

## Тема 9 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВУГЛЕВОДНІВ

1. Класифікація вуглеводнів
2. Насичені вуглеводні
  - 2.1 Аліфатичні насичені вуглеводні
  - 2.2 Аліциклічні насичені вуглеводні
3. Ненасичені аліфатичні вуглеводні
  - 3.1 Етиленові вуглеводні
  - 3.2 Дієнові вуглеводні
  - 3.3 Ацетиленові вуглеводні
4. Ароматичні вуглеводні
5. Вплив замісників на реакційну здатність ароматичних сполук
6. Висновки
7. Питання для самоперевірки

### 9.1 КЛАСИФІКАЦІЯ ВУГЛЕВОДНІВ

Раніше вже наголошувалося, що органічна хімія охоплює в своїх дослідженнях майже 20 млн. сполук, переважна більшість яких має дуже складну будову. Тому розібратися в такому величезному масиві можна тільки, по-перше, на основі чіткої класифікації і, по-друге, на знайомстві з характерним і родовими ознаками окремих груп сполук залежно від особливостей їх будови і складу.

Будь-яку органічну сполуку можна розглядати як похідне відповідного вуглеводню, в якому один чи декілька атомів гідрогену заміщені вуглеводневими радикалами чи функціональними групами. Саме тому класифікація і номенклатура переважної більшості органічних сполук базується на основі класифікації та номенклатури вуглеводнів.

**Вуглеводні** – це органічні сполуки, молекули яких складаються з атомів двох елементів – карбону і гідрогену.

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

За будовою карбонового ланцюгу вуглеводні поділяються на такі ряди (рис. 9.1):

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

Залежно від характеру хімічних зв'язків між атомами карбону вуглеводні можуть бути такими (рис. 9.1):

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

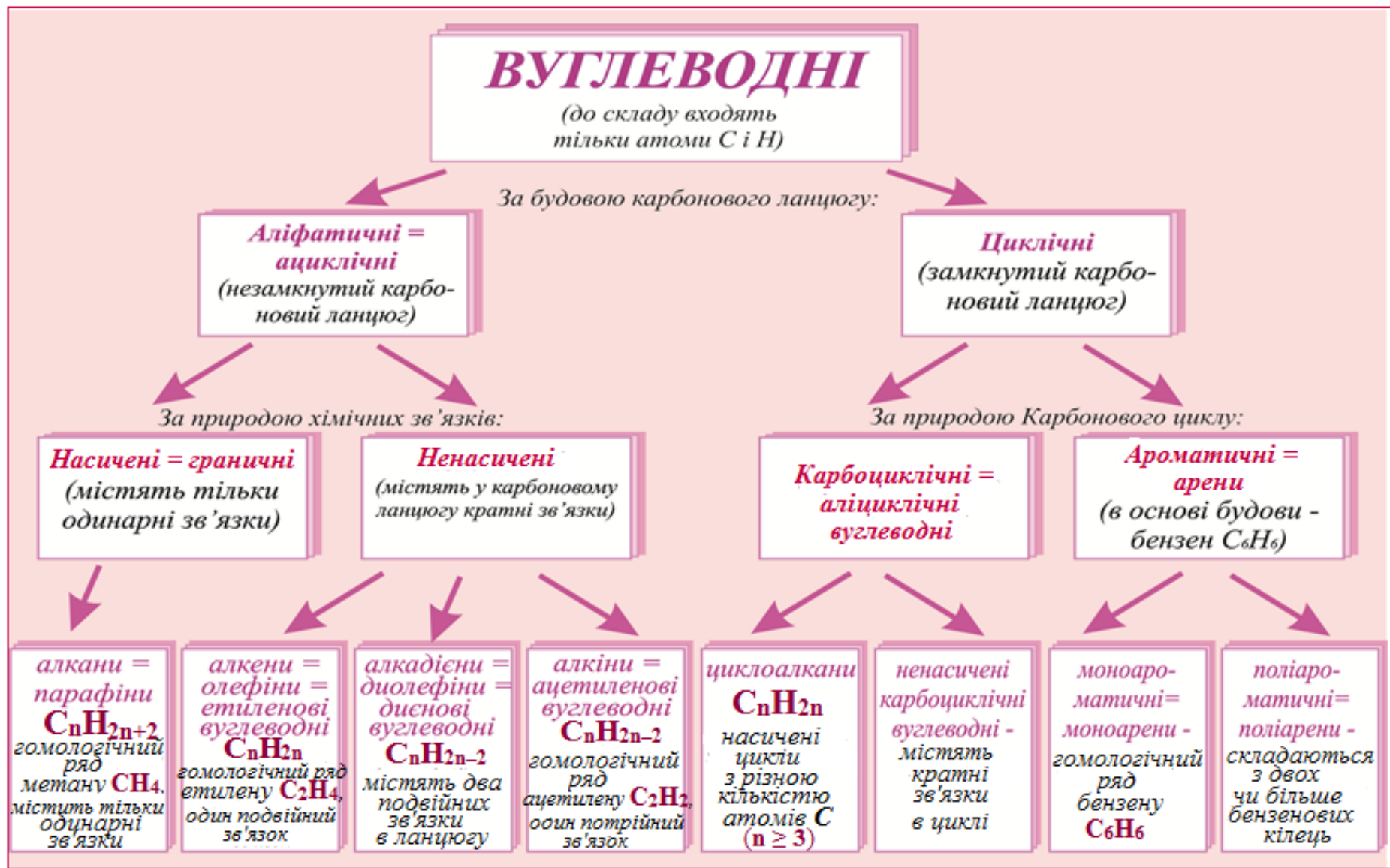


Рисунок 9.1 – Класифікація вуглеводнів за будовою карбонового ланцюгу і характером зв'язків між атомами карбону

Генетичною основою гомологічних рядів аліфатичних і аліциклічних вуглеводнів є гомологічний ряд насичених незамкнених вуглеводнів – алканів (табл. 9.1).

Таблиця 9.1 – Гомологічний ряд алканів

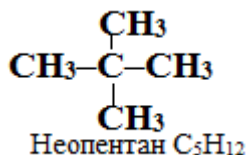
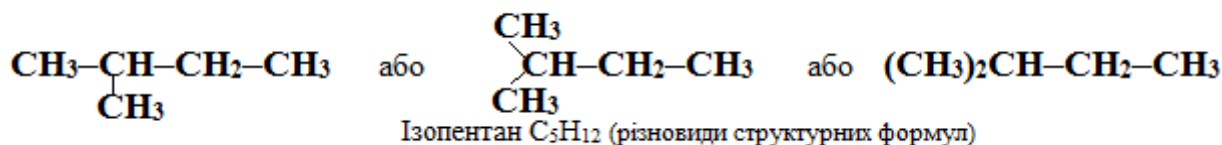
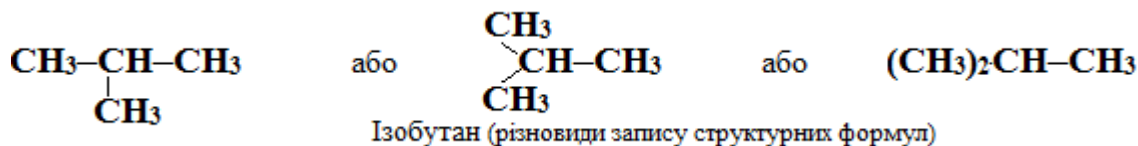
Склад (брутто-формула)	Раціональна структурна формула	Назва
CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	Метан
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	Етан
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Пропан
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Бутан
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	Пентан
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	Гексан
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	Гептан
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub>	Октан
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	Нонан
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	Декан

## 9.2 НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

### 9.2.1 АЛІФАТИЧНІ НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

Насичені аліфатичні вуглеводні утворюють гомологічний ряд **алканів** з загальною формулою C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> (табл. 9.1). Інша назва алканів – *парафіни* (від грецького *para affinis*, тобто позбавлені хімічної спорідненості, малоактивні) – свідчить про їх невисоку реакційну здатність.

**Номенклатура алканів.** Згідно із замісничовою номенклатурою IUPAC для перших чотирьох членів гомологічного ряду алканів офіційно затверджені тривіальні назви: метан CH<sub>4</sub>, етан C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, пропан C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, бутан C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, а також для розгалужених алканів – ізобутану, ізопентану і неопентану:

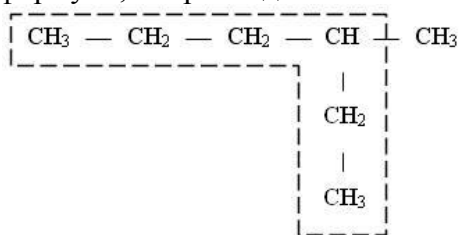


Назви решти алканів з нормальним (нерозгалуженим) ланцюгом складаються із кореня грецького чи латинського числівника, який зазначає кількість атомів С в головному ланцюгу, із додаванням суфікса *-ан*. Іноді перед назвою алкану нормальної будови додають букву «*n-*», щоб підкреслити його нерозгалужену структуру: наприклад, *n*-пентан CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>.

Алкани з розгалуженим ланцюгом вважаються похідними алкану нормальної будови, в яких один (чи декілька) атомів гідрогену заміщені вуглеводневим радикалом.

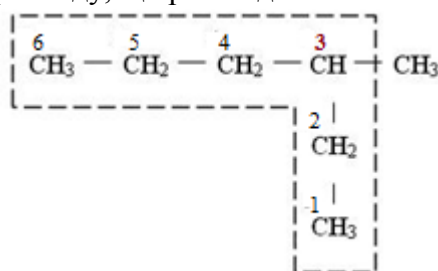
Назви алканів складають на підставі такого *алгоритму*:

- 1) Вибирають найдовший карбоновий ланцюг – незалежно від геометричного розміщення структурної формули, наприклад:

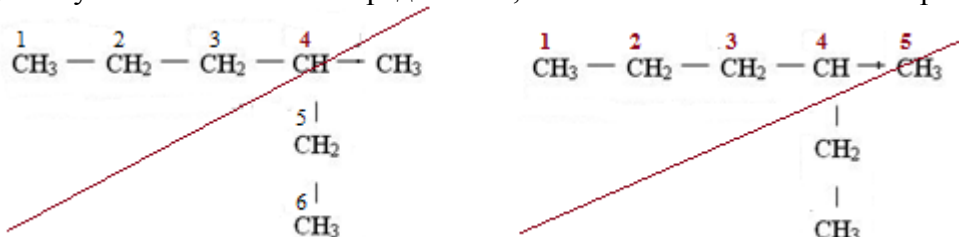


Якщо молекула містить два ланцюги однакової довжини, то головним вважають найбільш розгалужений.

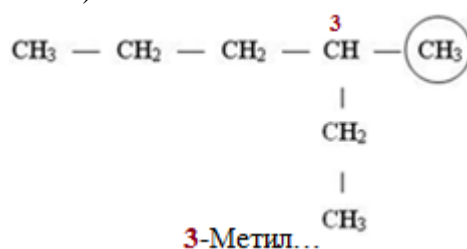
- 2) Нумерують арабськими цифрами атоми С головного ланцюгу, починаючи з того краю, до якого найближче знаходиться вуглеводневий радикал. Правильна нумерація ланцюгу для прикладу, що розглядається:



Інші варіанти нумерації не годяться, оскільки або ланцюг не буде найдовшим, або атом С, сполучений з замісником-радикалом, не матиме найменшого номера:

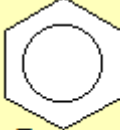
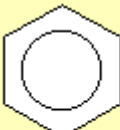
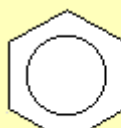
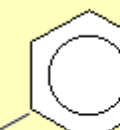


- 3) За допомогою цифри-локанту вказують положення радикалу в головному ланцюгу і називають радикал (табл. 9.2):

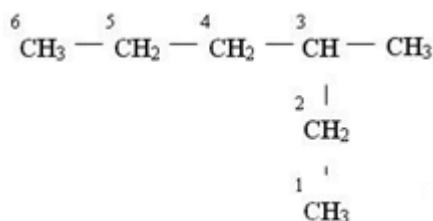


#### 4) Таблиця 9.2 – Номенклатура одновалентних вуглеводневих радикалів

<i>Вихідний вуглеводень</i>	<i>Радикал, утворений з вуглеводню</i>	<i>Вихідний вуглеводень</i>	<i>Радикал, утворений з вуглеводню</i>
CH <sub>4</sub> Метан	CH <sub>3</sub> – Метил	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> Етен (Етилен)	CH <sub>2</sub> =CH– Етеніл (Вініл)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Етан	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> – Етил	CH≡CH Етин (ацетилен)	CH≡CH– Етиніл

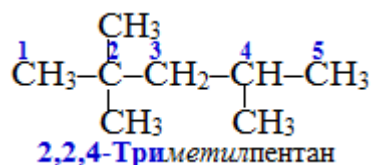
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Пропан	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - Пропіл	CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub> Пропен	CH <sub>3</sub> -CH=CH- Пропеніл
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ізо-Пропіл		CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> - Аліл
			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}- \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$ Ізопропеніл
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Бутан	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH- н-Бутіл	 Бензен C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	 Феніл C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ втор-Бутіл		
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ізо-Бутіл	 Толуол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ трет-Бутіл		 орто-Толуіл o-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -

- 5) До назви радикалу додають назву головного ланцюгу, яка визначається назвою відповідного алкану (табл. 9.1) з такою ж кількістю атомів С:

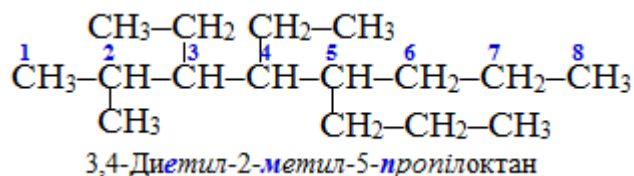
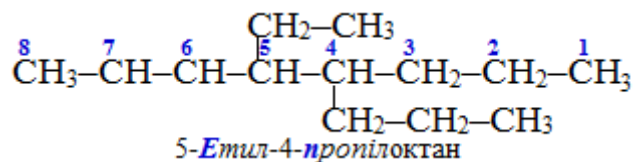


**3-Метилгексан**

- 6) Якщо карбоновий ланцюг містить декілька однакових замісників, то перед назвою родопчаткового алкану передбачається множувальний префікс, якому повинна відповідати кількість цифр-локантів. При цьому слід дотримуватися такого правила: при написанні назви сполуки між цифрами необхідно ставити кому, між цифрою і буквою – дефіс, а назви радикалів не відокремлювати від назви головного ланцюгу, як це показано у прикладі:

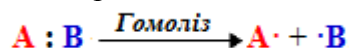


- 7) У випадку декількох різних замісників, що знаходяться на однаковій відстані від обох країв структури, нумерацію починають з боку складнішого радикалу. Проте в назві вуглеводню замісники перелічуються в алфавітному порядку, причому, наявність множувальних часток на алфавітну послідовність переліку не розповсюджується. Наприклад:

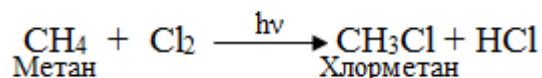


**Хімічні властивості алканів** визначаються особливостями будови їх молекул, що містять майже неполярні зв'язки С–С і С–Н, які зумовлюють дуже незначну реакційну здатність за звичайних умов. Однак за жорстких умов (нагрівання, опромінювання, змінення тиску, каталізатор) алкани вступають в реакції **радикального заміщення** (їх позначають символом  $S_R$  від англ. *substitution* – заміщення, а індекс  $R$  вказує на вільний радикал). На відміну від поняття «вуглеводневий радикал», який є боковим фрагментом молекули, безпосередньо сполученим з головним ланцюгом, поняття **«вільний радикал»** характеризує нейтральний атом чи частинку, що має неспарений електрон, за рахунок якого виявляє підвищену реакційну здатність. Вільні радикали завдяки підвищеній реакційній здатності можуть існувати протягом дуже короткого часу (приблизно  $10^{-7}$  с); вони утворюються внаслідок гомолізу.

