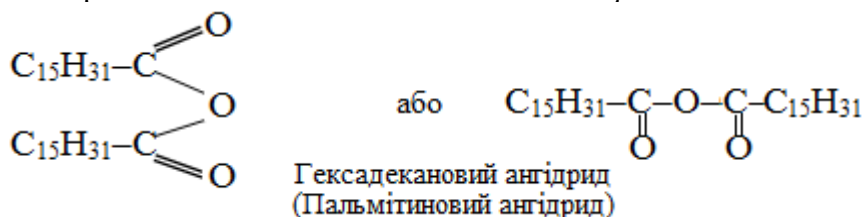
б) Оскільки стеаринова кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ має нерозгалужений насичений ланцюг із 18 атомів карбону, її систематична назва – октадеканова кислота. При переході до солей солей і естерів (складних ефірів) цієї кислоти закінчення *-ова* замінюється суфіксом *-оат*: утворюється назва *октадеканоат*, перед якою необхідно назвати відповідний радикал – етил:



в) Ангідрид можна розглядати як сполучення ацильного і карбоксилатного залишків карбонової кислоти:

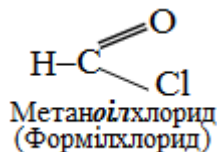


Для зображення структури ангідриду пальмітинової (гексадеканової) кислоти $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, як правило, використовують дві типові форми, а називають як за систематичною, так і за тривіальною номенклатурою. При цьому назви походять від назв відповідних кислот при замінюванні слова *кислота* на *ангідрид*:

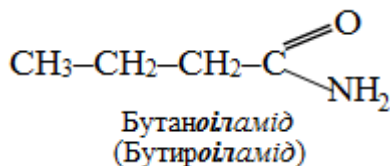


г) Систематичні назви галогенангідридів утворюються від назв родопочаткової структури, яким вважається карбоновий ланцюг відповідної кислоти, при додаванні до її кореня суфікса *-оїл* та назви галогеніду. Мурашина кислота HCOOH , що містить один атом карбону, за номенклатурою IUPAC називається *метановою*, а будь-який її галогенангідрид –

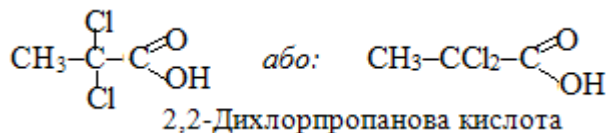
метаноїлгалогенідом. З іншого боку, виходячи із тривіальної назви ацилу мурашиної кислоти – *форміл* (від лат. *formica* – мурах), утворюються і тривіальні назви галогенангідридів:



д) Масляна кислота – це тривіальна назва бутанової кислоти $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$, а систематична назва її аміда складається із кореня родопочаткової назви *бутан*, до якого додають суфікс *-оїламід*. Ураховуючи, що тривіальні назви ацильного і карбоксилатного залишків масляної кислоти – *бутироїл* і *бутират*, можна навести одночасно не тільки систематичну, але і тривіальну назву аміда масляної кислоти:



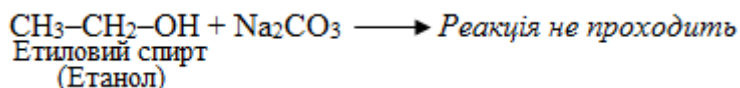
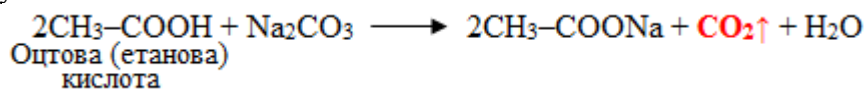
е) α -Дихлорозаміщена пропіонова кислота – це галогенопохідна пропанової кислоти, в якій два атоми гідрогену при С-2 заміщені атомами хлору:



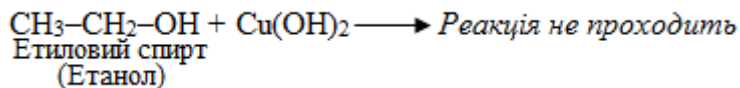
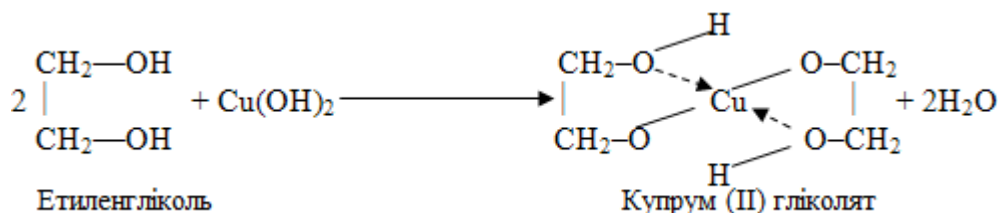
Приклад 10.5. Наведіть рівняння хімічних реакцій, за допомогою яких можна відрізнити такі речовини: 1) етиловий спирт і оцтова кислота; 2) етиловий спирт і етиленгліколь; 3) фенол і стирен; 4) оцтовий альдегід і оцтова кислота; 5) пропіонової альдегід і акролеїн (пропеналь); 6) бензен і циклогексанол; 7) ацет-*N,N*-диметиламід і аміноетан; 8) анілін і фенол; 9) пропаналь і ацетон; 10) гексан-1 і гексен-2-аль.

Розв'язання. Деякі сполуки в запропонованих парах легко розрізнити за їх фізичними властивостями: за агрегатним станом, леткістю, специфічним запахом, густиною тощо. Однак відповідно до сформульованого завдання необхідно навести рівняння або якісних реакцій, притаманних певній сполуці, або реакцій з такими реагентами, які різним чином взаємодіють з обома сполуками.

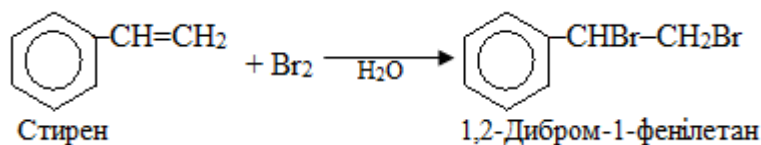
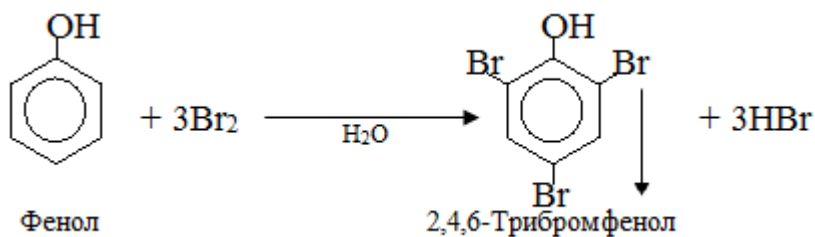
1) Оцтова кислота реагує з активними металами та їх оксидами, лугами і з солями кислот, слабкіших за оцтову. А етиловий спирт серед перелічених сполук здатний взаємодіяти тільки з лужними металами. Для ідентифікації заданих сполук подіємо на них содою. У випадку оцтової кислоти спостерігається бурхливе виділення вуглекислого газу, в той час як спирт у реакцію не вступає:



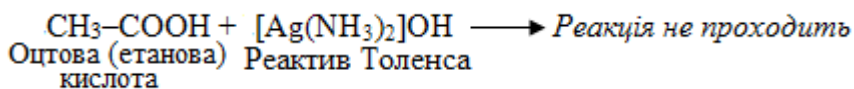
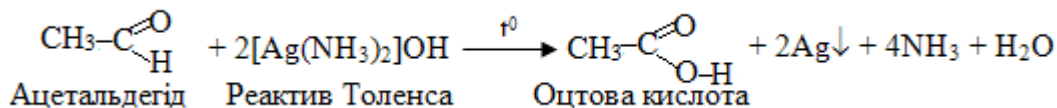
2) Етиленгліколь – двохатомний спирт, тому дає якісну реакцію на багатоатомні спирти, утворюючи з катіонами купруму (II) комплексний гліколят інтенсивно синього забарвлення, а одноатомні спирти, до яких належить етанол, в цю реакцію не вступає:



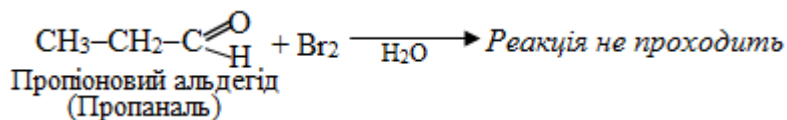
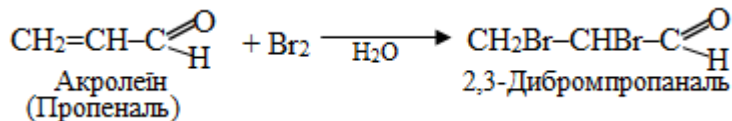
3) Обидві сполуки – фенол і стирен – взаємодіють з бромною водою, але внаслідок цього фенол дає білий кристалічний осад, а стирен за рахунок ненасиченого бокового радикала знебарвлює бромну воду:



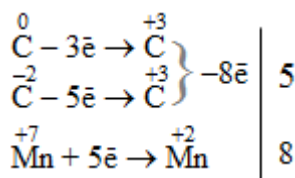
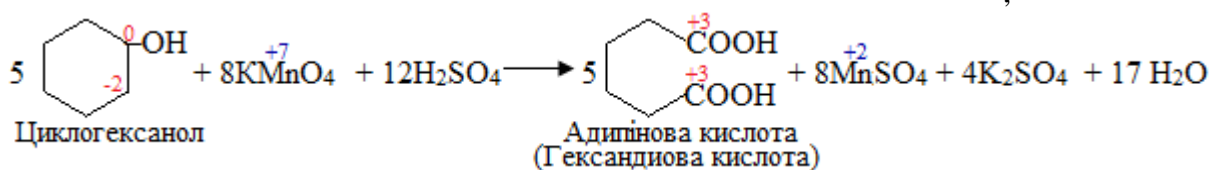
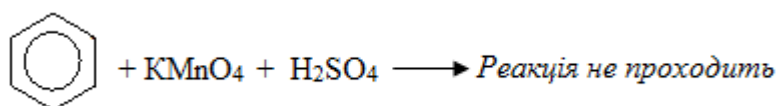
4) Альдегіди і кислоти найпростіше розрізнити за допомогою якісної реакції на карбонільну групу:



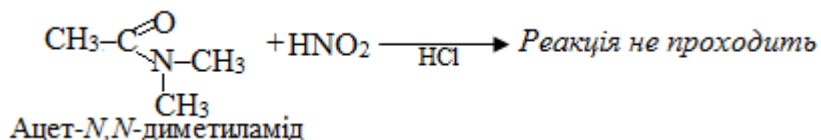
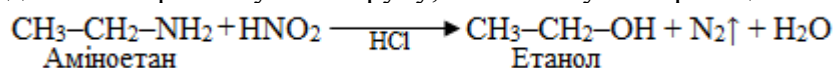
5) Насичений пропіоновий альдегід і ненасичений акролеїн належать до класу альдегідів, тому їх неможливо розпізнати за допомогою якісних реакцій на карбонільну групу. Тому найпростішим шляхом буде скористатися якісною реакцією на кратний (подвійний) зв'язок – знебарвлення бромної води:



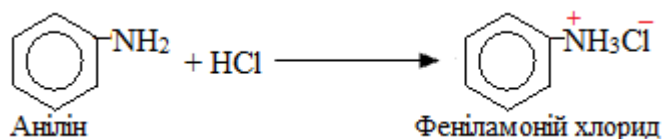
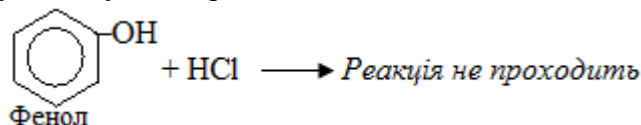
6) Бензен і циклогексанол мають замкнуті шестичленні структури, але бензен завдяки своїй ароматичності не здатний знебарвлювати бромну воду і виявляє стійкість до окисників, а циклогексанол, навпаки, руйнується при дії на нього сильних окисників. Наприклад, при нагріванні циклогексанолу з підкисленим рожево-фіолетовим розчином калій перманганату забарвлення зникає:



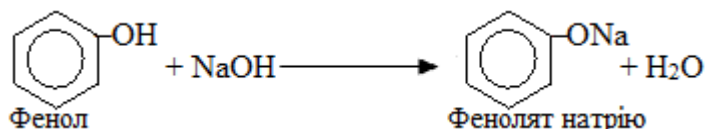
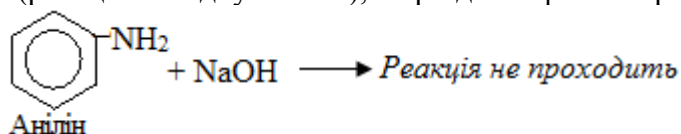
7) Аміноетан (або *етиламін*) – це первинний амін, який при взаємодії з азотистою (нітратною) кислотою виділяє газ азот і перетворюється в спирт. На відміну від нього ацет-*N,N*-диметиламід містить третинну аміногрупу, яка не вступає в реакцію з HNO_2 :