**Гомоліз**, або **гомолітичний розрив** зв'язку – руйнування спільної електронної пари хімічного зв'язку, внаслідок чого кожна одержана частинка набуває по одному неспареному електрону, утворюючи вільні радикали. Формули радикалів записують з крапкою, яка символізує неспарений електрон:

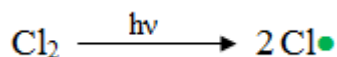


Як приклад механізму радикального заміщення  $S_R$  можна навести **реакцію галогенування** алканів, у результаті яких утворюються галогенопохідні, наприклад, хлорування метану при опромінюванні розсіяним світлом ( $h\nu$ ):

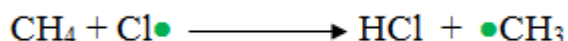


Механізм реакції  $S_R$  складається з трьох стадій.

Перша стадія – **ініціювання ланцюгу**, під час якої завдяки опромінюванню відбувається гомолітичне розщеплення галогену на два вільні радикали, неспарений електрон яких зображується точкою:



Друга стадія – **зростання ланцюгу**. Радикал  $\text{Cl}\cdot$  атакує молекулу алкану і вириває з неї атом гідрогену. Це призводить до гомолітичного розриву зв'язку С–Н в метані, виникнення нового радикалу ( $\cdot\text{CH}_3$ ) і утворення нейтральної молекули хлороводню:



У метильному радикалі  $\cdot\text{CH}_3$  атом карбону переходить в стан  $sp^2$ -гібридизації. Три гібридизовані орбіталі перекриваються з s-орбіталами трьох атомів Н, а на негібридизованій р-орбіталі знаходиться неспарений електрон. Велика реакційна здатність радикалу  $\cdot\text{CH}_3$  пояснюється прагненням неспареного електрона до утворення ковалентного  $\sigma$ -зв'язку (оскільки це дає вигоду в енергії і стабілізує всю систему в цілому) та доступністю негібридизованої р-орбіталі для атаки.



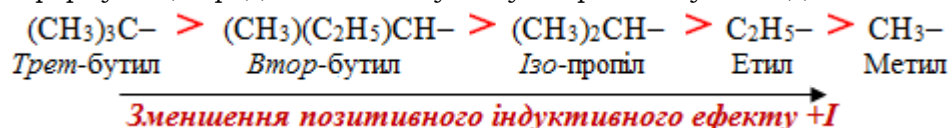


Для простих замісників (індивідуальних атомів) негативний індуктивний ефект зменшується в періоді справа наліво ( $F > O > N$ ), а в групі періодичної системи – зверху униз ( $F > Cl > Br > I$ ). У випадку замісників, які мають не частковий, а повний позитивний заряд,  $-I$  зростає зі збільшенням електронегативності атома, сполученого з атомом карбону ( $O^+ \gg N^+$ ), або електронегативності самого атому карбону, яка залежить від типу гібридизації його орбіталей і змінюються у напрямку:  $sp^3 < sp^2 < sp$ .

**Позитивний індуктивний ефект (+I)** виявляють електронодонори – атоми і атомні групи, що притягують електронні пари зв'язку слабше, ніж атоми H; +I ефект характерний для атомів металів Me і насичених алкільних радикалів  $-C_nH_{2n+1}$ ; причому, чим більш розгалужену будову має радикал, тим більший за величиною його позитивний індуктивний ефект:

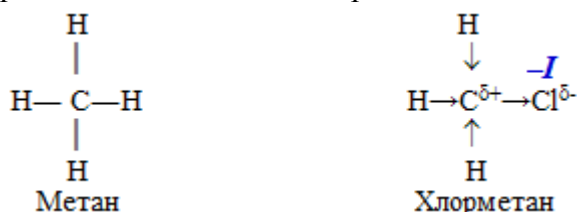


Інколи формули цих радикалів записують у скороченому вигляді:

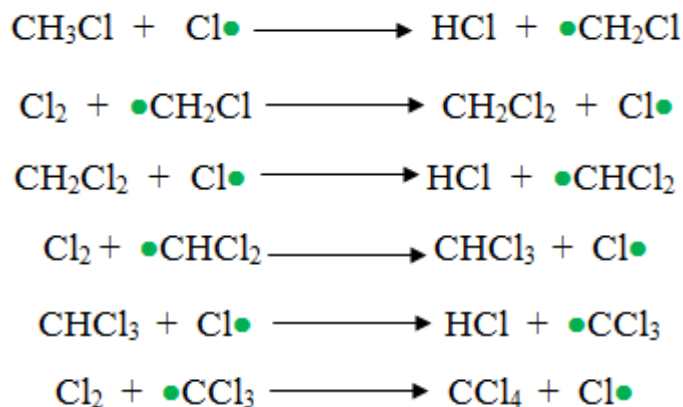


Загальний висновок щодо індуктивного ефекту: 1) виявляється тільки при наявності в молекулі полярних  $\sigma$ -зв'язків і атомів з різною електронегативністю; 2) розповсюджується лише в одному напрямку через  $\sigma$ -зв'язки; 3) швидко затухає по ланцюгу  $\sigma$ -зв'язків; максимальна відстань впливу індуктивного ефекту – чотири  $\sigma$ -зв'язки.

Отже, завдяки дії негативного індуктивного ефекту ( $-I$ ) атома хлору в молекулі  $\text{CH}_3\text{Cl}$  відбувається поляризація  $\sigma$ -зв'язків C–H порівняно з  $\sigma$ -зв'язками в молекулі  $\text{CH}_4$ :



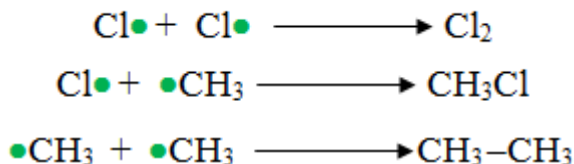
Це значно полегшує розрив  $\sigma$ -зв'язків C–H і подальше заміщення атомів гідрогену в хлорметані  $\text{CH}_3\text{Cl}$  атомами хлору. Радикал хлору  $\text{Cl}\bullet$  знов атакує молекулу  $\text{CH}_4$  і повторюються всі перелічені процеси. У міру накопичення в реакційній суміші першого продукту реакції – хлорметану  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , він стає об'єктом атаки вільним радикалом  $\text{Cl}\bullet$ , тому поступово утворюються не тільки монохлоропохідні, а і ди-, три-, тетрахлоропохідні:



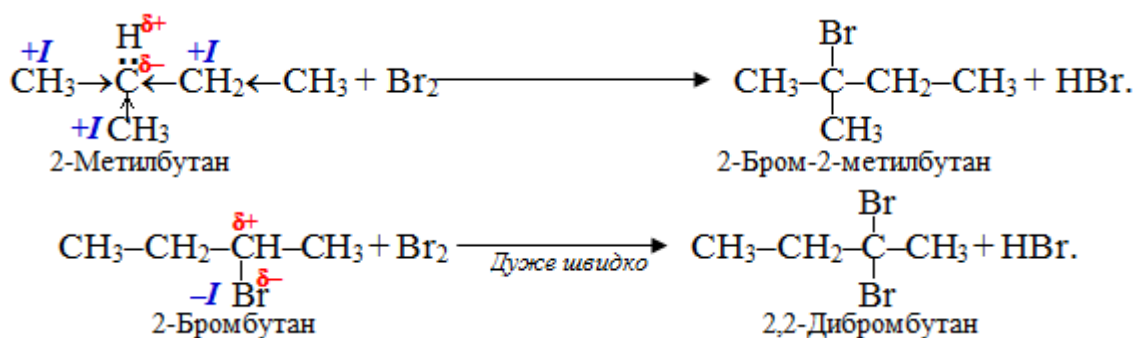


Подібні процеси називаються **ланцюговими реакціями**, оскільки утворення в системі продуктів одного процесу автоматично ініціює протікання іншого.

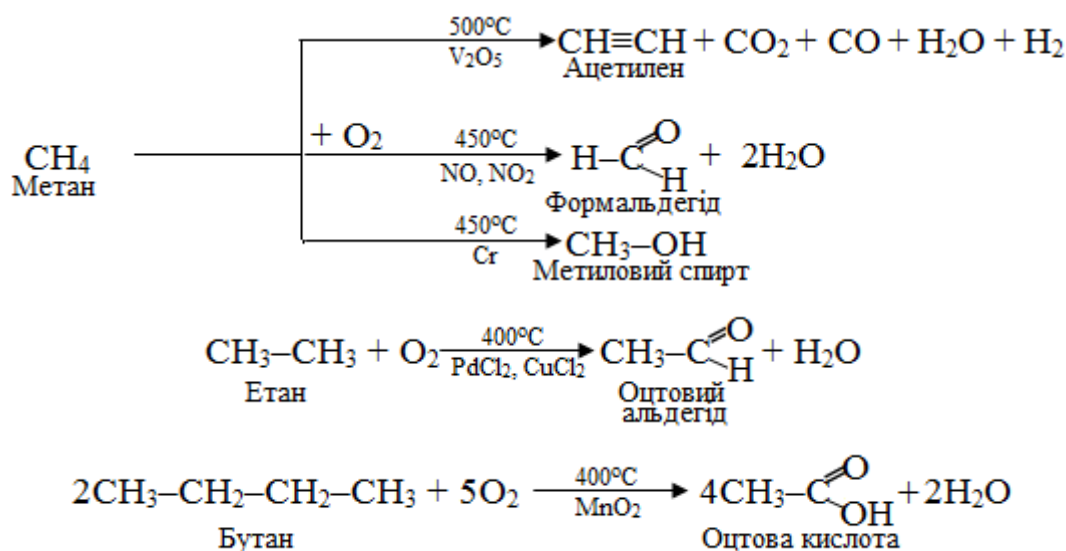
Третя стадія – **обрив ланцюгу** відбувається при випадковому зіткненні двох вільних радикалів, внаслідок чого утворюється нейтральна молекула. Найчастіше обрив ланцюгу спостерігається при взаємодії двох радикалів хлору, але можуть бути й інші варіанти, тому в реакціях галогенування алканів, крім бажаних речовин, утворюється велика кількість побічних продуктів, наприклад:



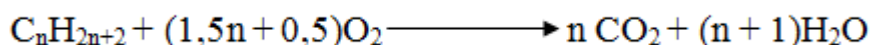
Слід зазначити, що напрямок і швидкість реакцій **радикального заміщення**  $S_R$ , зумовлюються дією багатьох чинників. Наприклад, галогенування алканів залежить, по-перше, від *природи галогену*: з  $\text{F}_2$  взаємодія проходить енергійно, іноді з вибухом, з  $\text{Cl}_2$  – при опромінюванні світлом ( $h\nu$ ), з  $\text{Br}_2$  – при ультрафіолетовому опромінюванні (УФ) чи при нагріванні, з  $\text{I}_2$  реакція практично не проходить. А по-друге, – від *характеру атомів карбону*: легше заміщується атом Н, сполучений з третинним карбоном, важче – з вторинним С і найгірше – з первинним С. Така залежність пояснюється дією індуктивних ефектів:



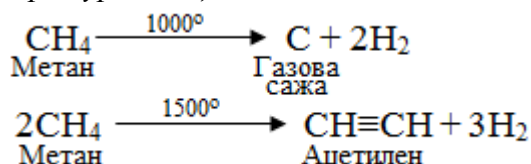
Як вже було зазначено, за звичайних умов алкани виявляють стійкість до дії концентрованих кислот, розчинів чи розплавів лугів і сильних окисників, за виключенням фтору  $\text{F}_2$ . Однак при підвищених температурах у присутності каталізаторів алкани можуть піддаватися окисненню. Наведемо приклади процесів окиснення, що мають практичне значення:



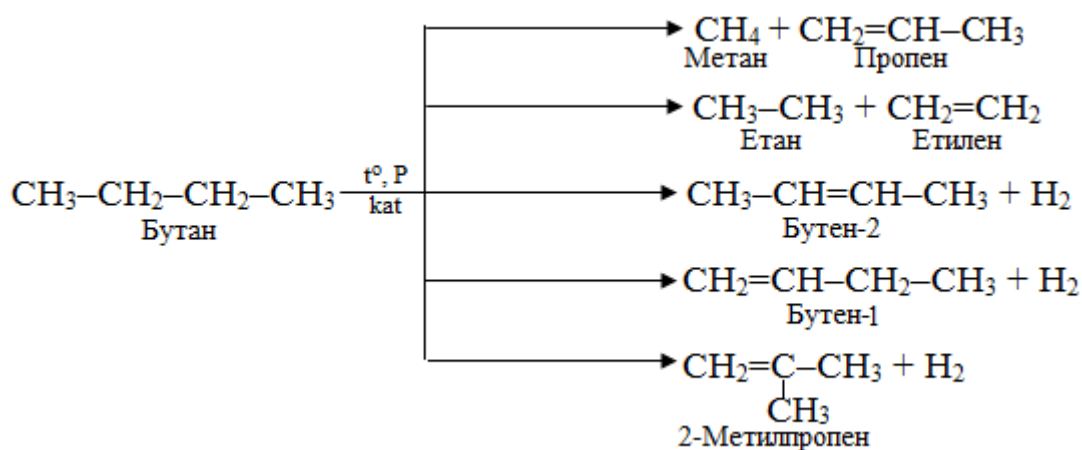
Алкани згоряють з виділенням великої кількості теплоти і утворенням вуглекислого газу і водяної пари:



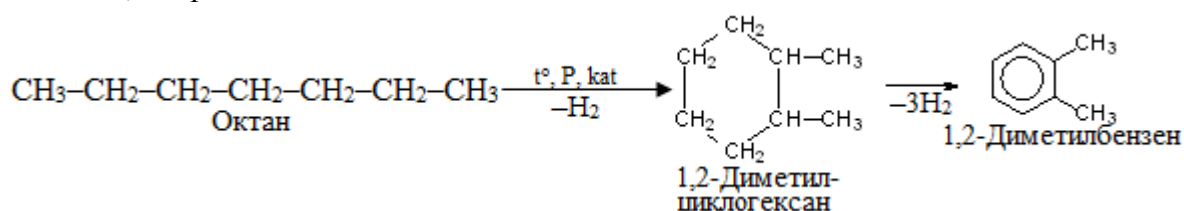
За жорстких умов алкани піддаються реакціям **дегідрування** – відщеплення атомів *H*, яке може проходити різними шляхами. Практичного значення має **крекінг** алканів – процес хімічного розщеплення нафтових вуглеводнів при високих температурах (400 – 600<sup>0</sup>C) чи в присутності каталізаторів, внаслідок чого відбувається розрив зв'язків між атомами і утворюються вуглеводні, які можуть мати меншу кількість атомів карбону в молекулі, кратні зв'язки чи розгалужений ланцюг. Для метану найчастіше проводять **піроліз** – розклад при температурах вище 900<sup>0</sup> за такими схемами:



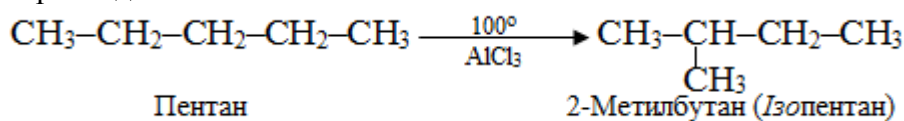
Продуктами крекінгу алканів з довгим ланцюгом є суміш вуглеводнів різної довжини карбонового скелету і різної насиченості, а також водень. Наприклад, найбільш імовірні процеси під час крекінгу бутану протікають за схемами:



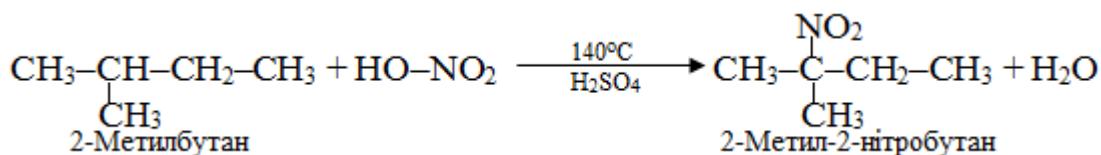
Алкани, що містять 6–9 атомів карбону, одночасно із дегідруванням піддаються **циклізації** та **ароматизації**, при якій утворюються бензин чи його гомологи з боковими ланцюгами, наприклад:



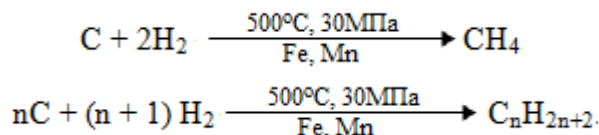
Ще одна характерна для алканів реакція – **ізомеризація**, що супроводжується зміненням структури карбонового ланцюгу при збереженні вихідного складу вуглеводню. Шляхом ізомеризації одержують із алканів нормальної будови розгалужені ізомери, що містять метильний радикал –CH<sub>3</sub>, сполучений з другим від краю основного ланцюгу атомом С, наприклад:



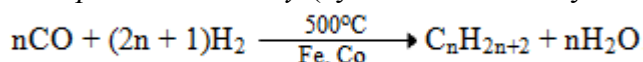
Важливим є процес **нітрування алканів** за **реакцією Коновалова**, яка протікає при дії на них розведеною нітратною кислотою (10-15%) при 110-140<sup>0</sup>C під невеликим тиском. Нітрування переважно відбувається **селективно**: легше на нітрогрупу заміщується атом гідрогену біля третинного атома С, потім – біля вторинного і в останню чергу – біля первинного. Продуктами нітрування є нітросполуки, наприклад:



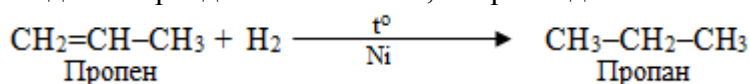
**Добування алканів.** Сировиною для одержання алканів є природні джерела: нафта, попутні нафтові та природні газ, вугілля, деревина, торф. Серед синтетичних методів одержання алканів слід відмітити *гідрогенізацію вугілля* чи графіту; у такий спосіб найчастіше добувають метан та синтетичні бензини:



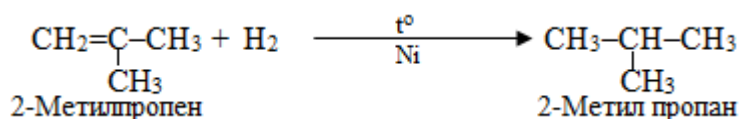
Застосовується також *конверсія синтез-газу* (суміш чадного газу і водню):



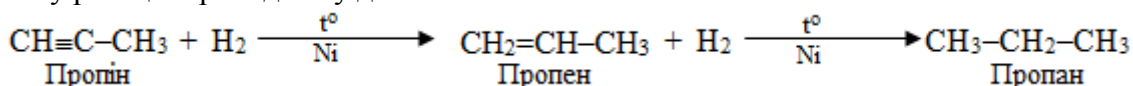
Важливим методом одержання алканів є *гідрування* ненасичених аліфатичних і аліциклічних вуглеводнів – приєднання атомів H, наприклад:



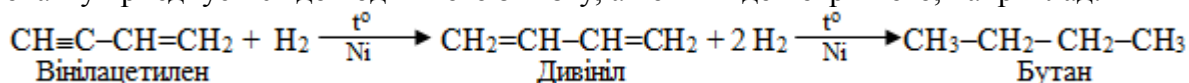
Щоб оцінити здатність алкенів різної будови до приєднання H<sub>2</sub>, корисно брати до уваги **правило Лебедева**: алкени гідруються тим легше, чим менше замісників міститься біля подвійного зв'язку. Відповідно до цього правила можна прогнозувати, що пропен нормальної структури легше приєднує H<sub>2</sub> порівняно з розгалуженим 2-метилпропеном:



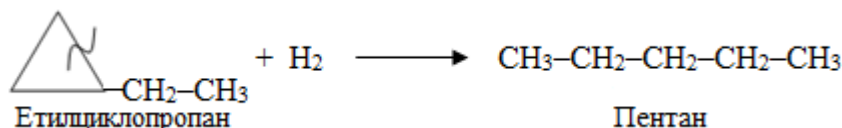
Алкїни, незважаючи на більшу ненасиченість, гідруються дещо важче, ніж алкени, причому реакція проходить у два етапи:



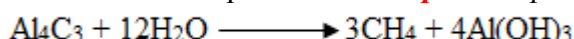
Якщо вуглеводень містить одночасно подвійні та потрійні зв'язки, до водень спочатку приєднується до подвійного зв'язку, а потім – до потрійного, наприклад:



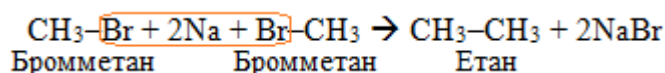
Гідрування насичених циклічних вуглеводнів супроводжується руйнуванням циклу:



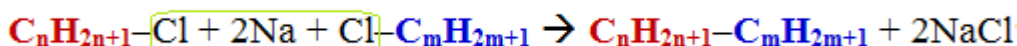
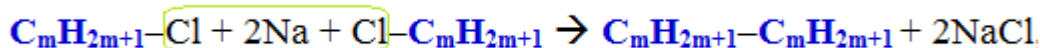
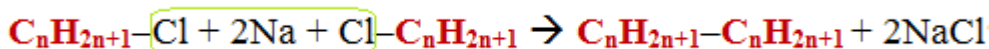
Серед лабораторних методів найпростішим є *гідроліз карбіду алюмінію*:



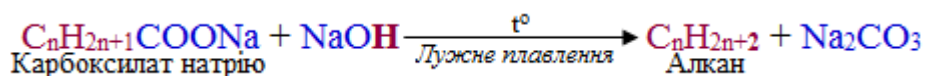
Алкани з невеликою кількістю атомів C в ланцюгу отримують при хімічному перетворенні галогенопохідних, солей чи кислот. Часто використовують метод **дегалогенування** – відщеплення атомів галогенів (Hal) від насичених галогенопохідних, наприклад, за **реакцією Вюрца** при взаємодії галогенопохідного з металічним натрієм при незначному нагріванні, внаслідок чого утворюється алкан, що має вдвічі довший ланцюг, ніж вихідний галогеналкан:



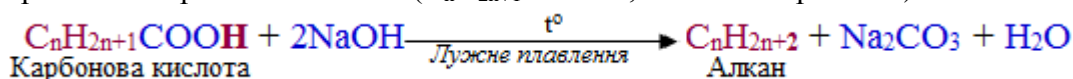
Однак слід брати до уваги, що при дії натрієм на суміш двох різних галогенопохідних реакція одночасно перебігає за трьома різними схемами з утворенням суміші трьох алканів:



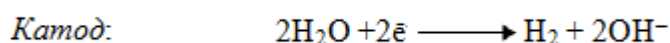
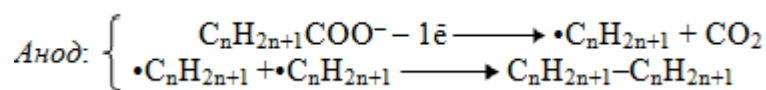
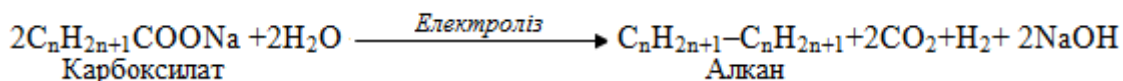
Ще одним поширеним методом отримання алканів є **декарбоксілювання солей** (або, точніше, **карбоксилатів**) лужних металів – відщеплення карбоксильної групи (COOH чи COOMe) за **реакцією Дюма**, або **реакція лужного плавлення**, що проходить відповідно до загальної схеми, на якій для наочності виділено склад побічного продукту – натрій карбонату:



Декарбоксілюванню за реакцією Дюма піддають не тільки солі (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-COOMe), але і нерозчинні карбонові кислоти (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-COOH, особливо при n ≥ 6):



Декарбоксілювання солей шляхом інколи проводять при електролізі водних розчинів солей (карбоксилатів) лужних металів – **реакція Кольбе**. При цьому на аноді внаслідок окиснення кислотного залишку утворюються алкільні радикали (•C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>), які мають підвищену реакційну здатність завдяки наявності неспареного електрона і дуже швидко сполучаються один з одним в молекулу алкану з більш довгим ланцюгом:

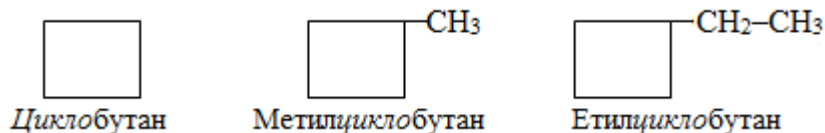


### 9.2.2 АЛІЦИКЛІЧНІ НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

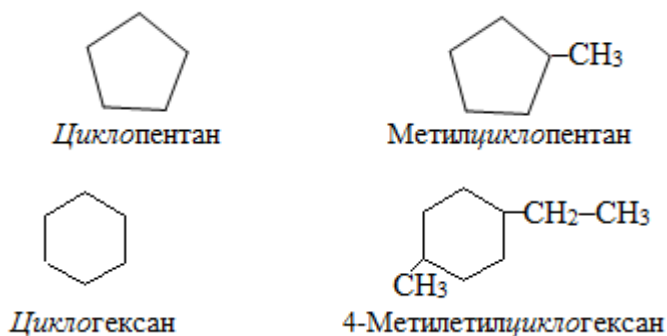
Спільна назва *насичених аліциклічних вуглеводнів* – **циклоалкани**, вони утворюють гомологічний ряд з загальною формулою C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, де n ≥ 3. Залежно від розміру циклу циклоалкани поділяються на групи:

- **малі цикли**, головний ланцюг яких складається з трьох чи чотирьох атомів карбону – їх називають відповідно *три-* та *чотиричленними циклами*; до цієї групи належать циклопропан C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> і циклобутан C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> та їх похідні, що містять вуглеводневі радикали в бокових ланцюгах:

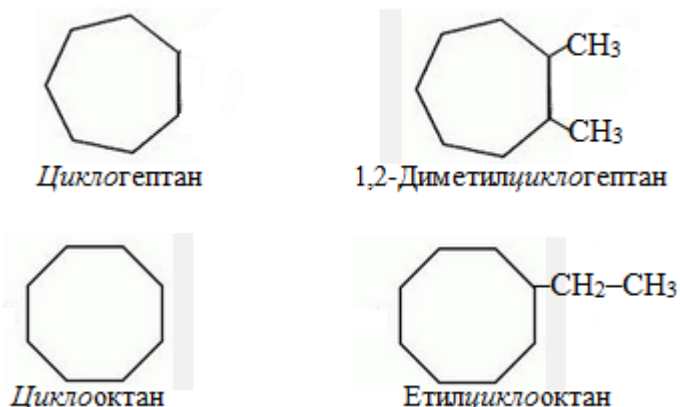




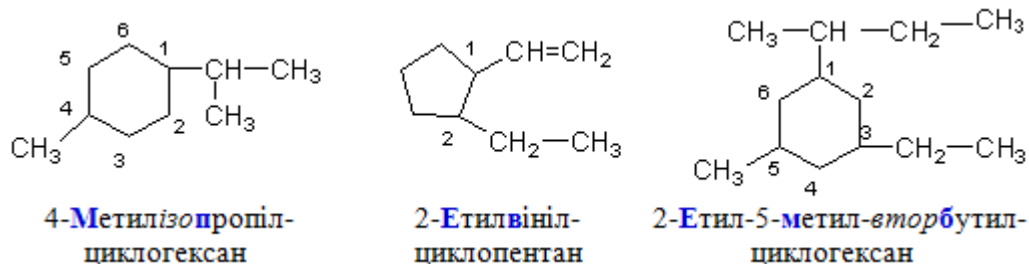
- нафтени** – загальна назва п'яти- і шестичленних циклів – циклопентану  $C_5H_{10}$  і циклогексану  $C_6H_{12}$  та їх похідних з вуглеводневими радикалами в бокових ланцюгах:



- великі цикли** – замкнуті насичені вуглеводні, цикли яких утворені із 7 та більше атомів карбону, наприклад, циклогептан  $C_7H_{14}$  і циклооктан  $C_8H_{16}$  та їх похідні:

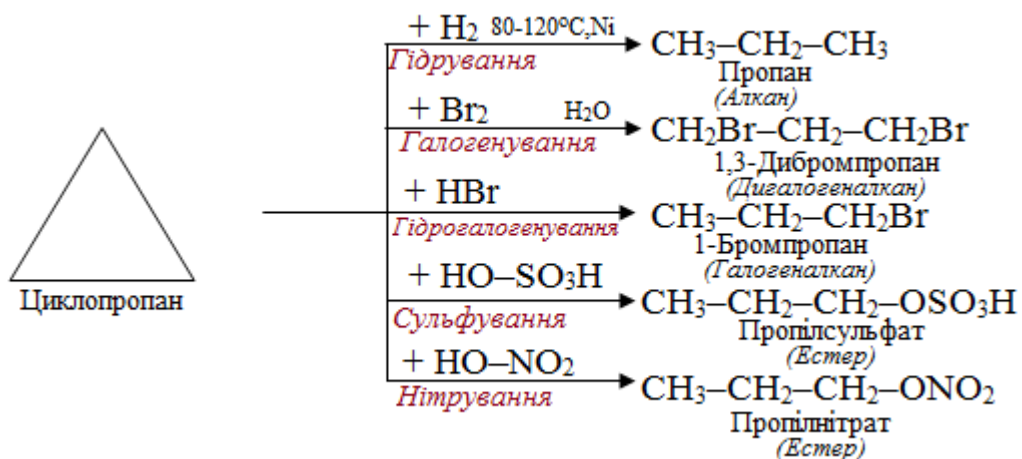


**Номенклатура циклоалканів.** Назви циклоалканів формуються на основі назв відповідних алканів з додаванням префіксу *цикло-*. При наявності замісників нумерацію починають від радикалу з більшою кількістю атомів С чи від більш розгалуженого радикалу і перелічують їх в алфавітному порядку (не зважаючи на додаткові префікси *ди-*, *три-*, *ізо-*, *втор-* тощо). У назві циклоалкану звичайно не записують цифру 1, яка вказує на атом С, сполучений з радикалом, від якого починається нумерація атомів карбону в циклі. Більш того, у назві циклоалкану цей радикал прийнято наводити останнім, навіть якщо це суперечить вимогам алфавітної послідовності, наприклад: **2-етил-5-метил-вторбутилциклогексан** замість **1-вторбутил-2-етил-5-метил-циклогексан**:

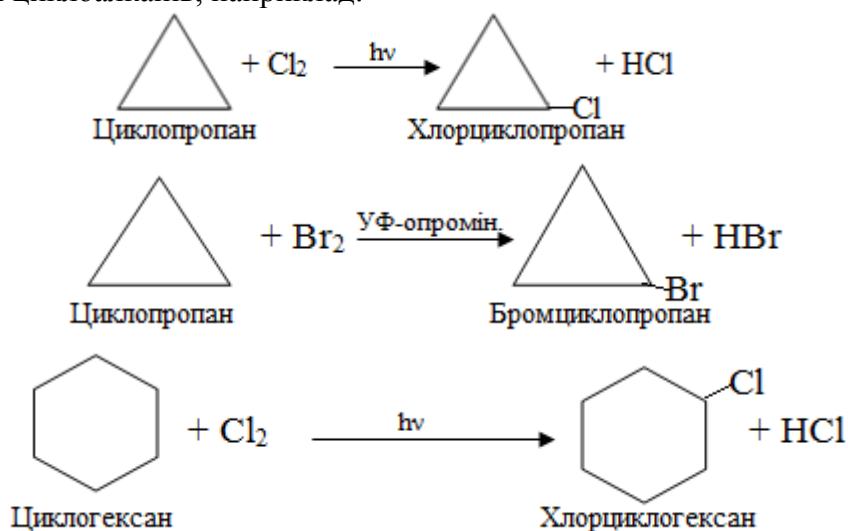


**Хімічні властивості.** Для малих циклів притаманна підвищена реакційна активність порівняно із нафтенами і великими циклами. Як вже зазначалося (див. лекцію 8), в малих циклах атоми карбону сполучені нестійкими  $\tau$ -зв'язками, при яких відбувається бокове перекирвання валентних орбіталей. Під дією деяких реагентів

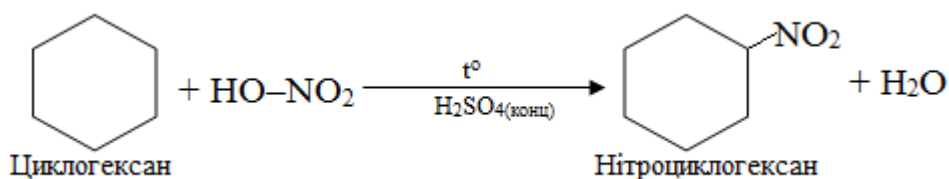
нестійкі  $\tau$ -зв'язки можуть руйнуватися, що супроводжується розривом циклу. Тому на відміну від алканів *малі цикли здатні вступати в реакції приєднання*, наприклад:



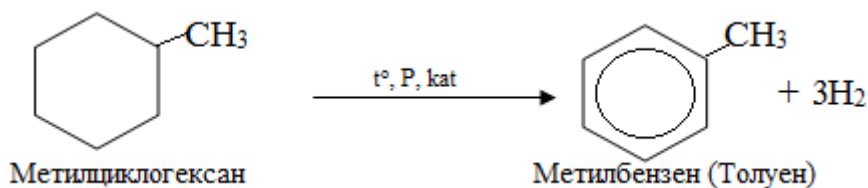
У той же час, подібно до алканів циклоалкани завдяки насиченості хімічних зв'язків можуть у відповідних умовах вступати в *реакції заміщення*. Так, при взаємодії з галогенами у відповідних умовах проходить заміщення атомів Н з утворенням галогенопохідних циклоалканів, наприклад:



Для нафтенів найважливішою є *реакції нітрування*, яку застосовують на перших стадіях при виробництві капрону і синтетичних волокон:

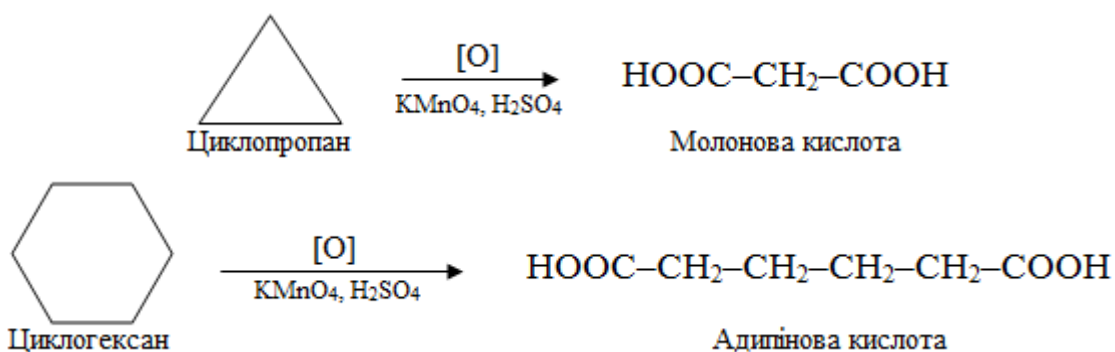


Циклоалкани, що містять 6–9 атомів карбону, за жорстких умов ( $t^\circ$ , Р, каталізатор) піддаються *ароматизації*, наприклад

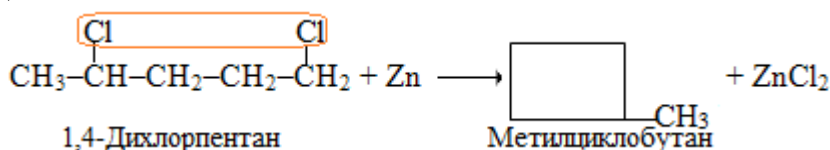


При дії сильних окисників циклоалкани здатні окислюватися з розривом циклу і утворенням дикарбонових кислот:

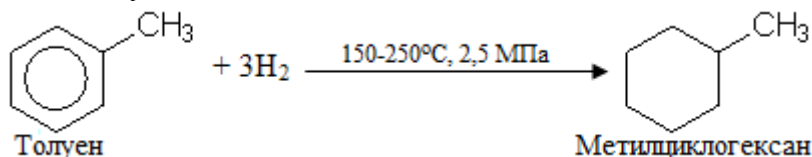




**Добування циклоалканів.** Одержують циклоалкани при дегідратації алканів, як вже розглядалося раніше. З лабораторних способів частіше застосовують **дегалогенування** (відщеплення атомів Hal) *ізолюваних дигалогеналканів*, в яких атоми С, сполучені з галогеном, відділені один від одного однією чи декількома метиленовими групами СН<sub>2</sub>, наприклад:



Ще один поширений метод отримання циклоалканів – **гідрування** моноароматичних вуглеводнів:



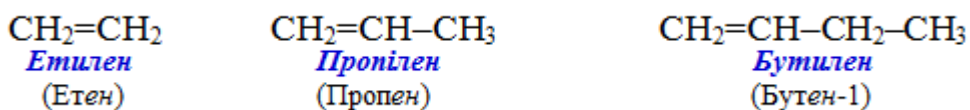
## 9.3 НЕНАСИЧЕНІ АЛІФАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

### 9.3.1 ЕТИЛЕНОВІ ВУГЛЕВОДНІ

Ненасичені аліфатичні вуглеводні з одним подвійним зв'язком в головному ланцюгу утворюють гомологічний ряд **алкенів** з загальною формулою С<sub>n</sub>Н<sub>2n</sub>, де n ≥ 2. Інші назви алкенів – **етиленові вуглеводні**, **олефіни**.

**Номенклатура алкенів.** При утворенні назви етиленового вуглеводню, суфікс *-ан* відповідного алкану замінюють на *-ен* (чи *-єн*), який вказує на подвійний зв'язок: етан СН<sub>3</sub>-СН<sub>3</sub>, етен СН<sub>2</sub>=СН<sub>2</sub>. У назвах сполук з більш довгим ланцюгом після суфікса (через дефіс) необхідно вказувати **локант** – номер атома С в карбоновому ланцюгу, від якого починається подвійний зв'язок.

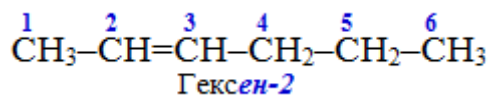
Для перших членів гомологічного ряду алкенів існують *тривіальні назви*, які склалися історично – для етену С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> – **етилен** (причому, назва «етилен» затверджена правилами ІУРАС і вважається більш переважною), для пропену С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub> – **пропілен**, для бутену С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> – **бутилен**:



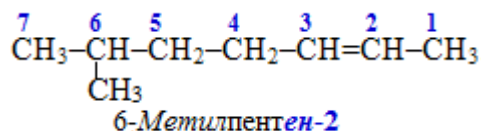
Згідно з замісниковим способом номенклатури ІУРАС розроблені *загальні правила* для формування назви алкену:

- в нерозгалужених алкенах нумерують атоми карбону з того краю, до якого найближче знаходиться подвійний зв'язок;

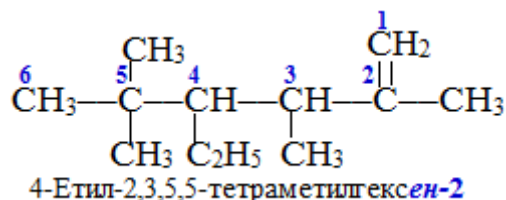
- в назві відповідного алкана з тим же числом атомів карбону замінюють суфікс *-ан* на *-ен*, а після нього через дефіс вказують номер атома С, від якого починається подвійний зв'язок, наприклад:



- у випадку розгалуженої структури головним ланцюгом вважається той, що містить подвійний зв'язок, навіть якщо цей ланцюг не буде найдовшим;
- якщо вуглеводневий радикал і подвійний зв'язок знаходяться на однакових відстанях від країв молекули, то нумерацію проводять так, щоб подвійний зв'язок отримав найменший номер, наприклад:

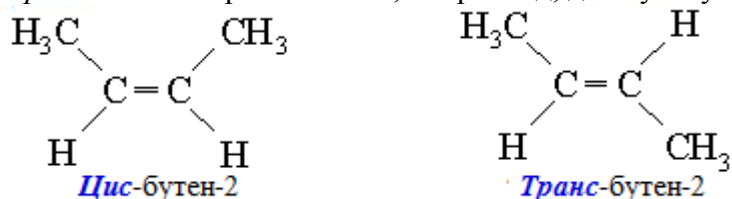


- вуглеводневі радикали позначають за допомогою префіксів: метил-, етил- тощо (табл. 9.2), а їх положення у ланцюгу вказують локантом – цифрою, що відповідає номеру атома карбона, з яким сполучений даний радикал; у випадку декількох однакових радикалів застосовують множувальні префікси *ди-*, *три-*, *тетра-*, перед якими записують всі номери атомів карбону, наприклад:

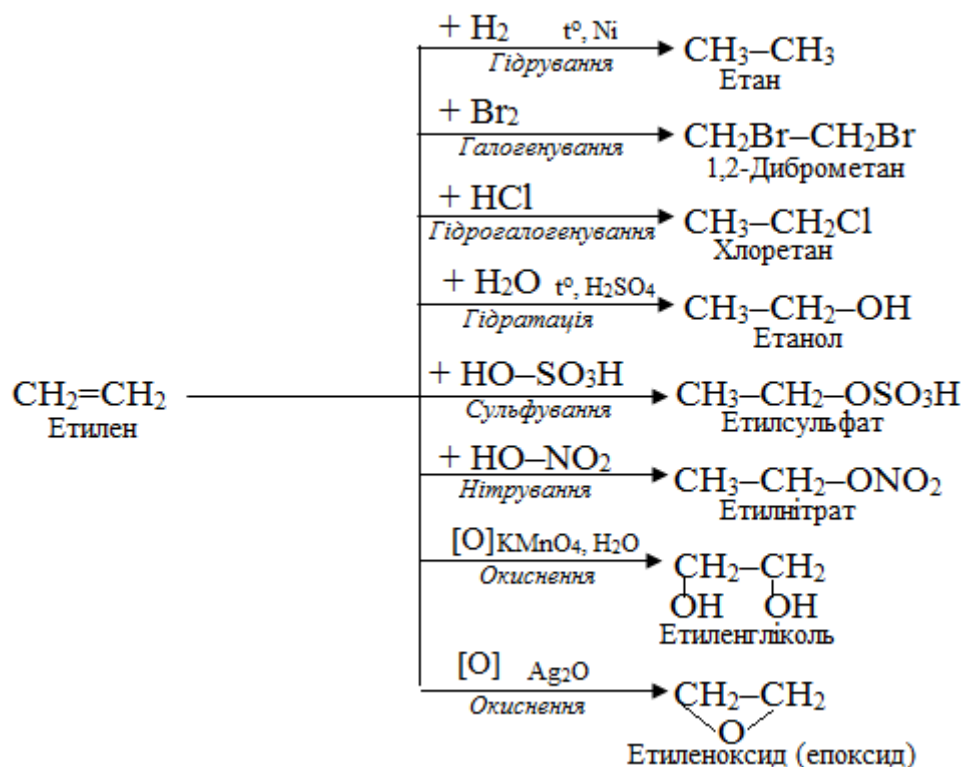


- перелічують вуглеводневі радикали *в алфавітному порядку*. Назви вуглеводневих радикалів, що мають подвійний зв'язок, зустрічаються досить рідко.

Якщо необхідно підкреслити, що алкен належить до просторових (геометричних) ізомерів, до його назви додають спеціальний префікс: *цис-*, коли продовження головного ланцюгу розміщується з одного боку відносно подвійного зв'язку, чи *транс-* – коли з різних боків, наприклад, для бутену-2:

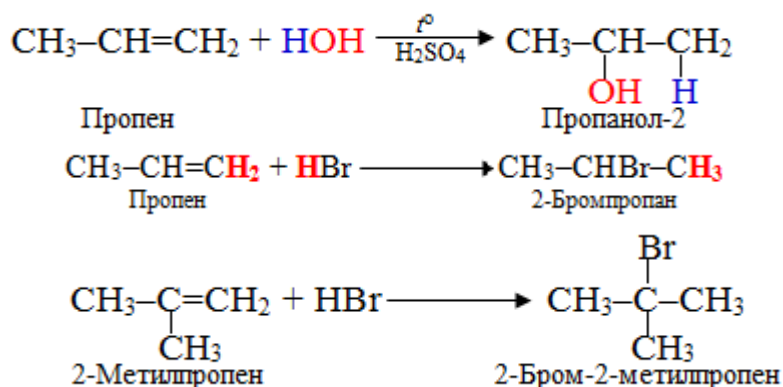


**Хімічні властивості алкенів** визначаються у першу чергу їх ненасиченістю. Для алкенів характерні *реакції приєднання* реагентів до подвійного зв'язку, наприклад:

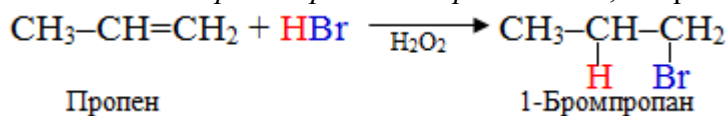


Слід зазначити, що взаємодія алкенів з бромом або з бромною водою – це **якісна реакція на кратний зв'язок** (як подвійний, так і потрійний), оскільки внаслідок неї відбувається знебарвлення  $\text{Br}_2$ .

Напрямок приєднання реагентів до алкенів по місцю подвійного зв'язку визначається відповідно до **правила Марковникова**: При взаємодії несиметричних алкенів з полярними молекулами типу  $\text{HX}$  атом гідродену приєднується до найбільш гідрогенізованого атома карбону (тобто сполученого із більшою кількістю атомів  $\text{H}$ ), який утворює подвійний зв'язок. Наприклад, згідно з правилом Марковникова проходять реакції гідратації та гідробромування (приєднання води і галоген оводню відповідно) несиметричних алкенів:



Виключенням з правила Марковникова є взаємодія алкенів з  $\text{HBr}$  у присутності пероксидних сполук ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), які викликають **пероксидний ефект Харріша**: атом  $\text{H}$  приєднується до менш гідрогенізованого атома карбону, а атом  $\text{Hal}$  – до більш гідрогенізованого атома  $\text{C}$  проти правила Марковникова, наприклад:



Важливою серед реакцій приєднання є взаємодія алкенів з озоном – **реакція Гарієса**, яку використовують для ідентифікації положення подвійного зв'язку.

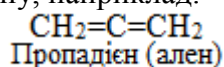






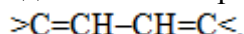
Ізольовані алкадієни виявляють хімічні властивості, подібні до звичайних алкенів з тією лише різницею, що в реакцію може вступати не один, а два подвійних зв'язки незалежно один від одного;

- **кумулявані алкадієни**, в яких обидва подвійні зв'язки знаходяться поруч і належать одному атому карбону, наприклад:



Цю групу алкадієнів часто називають *аленовими вуглеводнями* по першому члену гомологічного ряду; аленові вуглеводні є нестійкими сполуками, вони швидко ізомеризуються в алкіни, тому не мають самостійного значення;

- **спряжені алкадієни**, в яких подвійні зв'язки розділені лише одним  $\sigma$ -зв'язком С–С:



Саме спряжені алкадієни мають найважливіше значення в органічному синтезі, вони зустрічаються в багатьох біологічно активних природних речовинах (вітаміни, терпени тощо).

**Спряження** – взаємодія між орбіталями окремих фрагментів молекули, що містять  $\pi$ -зв'язки чи замісники, які мають надлишок електронної густини (за рахунок неподілених електронних пар гетероатомів O, S, N у ланцюгу), або, навпаки, дефіцит електронної густини.

Найпростішим прикладом спряження є будова бутадієну-1,3 (рис. 9.2): в ньому всі чотири атоми карбону перебувають у  $sp^2$ -гібридизованому стані, утворюючи по три гібридизовані орбіталі, вісі яких розміщуються на одній площині під кутом  $120^\circ$ . Кожна з цих орбіталей при перекриванні з  $sp^2$ -гібридизованою орбіталлю сусіднього атома С чи з s-орбіталлю атома Н утворює  $\sigma$ -зв'язок, а разом вони складають  $\sigma$ -скелет молекули (рис. 23.2 а). Вісі  $sp^2$ -гібридизованих орбіталей кожного атома карбону знаходяться на одній площині, а вісі негібридизованих  $p_z$ -орбіталей розміщуються **компланарно** – перпендикулярно до площини  $\sigma$ -скелету і паралельно одна відносно одної (рис. 9.2 б). Це створює умови їх взаємного перекривання над і під площиною  $\sigma$ -скелету не тільки між атомами  $C_1-C_2$  і  $C_3-C_4$ , але й частково – між  $C_2-C_3$ . Завдяки такому боковому перекриванню чотирьох  $p_z$ -орбіталей утворюється єдина  $\pi$ -електронна хмара –  $\pi, \pi$ -спряження зв'язків, при якому  $\pi$ -електрони вже не належать окремим зв'язкам, а делокалізуються по спряженій системі в цілому (рис. 9.2 в).

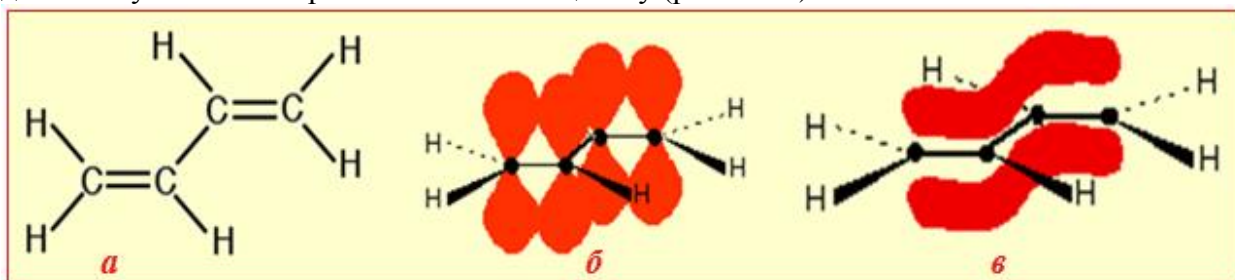


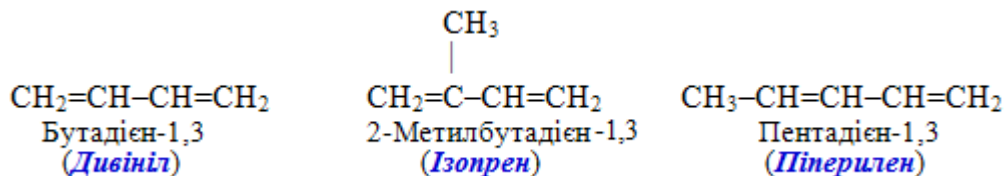
Рисунок 9.2 – Будова бутадієну-1,3: а) структура, що відображає плоский  $\sigma$ -скелет молекули; б) компланарне розташування  $p_z$ -електронних негібридизованих орбіталей чотирьох атомів С; в) утворення спряженої системи – єдиної  $\pi$ -електронної хмари над і під площиною  $\sigma$ -скелету молекули

Спряжені системи характеризуються підвищеною термодинамічною стійкістю, оскільки спряження є енергетично вигідним процесом. **Делокалізація**  $\pi$ -електронної густини (тобто її більш менш рівномірний розподіл по всій спряженій системі, по всіх зв'язках і атомах) супроводжується виділенням енергії. Енергія, що вивільняється за рахунок спряження, називається **енергія делокалізації**, або **енергія спряження**. Для бутадієну-1,3 енергія делокалізації складає 15 кДж/моль.

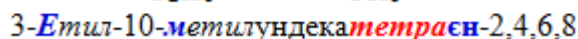
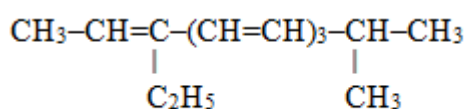
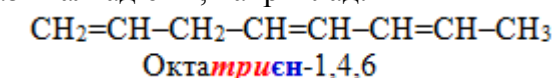


**Номенклатура алкадієнів.** Назви алкадієнів утворюються як похідні від назв відповідних алканів при заміщенні суфікса *-н* закінченням *-дієн*, після якого через дефіс вказуються локанти – номери атомів карбону, з яких починаються подвійні зв'язки. При цьому головний ланцюг нумерують таким чином, щоб до нього входили обидва подвійних зв'язки, а атоми карбону, сполучені подвійними зв'язками, одержали найменші номери.

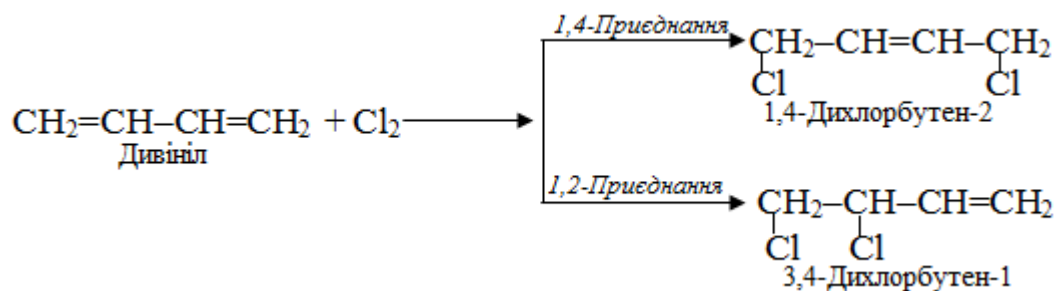
Для деяких алкадієнів переважною вважається *тривіальна* номенклатура:



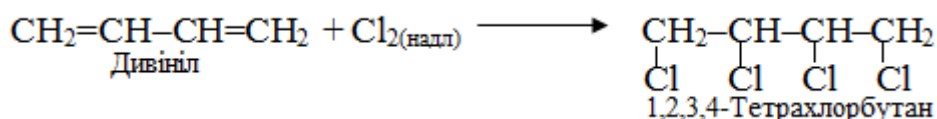
Доречно згадати і про номенклатуру вуглеводнів, головний ланцюг яких містить три чи більше подвійних зв'язків – так звані **полієнові вуглеводні**. Їх назви утворюються за тими ж принципами, що і назви алкадієнів, наприклад:



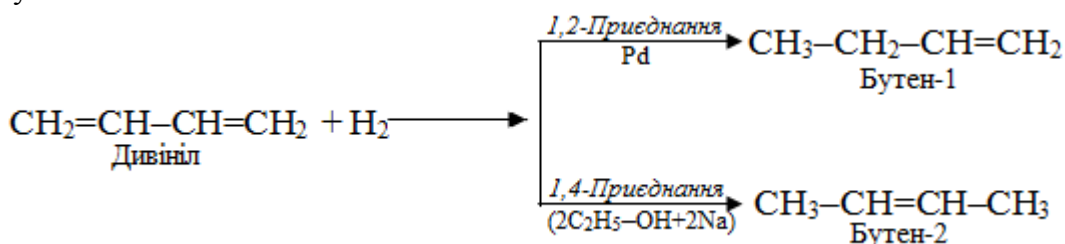
**Хімічні властивості спряжених алкадієнів.** Найважливішими для діолефенів є реакції приєднання, однак на відміну від алкенів наявність спряженої системи зумовлює деякі особливості: утворення двох ізомерних продуктів. Один з них отримується за рахунок приєднання по місцю будь-якого подвійного зв'язку – такий шлях реакції позначають терміном *1,2-приєднання*. А інший продукт утворюється внаслідок приєднання до крайніх атомів С, що складають спряжену систему, – так зване *1,4-приєднання*. Наприклад, реакція галогенування дивінілу при обмеженій кількості реагенту проходить одночасно двома шляхами:



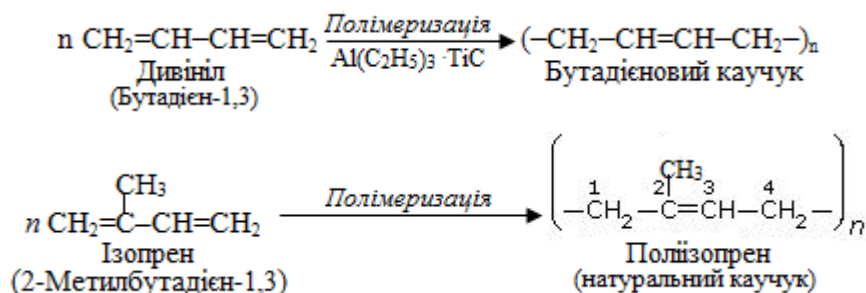
При надлишку хлору реакція проходить за обома подвійними зв'язками:



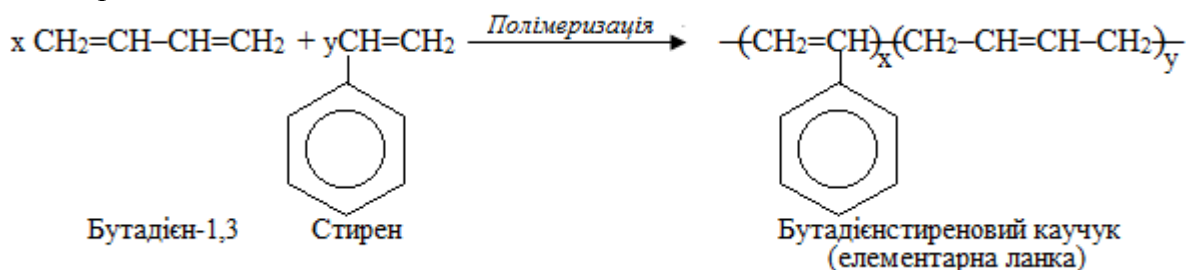
В загальному випадку переважний напрямок перебігу реакцій приєднання залежить від умов проведення та природи реагентів, як це показано на прикладі гідрування дивінілу:



Спряжені алкадієни, а також їх галогенопохідні достатньо легко піддаються **полімеризації** з утворенням каучукоподібних полімерів:

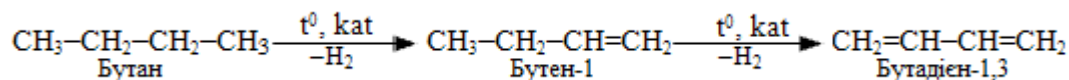


Іноді проводять полімеризацію суміші різних мономерів – такий різновид сумісної полімеризації називають **сополімеризація**, а одержану при цьому високомолекулярну сполуку – **сополімером**. Наприклад, продуктом сополімеризації бутадієну-1,3 і стирену є сополімер – бутадієнстиреновий каучук, який завдяки великій міцності та стійкості до зношування використовується для виробництва автомобільних шин. Схема сополімеризації:

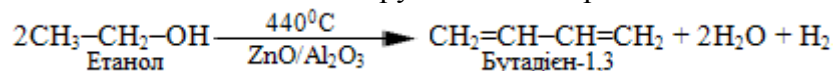


**Добування алкадієнів.** З урахуванням великого промислового значення алкадієнів розроблено багато способів їх добування:

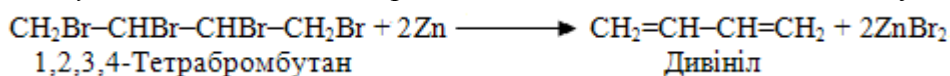
- **ступеневе дегідрування** бутану та ізопентану над змішаним каталізатором – оксидом хрому (III) на оксиді алюмінію:



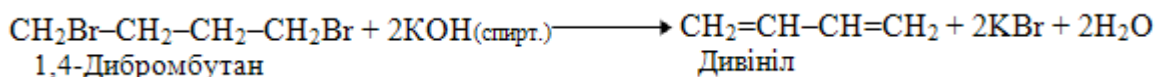
- **реакція Лебедева** – одночасне дегідрування і дегідратація етилового спирту:



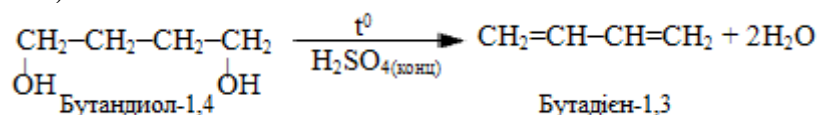
- **дегалогенування** віцінальних тетрагалогеналканів за допомогою цинку чи магнію:



- **дегідрогалогенування** 1,4-дигалогеналканів спиртовим розчином лугу:



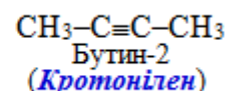
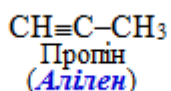
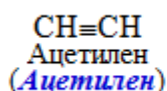
- **дегідратація**  $\gamma$ -гліколів (двохатомних спиртів з гідроксильними групами в 1,4-положеннях):



### 9.3.3 АЦЕТИЛЕНОВІ ВУГЛЕВОДНІ

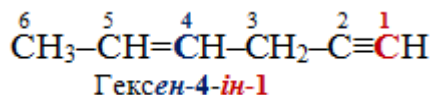
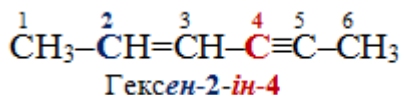
Ненасичені аліфатичні вуглеводні з одним потрійним зв'язком в головному ланцюгу утворюють гомологічний ряд **алкінів** з загальною формулою  $C_nH_{2n-2}$ , де  $n \geq 2$ . Інші назви алкінів – **ацетиленові вуглеводні**.

**Номенклатура алкінів.** Відповідно до вимог IUPAC назви алкінів утворюють шляхом замінення суфіксів *-ан* у назвах алканів на *-ін* (чи *-ин*) із вказуванням номеру атома карбону, з якого починається потрійний зв'язок. Деякі алкіни частіше називають за **тривіальною номенклатурою**, наприклад:



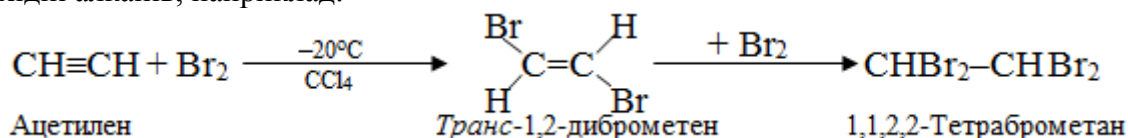
Ацетиленові вуглеводні з потрійним зв'язком у крайньому положенні об'єднуються спільною назвою – **термінальні алкіни**.

Якщо сполука містить одночасно зв'язки різної кратності, у назві спочатку наводять суфікс подвійного зв'язку (*-ен*), а потім – потрійного (*-ін*). При цьому, якщо обидва кратні зв'язки знаходяться на однакових відстанях від країв карбонового ланцюгу, атоми карбону нумерують так, щоб подвійний зв'язок одержав найменший номер. Якщо ж потрійний зв'язок розташований ближче до краю, то нумерацію починають від найближчого до нього боку, але в назві все одно спочатку вказують подвійний зв'язок, наприклад:

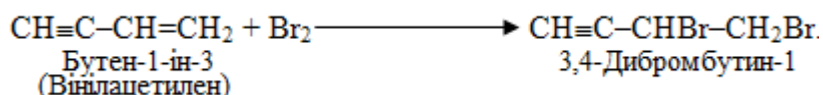


**Хімічні властивості ацетиленових вуглеводнів** зумовлюються наявністю потрійного зв'язку, який за реакційною здатністю подібний до подвійного, але не перевершує його за активністю. Це пояснюється компактнішим розташуванням  $\pi$ -електронної густини і меншої доступністю потрійного зв'язку до дії реагентів порівняно з алкенами. З цієї причини **реакції приєднання** до алкінів відбуваються повільніше, ніж з алкенами.

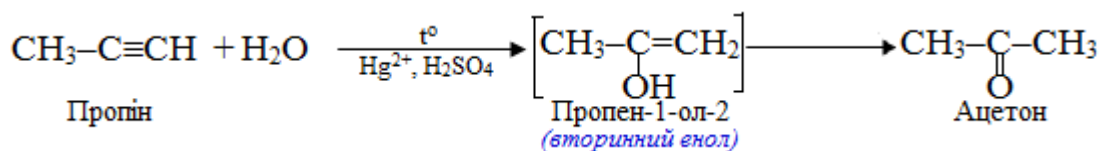
Реакції приєднання протікають у дві стадії: спочатку руйнується один  $\pi$ -зв'язок і утворюються похідні алкенів (як правило, транс-ізомери), а при розриві другого  $\pi$ -зв'язку – похідні алканів, наприклад:



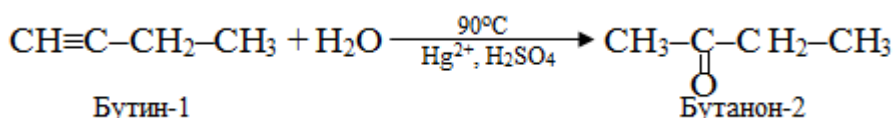
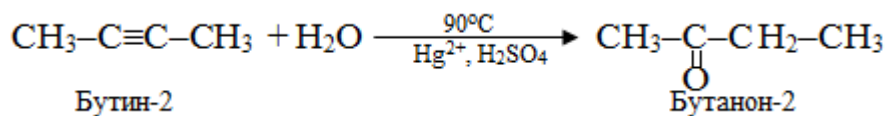
Зважаючи на те, що потрійний зв'язок має меншу реакційну здатність порівняно з подвійним, при обмеженій кількості галогену за певних умов стає можливим селективне приєднання  $\text{Hal}_2$  та інших реагентів саме до подвійного зв'язку при одночасній наявності в молекулі і потрійного зв'язку, наприклад:



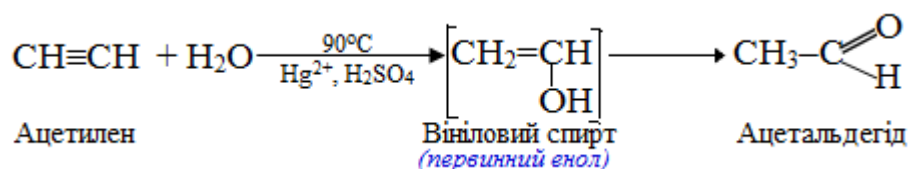
Важливою властивістю алкінів є їх **гідратація** за **реакцією Кучерова** – приєднання **води** по місцю потрійного зв'язку при каталітичній дії солей ртуті (II) і сульфатної кислоти. При цьому як проміжний продукт утворюються вторинні вінілові спирти (або вторинні **еноли**, в яких група  $\text{OH}$  сполучена з  $sp^2$ -гібридизованим атомом  $\text{C}$ ). Еноли дуже швидко ізомерізуються в кетони. З несиметричними алкінами реакція проходить згідно з правилом Марковникова:



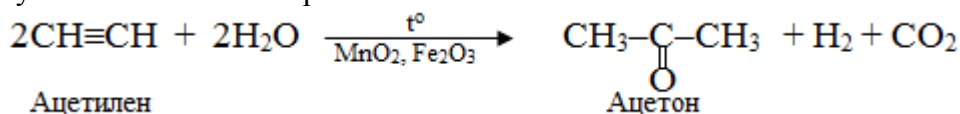
Гідратація всіх інших алкінів теж дає виключно кетони, наприклад, лінійні ізомери бутинів складу  $\text{C}_4\text{H}_6$ , в яких потрійний зв'язок розміщується біля  $\text{C}_1$  чи  $\text{C}_2$ , при гідратації дають один кетон:



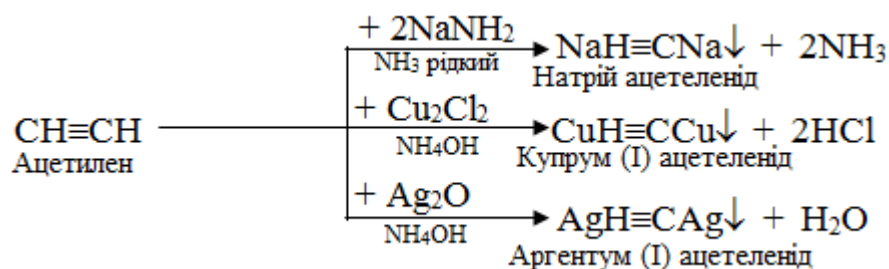
Єдиним винятком є ацетилен, який внаслідок **реакції Кучерова** утворює не кетон, а альдегід:



Останнім часом гідратацію ацетилену проводять не за способом Кучерова, а використовуючи інші каталізатори:



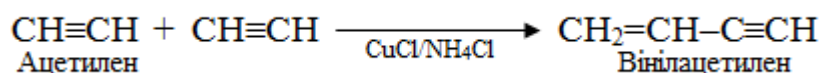
**Термінальні алкіни** здатні відщеплювати атом Н при потрійному зв'язку і виявляти *слабкі кислотні властивості* за рахунок помітної поляризації зв'язку С–Н. Це зумовлюється, по-перше, виникненням часткового негативного заряду на атомі карбону завдяки підвищеній електронній густині потрійного зв'язку, а по-друге, – sp-гібридизованим станом атома С, що збільшує його відносну електронегативність (порівняно із  $sp^2$ - і  $sp^3$ -гібридизованими атомами карбону). Названі чинники сприяють заміщенню атома Н при потрійному зв'язку на метал при дії відповідних реагентів, наприклад:



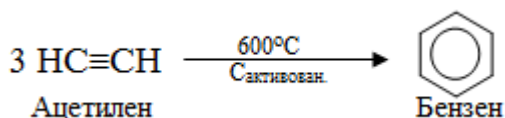
Реакції утворення алкінідів купруму (I) і аргентуму (I) є *якісними* на наявність потрійного зв'язку в крайньому положенні, тому їх використовують для ідентифікації термінальних алкінів.

Важливою особливістю алкінів є схильність до **олігомеризації** – тобто сполучення двох чи декількох молекул алкіну (мономера), внаслідок чого утворюється ненасичений **олігомер** – продукт нормальної чи циклічної будови, Наприклад:

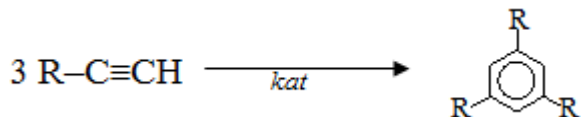
- лінійна димеризація – сполучення двох молекул алкіну. Наприклад, для ацетилену:



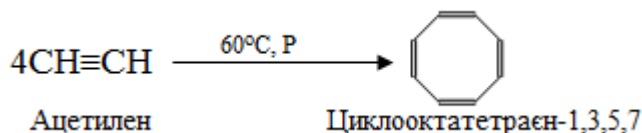
- циклічна тримеризація – **реакція Зелінського-Казанського**:



Гомологи ацетилену в присутності металоорганічних сполук хрому, нікелю і кобальту перетворюються в похідні бензену:

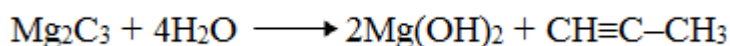
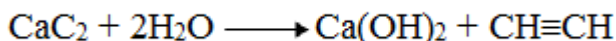


- циклічна тетрамеризація, яка дає можливість одержувати ненасичені циклічні вуглеводні, що містять чотири атоми карбону в ланцюгу:

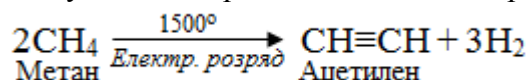


**Добування алкінів.** У зв'язку з великим промисловим значенням ацетиленових вуглеводнів розроблені численні способи добування  $\text{C}_2\text{H}_2$  та його гомологів:

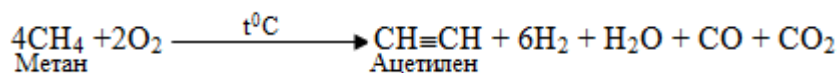
- гідроліз карбідів кальцію і магнію дає ацетилен і пропін відповідно:



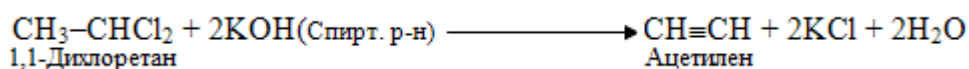
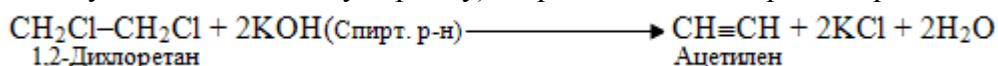
- піроліз вуглеводнів. Ацетилен одержують при швидкому пропусканні (тривалість реакції 0,01-0,1с) метану між електродами під час електричного розряду:



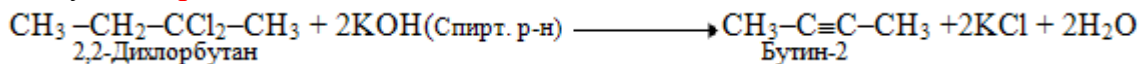
або через полум'я горілки у суміші з киснем (окиснювальний піроліз):



- елімінування віцинальних дигалогенопохідних (які містять атоми галогену біля двох сусідніх атомів карбону) чи гемінальних дигалогенопохідних (які містять атоми галогену біля одного атому карбону) – при дії на них спиртовим розчином лугу:



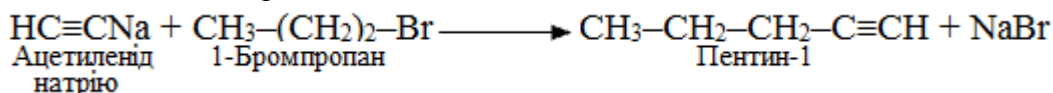
При елімінуванні несиметричних гемінальних дигалогенопохідних виконується **правило Зайцева**:



- дегалогенування віцинальних тетрагалогенопохідних цинковим пилом чи магнієм:



- із напівацетиленідів при їх взаємодії з галогеналканами отримують **термінальні алкіни** з кінцевим потрійним зв'язком:



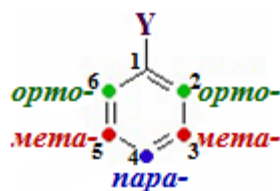
Цим же способом можна одержувати алкіни, які містять потрійний зв'язок усередині ланцюгу:



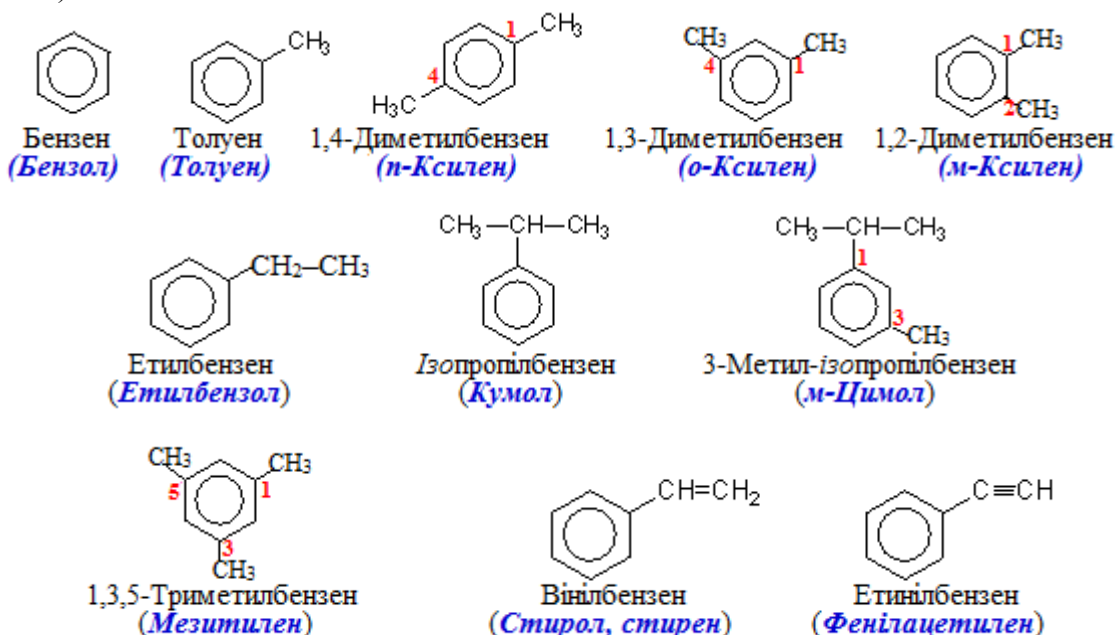




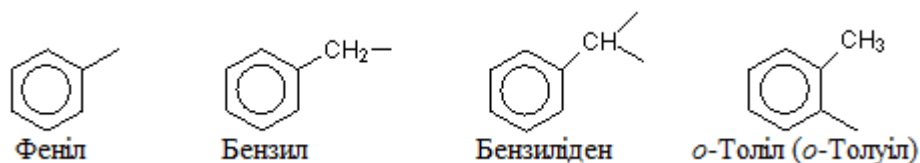
(табл. 9.2) у бокових ланцюгах та їх положення. Для багатьох моно ядерних аренів вживають *тривіальні назви*, які набули настільки широкого розповсюдження, що їх було введено в правила номенклатури IUPAC. Якщо бензенове кільце містить два однакові радикали, то залежно від їх взаємного розташування використовують додаткові префікси – *орто*- (2,6-положення відносно головного замісника Y), *мета*- (3,5-положення) і *пара*- (4-положення):



Приклади назв моноядерних аренів згідно з замісниковим методом номенклатури IUPAC (у дужках наведені більш поширені офіційні назви, які мають тривіальне походження):

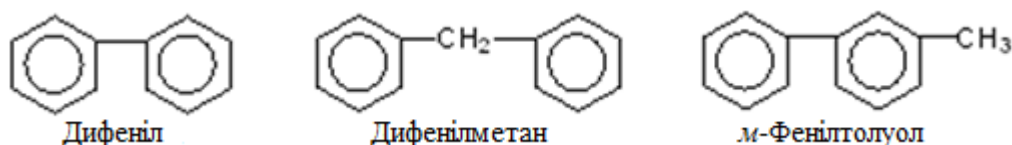


Дуже часто для називання складних сполук необхідно знати назви ароматичних радикалів – арилів. *Арили* позначають загальним символом *Ar* (табл. 9.2):

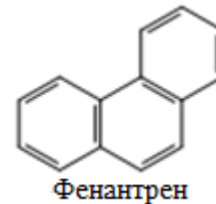
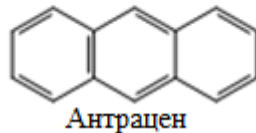
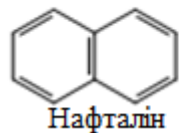


2) **Полядерні арени** складаються з декількох бензенових ядер. Вони, у свою чергу, поділяються на *конденсовані*, в яких бензенові кільця мають спільні атоми карбону) і *неконденсовані*, або *ізолювані*, в молекулах яких бензенові цикли розділені  $\sigma$ -зв'язком чи метиленовою групою  $-\text{CH}_2-$  (однією чи двома).

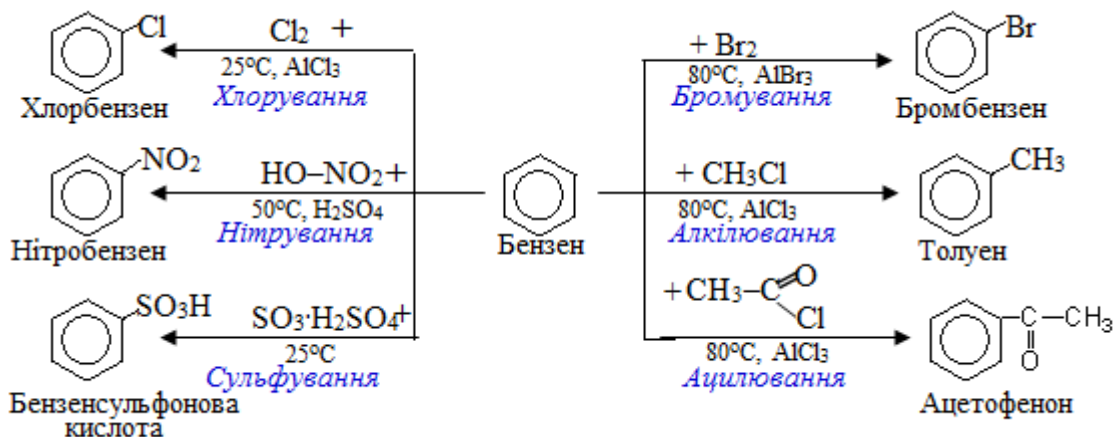
Назви *неконденсованих* (ізолюваних) *поліаренів* утворюються переважно за радикально-функціональним способом IUPAC:



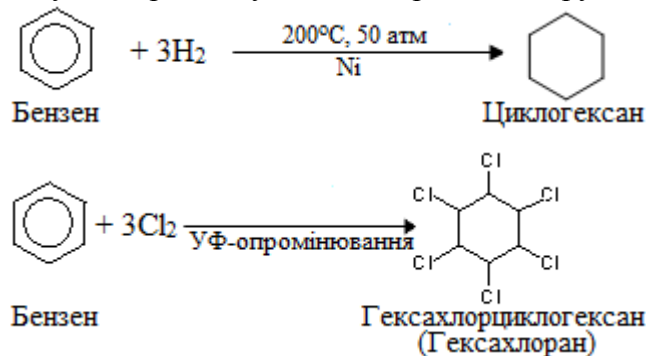
Для найпоширеніших *конденсованих поліядерних аренів* вживаються такі назви:



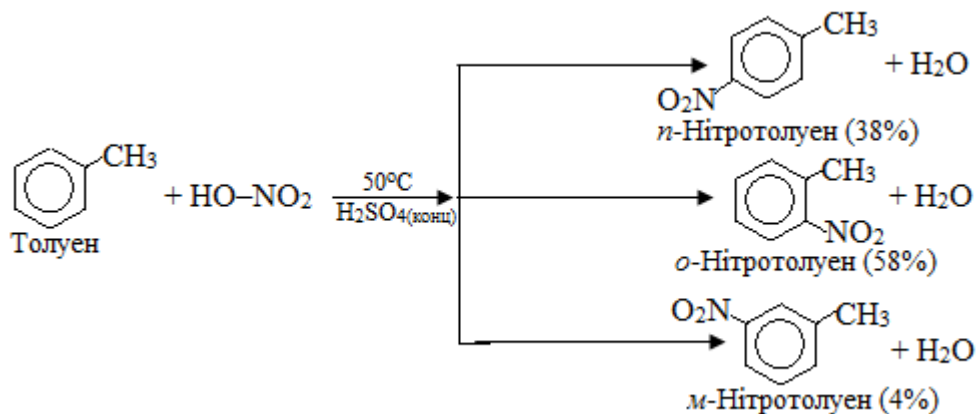
**Хімічні властивості ароматичних вуглеводнів** зумовлюються, в першу чергу, наявністю спряженої системи і високою енергією де локалізації. Тому для збереження енергетично вигідного стану бензен і його гомологи вступають переважно в реакції заміщення, оскільки при цьому не порушується їх ароматичність. З цієї причини, не зважаючи на велику ненасиченість, ариени не дають якісних реакцій на кратний зв'язок (знебарвлення бромної води чи розчину  $\text{KMnO}_4$ ). Однак за жорстких умов (при тривалому нагріванні в присутності сильних каталізаторів) бензен здатний вступати в різноманітні реакції заміщення з відповідними реагентами, як це показано на схемі:



Реакції *приєднання* за звичайних умов для бензену не характерні, оскільки вони супроводжуються порушенням ароматичності і вимагають великої витрати енергії. Тому ці реакції проводяться в дуже жорстких умовах, наприклад, гідрування і хлорування:



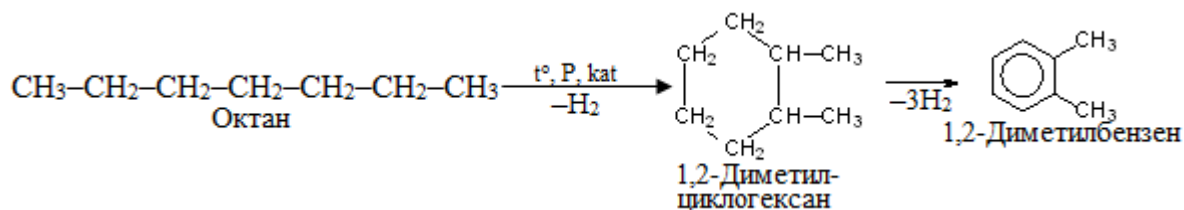
**Гомологи бензену**, що мають боковий радикал, вступають в реакції заміщення легше порівняно з бензеном. Докладніше властивості гомологів бензену буде розглянуто пізніше (§ 9.5), а тут наведемо тільки загальну тенденцію: внаслідок таких реакцій одночасно утворюються три продукти: *o*-, *n*- і *m*-ізомери, але їх відносна кількість буде різною. Наприклад, при нітруванні толуєну продукти утворюються у таких масових співвідношеннях (зазначені на схемі у дужках):



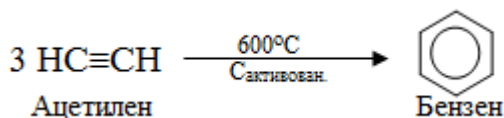
**Добування ароматичних вуглеводнів.** Більшість аренів мають важливе практичне значення, тому їх виробляють у великій кількості багатьма способами.

1. *Фракційне розділення кам'яновугільної смоли.* Із 1 т вугілля внаслідок коксування одержують близько 55 кг кам'яновугільної смоли, з якої виділяють приблизно 0,9 кг бензену, 2,3 кг нафталіну, 200 г толуену, 45 г ксилолів, а також невеликі кількості  $\alpha$ - і  $\beta$ -метилнафталінів, антрацену, фенантрена, дифенілу. Оскільки коксування вугілля – це багатотоннажне виробництво, виділення аренів із смоли досягає великих об'ємів.

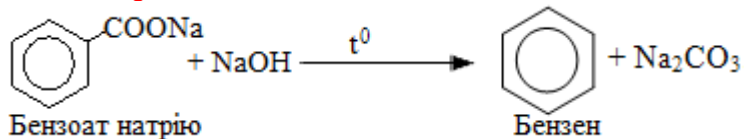
2. *Ароматизація насичених вуглеводнів нафти,* під час якої проходять процеси *циклізації, дегідрування, ізомеризації,* наприклад:



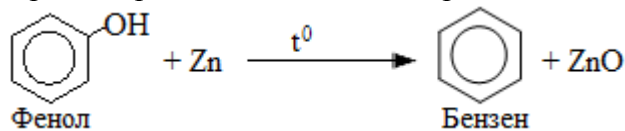
3. *Тримеризація алкінів* при пропусканні їх над активованим вугіллям при високій температурі – **реакція Зелінського-Казанського**:



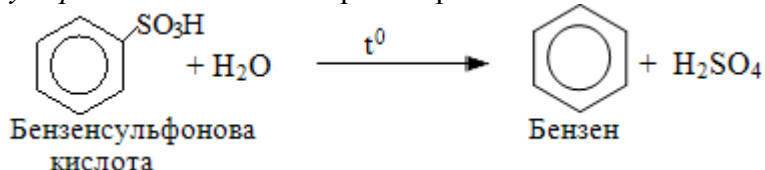
4. *Лужне плавлення солей* – **реакція Дюма**:



5. *Відновлення фенолів* при їх перегонці з цинковим порошком

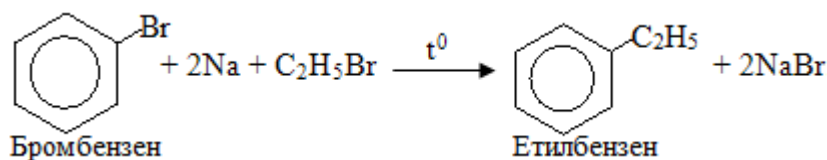


6. *Гідроліз бензенсульфонових кислот* гострою парою:

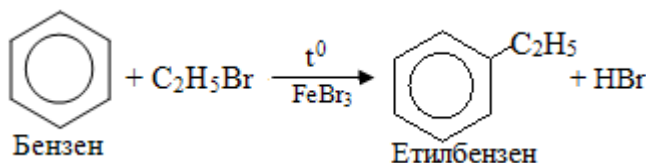


**Одержання гомологів бензену** включає і додаткові способи, крім перелічених:

- із галогенопохідних за **реакцією Вюрца-Фіттігу**:



- алкілювання за **реакцією Фріделя-Крафтса**:



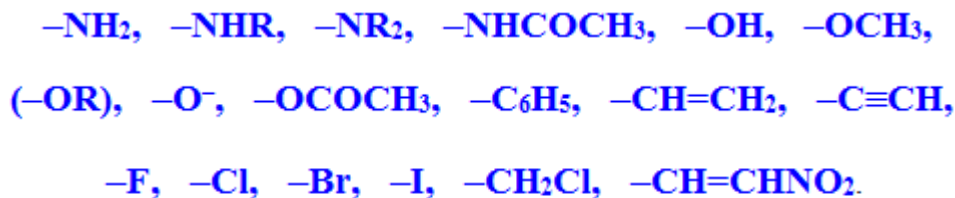
## 9.5 ВПЛИВ ЗАМІСНИКІВ НА РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК

Реакції заміщення за участю гомологів бензену можуть приводи до одночасного утворення різних ізомерних продуктів. Для пояснення такої особливості необхідно розуміти, як і чому замісник впливає на напрямок реакцій. Зважаючи на важливість реакцій такого типу слід розглянути особливості реакцій заміщення не тільки для гомологів бензену, що містять боковий вуглеводневий радикал, але і ароматичних сполук інших класів, до складу яких входять різні функціональні групи.

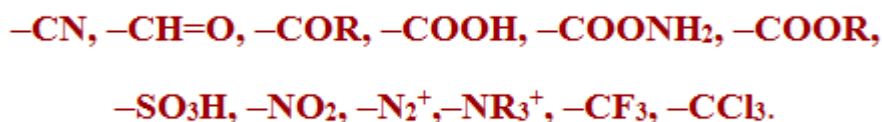
Найважливішим чинником, що визначає хімічні властивості речовин, є розподіл електронної густини в молекулах, який залежить від природи і взаємного впливу атомів і атомних груп. Якщо молекула містить тільки  $\sigma$ -зв'язки, взаємний вплив здійснюється через індуктивні ефекти, а в спряжених системах виявляється дія мезомерного ефекту. **Мезомерний ефект, або ефект спряження** – це зміщення електронів, які утворюють  $\pi$ -зв'язки спряженої системи, а також неподілені електронних пар атомів електронегативних елементів (O, S, N), що містяться в замісниках.

За направляючою дією замісника мезомерний ефект поділяється на позитивний (+M) і негативний (-M). Замісники виявляють +M, якщо зміщують  $\pi$ -електронну густину від себе, і -M, якщо зміщення електронної густини відбувається у напрямку замісника.

**Позитивний мезомерний ефект (+M-ефект)** характерний для електронодонорних замісників, які зміщують  $\pi$ -електронну густину від себе за рахунок атомів з неподіленою електронною парою або з повним негативним зарядом. Замісники з позитивним мезомерним ефектом:

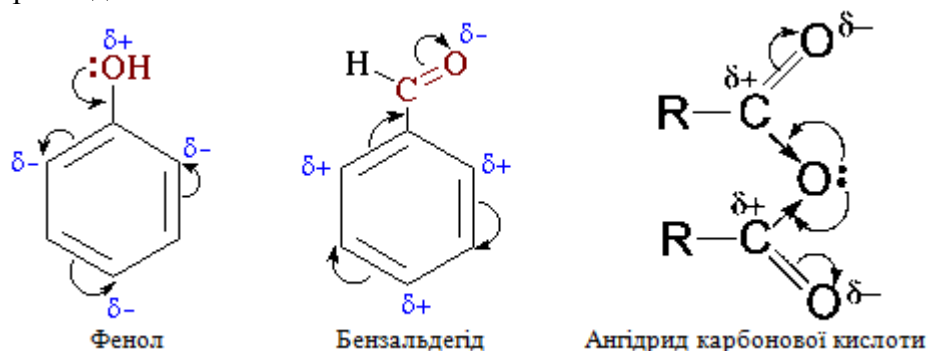


**Негативний мезомерний ефект (-M-ефект)** характерний для електроноакцепторних замісників, які знижують електронну густину в спряженій системі. Замісник з -M-ефектом може відтягувати спільну електронну густину спряженої системи у свій бік також за рахунок атомів з більшою електронегативністю. До замісників з негативним мезомерним ефектом належать такі атомні групи:



На відміну від індуктивного ефекту мезомерний ефект передається на значно більшу відстань, причому і сам замісник входить до складу спряженої системи.

Графічно зміщення електронної густини у спряженій системі позначається за допомогою вигнутих стрілок, початок яких показує, від яких р- чи  $\pi$ -електронів відбувається зміщення, а кінець – вказує на атом чи зв'язок, у напрямку яких вона зміщується, наприклад:



Одна і та сама група атомів може виявляти одночасно два електронних ефекти: мезомерний і індуктивний, які можуть як співпадати, так і не співпадати за напрямком свого впливу. Наприклад, аміногрупа  $\text{NH}_2$  виявляє негативний індуктивний ефект ( $-I$ ), тобто зміщує електронну густину  $\sigma$ -зв'язку від себе, і в той же час – позитивний мезомерний ( $+M$ ), завдяки якому  $\pi$ -електронна густина спряженої системи зміщується у бік аміногрупи. Найчастіше вплив мезомерного ефекту набагато перебільшує дію індуктивного.

Розглянемо дію електронних ефектів на прикладі ароматичних сполук, які підлягають правилу Хюккеля. Молекула бензену – це спряжена система з рівномірним і симетричним розподілом шестиелектронної  $\pi$ -електронної хмари. Однак наявність у бензеновому кільці замісника **Y** призводить до певного перерозподілу електронної густини і, як наслідок, до змінення реакційної здатності сполуки. Тобто замісник **Y** виявляє *орієнтуючу дію* при введенні в кільце ще одного, нового, замісника **E**, який внаслідок реакції заміщення може займати *мета*-, *орто*- і *пара*-положення, утворюючи відповідні ізомерні продукти (рис. 9.4).

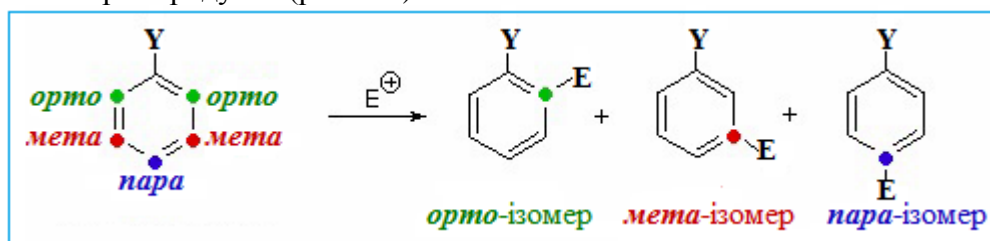


Рисунок 9.4 – Можливе розміщення другого замісника **E** в бензеновому кільці внаслідок реакції заміщення одного з атомів гідрогену

За характером орієнтуючої дії при реакціях заміщення атомів **H** в бензеновому кільці замісники поділяються на два типи.

**Електронодонорні замісники** (або **замісники I роду**), які за рахунок позитивного мезомерного ( $+M$ ) чи індуктивного ( $+I$ ) ефекту підвищують електронну густину бензенового кільця, особливо в *o*- і *n*-положеннях. Завдяки загальному збільшенню електронної густини спряженої системи, утвореної  $\pi$ -електронною хмарою бензенового кільця і неподіленою електронною парою замісника, виявляється *прискорюючий ефект* на швидкість реакцій заміщення. Такі замісники називаються *активуючими*.

Оскільки електронодонорний замісник утворює з кільцем загальну спряжену систему, то перерозподіл електронної густини відбувається таким чином, що найбільша її частина зосереджується в *o*- і *n*-положеннях на атомах **C**. З цієї причини електронодонорні

замісники часто називають **орто-орієнтанти** і **пара-орієнтанти** (рис. 9.5). За рахунок виникнення часткових негативних зарядів ( $\delta^-$ ) полярність зв'язків С–Н в *o*- і *n*-положеннях збільшується, тому зростає рухливість атомів Н, що і полегшує їх заміщення.

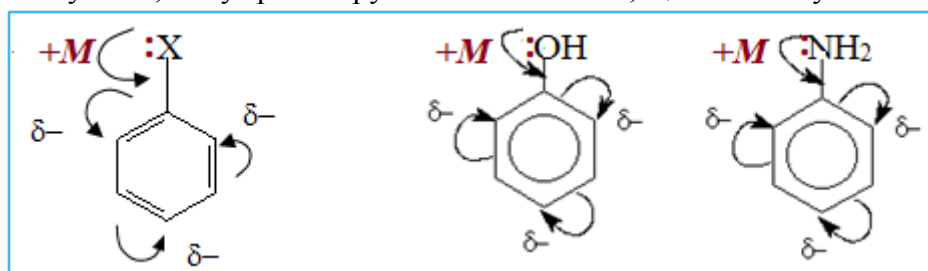


Рисунок 9.5 – Орієнтуючий вплив електронодонорних замісників I роду, які збільшують електронну густиину на атомах карбону в *o*- і *n*-положеннях бензенового кільця, внаслідок чого на них виникають часткові негативні заряди ( $\delta^-$ )

До електронодонорних замісників належать атоми і атомні групи з позитивним мезомерним ( $+M$ ) чи індуктивним ( $+I$ ) ефектом (табл. 9.3).

Таблиця 9.3 – Вплив замісників на реакційну здатність і напрямок реакцій електрофільного заміщення в ароматичному кільці

Замісники	Тип електронного ефекту	Вплив на реакційну здатність*	Переважна орієнтуюча дія
<b>Електронодонорні замісники I роду</b>			
$-\text{NH}_2, -\text{NHR}, -\text{NR}_2, -\text{OH}$	$+M \gg -I$	+++	<i>o</i> -, <i>n</i> -
$-\text{O}^-$	$+M, +I$	+++	<i>o</i> -, <i>n</i> -
$-\text{NHCOCH}_3, -\text{OCOCH}_3, -\text{OCH}_3, (-\text{OR})$	$+M > -I$	++	<i>o</i> -, <i>n</i> -
$-\text{CH}_3, -\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	$+I$	+	<i>o</i> -, <i>n</i> -
$-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{C}\equiv\text{CH}$	$+M > -I$	+	<i>o</i> -, <i>n</i> -
$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}, -\text{CH}_2\text{Cl}, -\text{CH}=\text{CHNO}_2$	$+M < -I$	-	<i>o</i> -, <i>n</i> -
<b>Електроноакцепторні замісники II роду</b>			
$-\text{CN}, -\text{CH}=\text{O}, -\text{COR}, -\text{COOH}, -\text{COONH}_2, -\text{COOR}, -\text{SO}_3\text{H}$	$-I, -M$	--	<i>m</i> -
$-\text{NR}_3^+, -\text{CF}_3, -\text{CCl}_3$	$-I$	---	<i>m</i> -
$-\text{NO}_2, -\text{N}_2^+$	$-I, -M$	---	<i>m</i> -

\* Активують сильно (+++), помірно (++) , слабо (+); дезактивують сильно (---), помірно (--), слабо (-)

Серед замісників I роду окреме місце займають галогени, які хоч і виявляють *o*- і *n*-орієнтуючу дію, але на відміну від інших електронодонорних замісників дещо ускладнюють вступ нового замісника і сповільнюють швидкість реакції  $S_E$  для заміщених аренів порівняно із швидкістю таких реакцій за участю чистого бензену. Ця особливість галогенів пояснюється тим, що їх негативний індуктивний ефект за абсолютною величиною перебільшує позитивний мезомерний ефект  $|-I| > |+M|$ .

Подвійний (*o*- і *n*-) орієнтуючий вплив електронодонорних замісників приводить до утворення суміші ізомерів, серед яких у переважній кількості знаходяться *o*- і *n*-продукти, наприклад:





Насичені аліфатичні вуглеводні утворюють гомологічний ряд алканів, особливості будови яких зумовлюють їх невелику хімічну активність, нездатність до реакцій приєднання і можливість перебігу реакцій заміщення, крекінгу, ізомеризації тільки за жорстких умов. Насичені аlicиклічні вуглеводні представлені гомологічним рядом циклоалканів, які завдяки відмінностям будови (і, як наслідок, – властивостей) поділяють на малі цикли, нафтени і великі цикли. Називають алкани згідно з правилами замісничової номенклатури IUPAC.

До ненасичених аліфатичних вуглеводнів належать: алкени, що містять один подвійний зв'язок в карбоновому ланцюгу; алкадієни – з двома і полієни – з багатьма подвійними зв'язками; алкіни, в головному ланцюгу яких є потрійний зв'язок. Крім того, існують змішані аліфатичні вуглеводні, в яких одночасно є подвійні та потрійні зв'язки. Хімічні властивості ненасичених аліфатичних вуглеводнів визначаються у першу чергу наявністю кратних зв'язків, що сприяють перебігу реакцій приєднання. Однак наявність в молекулах ненасичених аліфатичних вуглеводнів  $sp^3$ -гібридизованих атомів карбону зумовлює і можливість реакцій заміщення.

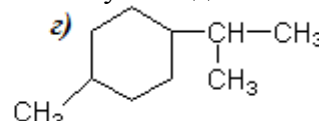
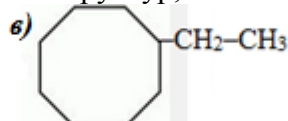
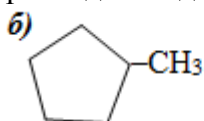
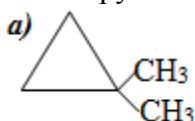
Назви аліфатичних і аlicиклічних вуглеводнів утворюються згідно з правилами замісничової номенклатури IUPAC на основі назв алканів, а назви ароматичних вуглеводнів – на основі бензену та деяких інших сполук.

Ароматичні вуглеводні мають в основі своєї будови бензенове кільце. За кількістю бензенових кілець вони поділяються на конденсовані та неконденсовані ацени. В хімічному відношенні для ароматичних вуглеводнів характерні реакції заміщення.

Мезомерним ефектом називають зміщення електронної густини в спряженій системі, що містить замісники, які мають неподілені електронні пари чи вакантні орбіталі. Позитивний мезомерний ефект характерний для електронодонорних замісників, які зміщують  $\pi$ -електронну густину від себе за рахунок атомів з неподіленою електронною парою або з повним негативним зарядом, а негативний – для електроноакцепторних замісників, які знижують електронну густину в спряженій системі.

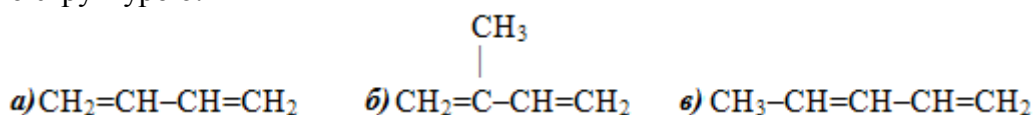
## 9.7 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. На які типи поділяються вуглеводні залежно від будови карбонового ланцюгу; від природи хімічних зв'язків між атомами карбону в головному ланцюгу (одинарні чи кратні зв'язки)?
2. Дайте стислу характеристику гомологічних рядів аліфатичних насичених і ненасичених вуглеводнів за такою схемою: назва гомологічного ряду і загальна формула; родовий суфікс у назвах сполук і назва першого члену гомологічного ряду за тривіальною і систематичною номенклатурою.
3. Викладіть основні положення алгоритму при утворенні назв алканів і циклоалканів розгалуженої будови, наведіть приклади.
4. На які групи поділяються циклоалкани залежно від розмірів циклу? Відповідь проілюструйте на прикладі наведених структур, назвіть кожний вуглеводень:



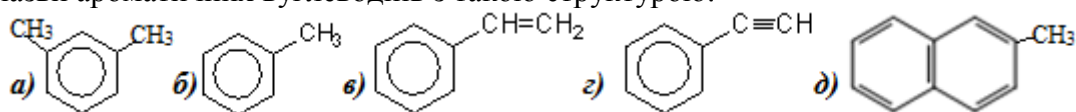
5. Охарактеризуйте хімічні властивості алканів. В які реакції та за яких умов вступають алкани? Охарактеризуйте поняття «гомоліз» і «вільний радикал».
6. Що називається індуктивним ефектом, яким бувають індуктивні ефекти залежно від природи замісника?
7. Розгляньте по стадіях ланцюгові реакції радикального заміщення при галогенуванні алканів.

8. Чим пояснюється селективність реакцій бромовання розгалужених алканів?
9. Як алкани реагують на дію окисників?
10. Що таке крекінг? Як проходить крекінг окремих алканів залежно від їх будови і умов проведення процесу?
11. Складіть схему реакції Коновалова для 2,4-диметигексану. Які продукти найвірогідніше будуть утворюватися внаслідок цієї реакції?
12. Перелічте основні способи добування алканів. Відповідь підтвердіть складанням схем відповідних реакцій.
13. Порівняйте швидкість реакцій гідрування алканів нормальної та розгалуженої будови. У чому полягає правило Лебедева?
14. Складіть схеми реакцій а) Вюрця для суміші брометану і 2-бромпропану; б) Дюма для 3-метилбутаноату натрію; в) Кольбе для пропанонату натрію.
15. Дайте стислу характеристику хімічних властивостей циклоалканів окремо для малих циклів і нафтенів.
16. Як добувають циклоалкани?
17. Викладіть основні правила для утворення назв ненасичених аліфатичних вуглеводнів з одним подвійним зв'язком в головному ланцюгу, що має нормальну чи розгалужену будову.
18. Які префікси додають до назви алкену, якщо необхідно підкреслити, що він належить до просторових (геометричних) ізомерів? Для відповіді складіть структурні формули просторових ізомерів 4-метилгексену-2 і назвіть їх.
19. Охарактеризуйте хімічні властивості алкенів. В які реакції та за яких умов вступають алкени?
20. Чим пояснити різницю в реакційній здатності насичених і ненасичених аліфатичних вуглеводнів?
21. Складіть схеми таких реакцій за участю пропілену: а) гідрування; б) галогенування; в) гідробромовання (в тому числі і в присутності пероксидних сполук); г) гідратації; д) сульфування; е) нітрування; ж) окиснення калій перманганатом і аргентум (І) оксидом; з) Гарієса; і) полімеризації. Зазначте умов їх перебігу, назвіть продукти.
22. Сформулюйте правило Марковникова, наведіть приклади.
23. Дайте визначення поняттям: полімеризація, полімер, мономер, елементарна ланка, ступінь полімеризації, молекулярна маса полімеру.
24. Охарактеризуйте основні способи добування етилену і його гомологів, складіть відповідні схеми реакцій.
25. Сформулюйте правило Зайцева. Підтвердіть його дію на прикладі реакцій дегідратації 3-метилгексанолу-2 і дегідрогалогенування 2, 5-дибромгептану.
26. На які групи поділяються ненасичені аліфатичні вуглеводні з двома подвійними зв'язками в головному ланцюгу? За якими правилами формуються їх назви? Як називають ненасичені вуглеводні, в будові яких міститься декілька подвійних зв'язків ( $> 2$ )? Наведіть систематичні і тривіальні назви дієнових вуглеводнів з такою структурою:



27. Що називається спряженням, енергією делокалізації? Відповідь дайте, спираючись на будову бутадієну-1,3.
28. Охарактеризуйте особливості хімічної активності спряжених алкадієнів.
29. Як проходять реакції полімеризації дієнових вуглеводнів. Що називається сополімеризацією? Наведіть приклади.
30. Наведіть схеми реакцій добування дивінілу різними способами.
31. Які властивості та чому характерні для ацетиленових вуглеводнів?

32. Складіть схему реакції Кучерова для алкінів: ацетилену; 4-метилгексину-1. В якому випадку на першій стадії утворюється первинний енол, а в якому випадку – вторинний?
33. Що називається олігомеризацією? Складіть схему реакції лінійної димерації, циклічної три- і тетрамеризації пропіну, зазначте умови, назвіть продукти.
34. У чому полягають кислотні властивості термінальних алкінів? Складіть рівняння реакцій пропіну з такими реагентами:  $\text{NaNH}_2$ ;  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{Ag}_2\text{O}$ .
35. Охарактеризуйте способи добування алкінів. Відповідь підтвердіть відповідними рівняннями реакцій.
36. Які вуглеводні називаються ароматичними, на які групи вони поділяються, які хімічні властивості для них притаманні?
37. Сформулюйте правило ароматичності Хюккеля. Розберіть будову молекули бензену.
38. Що називається коловим спряженням, енергією делокалізації?
39. Як складають назви моно- і поліядерних аренів? Наведіть систематичні і тривіальні назви ароматичних вуглеводнів з такою структурою:



40. Охарактеризуйте хімічні властивості бензену, наведіть необхідні рівняння реакцій.
41. У чому полягають особливості реакцій заміщення у гомологів бензену?
42. Охарактеризуйте поняття: мезомерний ефект. Наведіть приклади замісників з позитивним мезомерним ефектом і негативним мезомерним ефектом. Як графічно позначається мезомерний ефект? Покажіть на прикладі бензальдегіду, фенолу, карбонової кислоти та її ангідриду.
43. Як впливають електронодонорні та електроноакцепторні замісники на напрямок і швидкість реакцій заміщення за участю гомологів бензену?
44. Як змінюється розподіл електронної густини в бензеновому кільці при наявності замісників? На які типи поділяються замісники залежно від характеру зміщення електронної густини? Який орієнтуючий вплив виявляють замісники кожного типу на напрямок реакцій заміщення у бензеновому кільці?