8) Анілін і фенол дають осаді при дії на них бромною водою, тому за допомогою цієї реакції неможливо розрізнити задані сполуки. Однак анілін виявляє слабкі основні властивості (взаємодіє з кислотами), а фенол – слабкі кислотні (взаємодіє з лугами). Саме завдяки цій різниці можна побудувати ідентифікацію кожної сполуки. При додаванні до кислоти HCl декілька краплин метилоранжу розчин набуває рожевого забарвлення. Якщо таким розчином подіяти на обидві сполуки, то у випадку фенолу забарвлення не зникає (реакція не проходить), а у випадку аніліну – забарвлення змінюється на жовте завдяки зв'язуванню HCl :

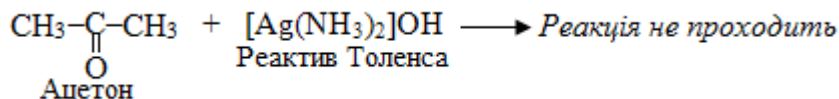
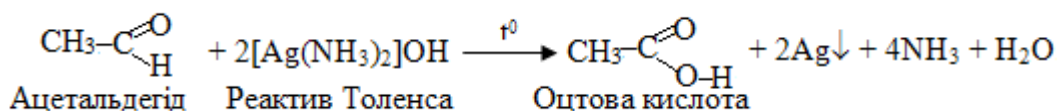


З іншого боку, якщо до розчину лугу NaOH додати декілька краплин індикатору фенолфталеїну, з'являється малинове забарвлення. При дії таким розчином на анілін забарвлення не зникає (реакція не відбувається), а при дії на фенол – розчин знебарвлюється:

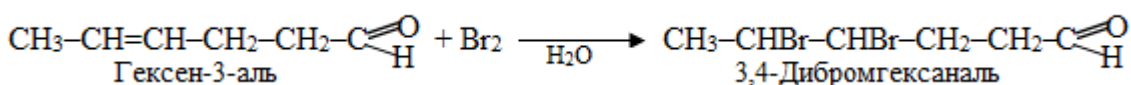
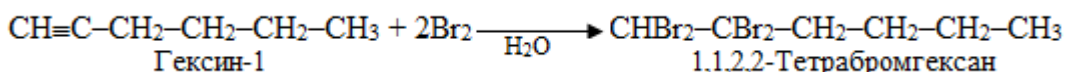


9) Пропаналь і ацетон належать до насичених аліфатичних оксосполук, тому за допомогою якісної реакції на карбонільні сполуки (при дії на них натрій гідросульфідом) їх розрізнити неможливо. Проте пропаналь є альдегідом, тому вступає в якісну реакцію з амоніачним

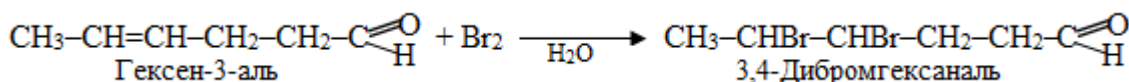
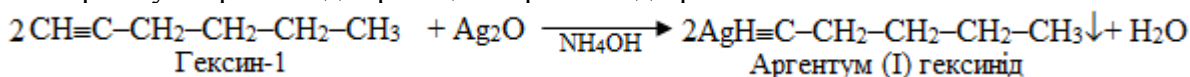
комплексом аргентум (I) оксиду. Для ацетону, що належить до кетонів, така реакція не проходить:



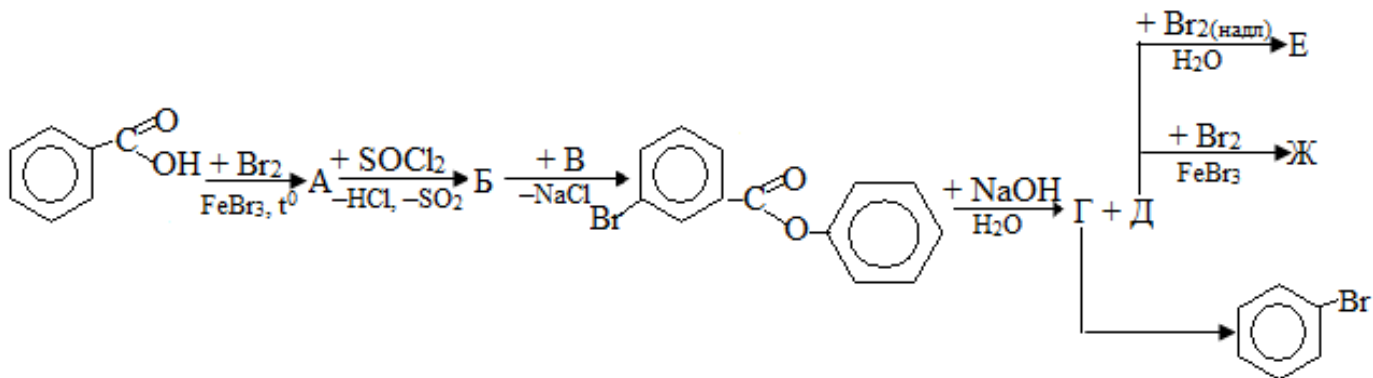
10) Гексин-1 є термінальним алкіном (містить потрійний зв'язок у крайньому положенні), а гексен-2-аль – ненасиченим альдегідом, тому їх неможливо розрізнити за допомогою якісної реакції на кратний зв'язок: обидві сполуки знебарвлюють бромну воду:



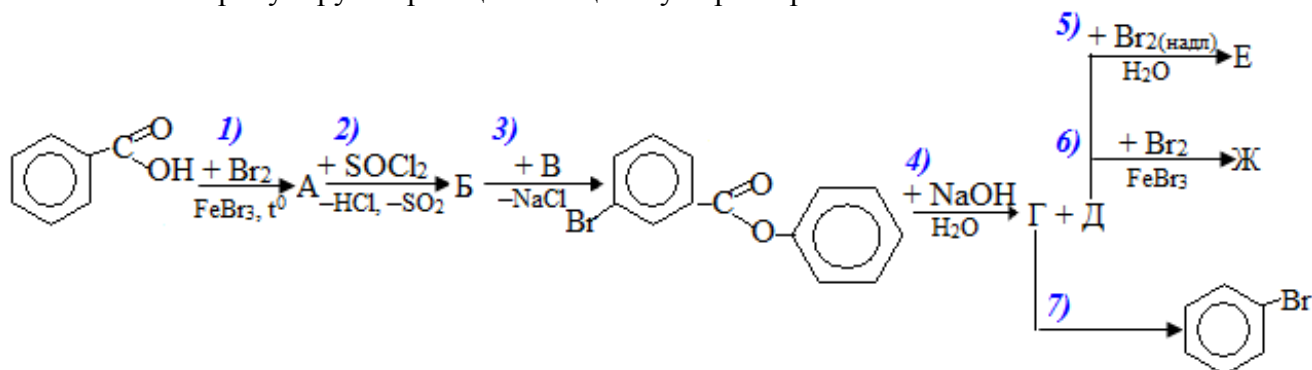
Крім того, на обидві сполуки якісним реагентом є амоніачний розчин аргентум (I) оксиду, але відносяться до нього задані речовини по-різному: гексин утворює білий осад, а альдегід при помірному нагріванні дає реакцію «срібного дзеркала»:



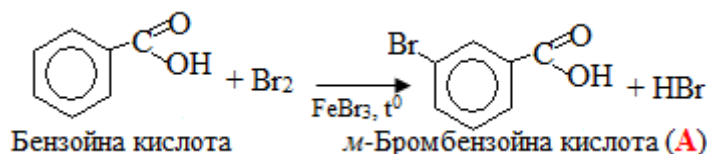
Приклад 10.6. Скласти рівняння реакцій, які необхідно провести для здійснення заданих перетворень, зазначити умови їх перебігу, встановити речовини, позначені буквами, назвати всі органічні сполуки.



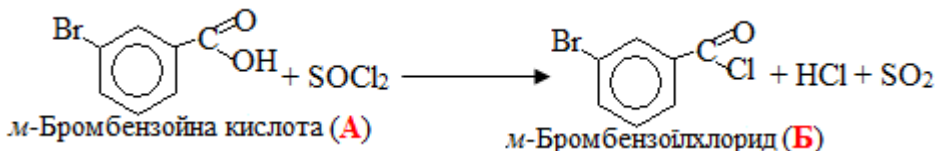
Розв'язання. Пронумеруємо реакції в ланцюжку перетворень:



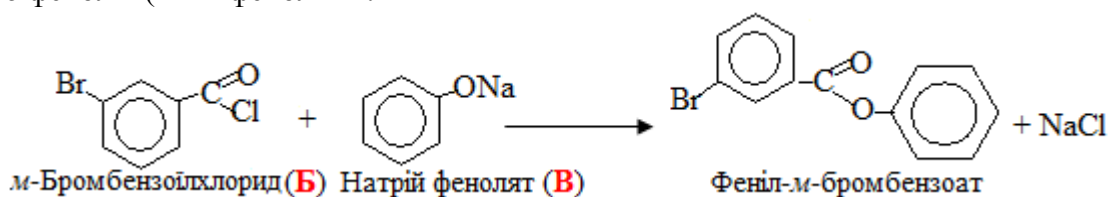
1) Реакція бромовання бензойної кислоти проходить за наявності каталізатора. Карбоксильна група належить до електронно-акцепторних замісників I-го роду, тому орієнтує реакції заміщення в *m*-положення:



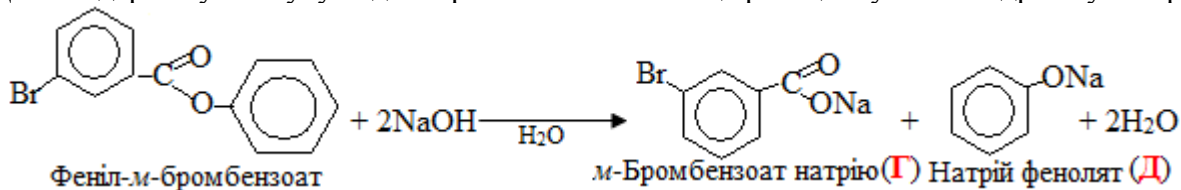
2) При дії тіоніл-хлоридом відбувається гідроксила (ОН) в карбоксильній групі COOH:



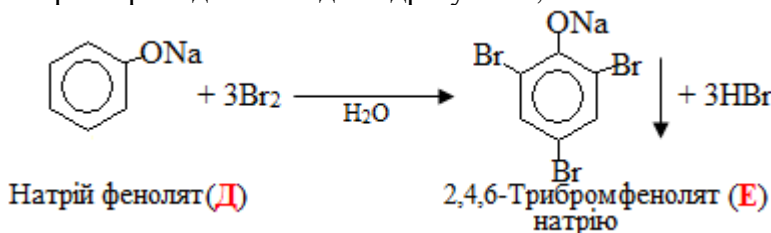
3) Взаємодія ацилхлориду з фенолятом натрію – типовий приклад реакції естерифікації за участю фенолів (чи їх фенолятів):



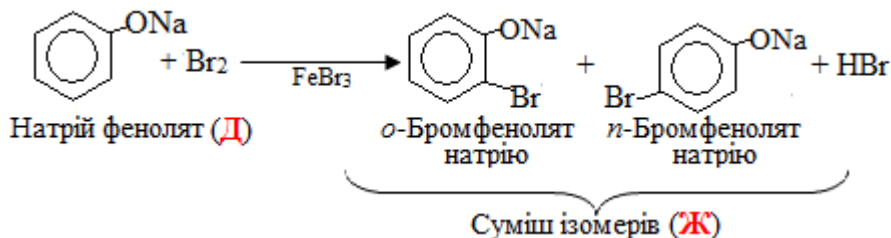
4) Дія на одержану сполуку водним розчином NaOH – це реакція лужного гідролізу естеру:



5) Завдяки сильно поляризованому зв'язку O–Na електронодорні властивості замісника I роду помітно посилюються, тому реакція заміщення при дії водним розчином надлишку броду на фенолят натрію проходить швидко одразу за *o*-, *m*- і *p*-положенням:



6) Бромовання феноляту натрію у присутності каталізатора (FeBr₃) дає суміш *o*- і *p*-ізомерів:



7) При нагріванні карбоксилату з сухим натрій гідроксидом – це реакція Дюма (реакція лужного плавлення), внаслідок якої відбувається декарбоксилювання, тобто відщеплення натрій-карбоксильної групи:

