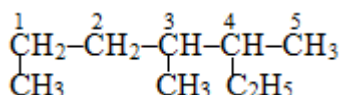
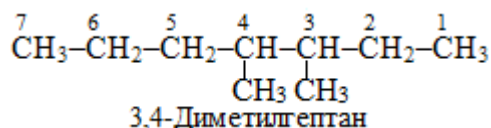


Приклади до теми 9 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВУГЛЕВОДНІВ

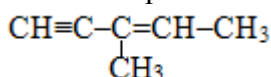
Приклад 9.1. Перевірити правильність нумерації головного ланцюгу і назвати вуглеводень:



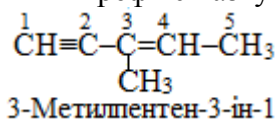
Розв'язок. Нумерація приведена невірно, оскільки порушені критерії, згідно із якими головним вважається найдовший карбоновий ланцюг. Тому метильну групу CH_3- , сполучену з першим атомом С, і етильну групу C_2H_5- , сполучену з другим від краю атомом карбону, необхідно розглядати не як радикал, а як продовження основного ланцюгу. 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:



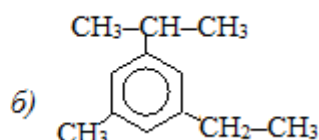
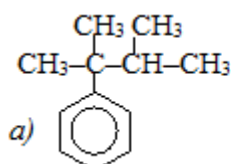
Приклад 9.2. Назвати сполуку, будова якої виражається структурною формулою



Розв'язок. Із структурної формули видно, 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 ланцюгу поставити як префікс назву бокового радикалу:

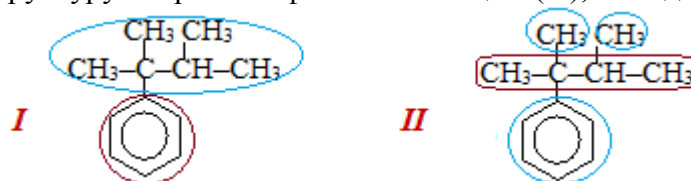


Приклад 9.3. Встановити, до якого типу вуглеводнів належить сполука, що має таку структуру:

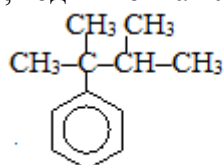


Розв'язок. Обидва вуглеводні містять в будові одночасно незамкнутий ланцюг і цикл, тому спочатку необхідно визначити, який фрагмент є родопочатковою структурою. Серед критеріїв віднесення якогось ланцюгу до родопочаткової структури в даному випадку підходить ознака найбільшої кількості вуглеводневих 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. Напроти, якщо за родопочаткову структуру вибрати аліфатичний ланцюг (**II**), то тоді радикалів буде три.

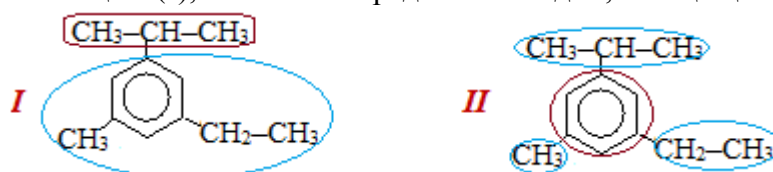


Більша кількість радикалів в аліфатичному ланцюзі доводить, що родопочатковою структурою в цій сполуці є бутан, тоді її повна назва буде такою:

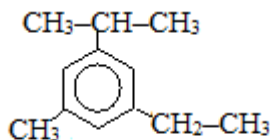


2,3-Диметил-2-фенілбутан

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



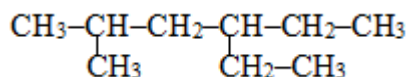
Отже, родопочатковою структурою другої сполуки є бензен, тому її повна назва буде такою:



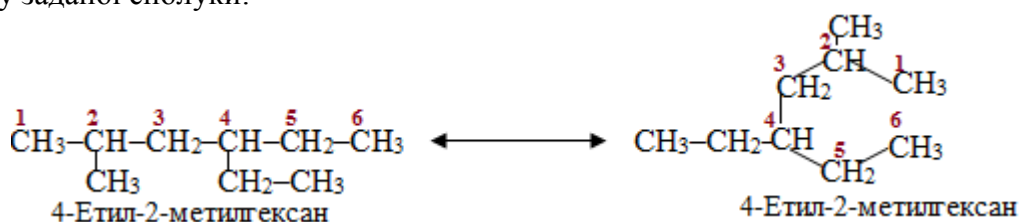
3-Етил-5-метилізопропілбензен

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.

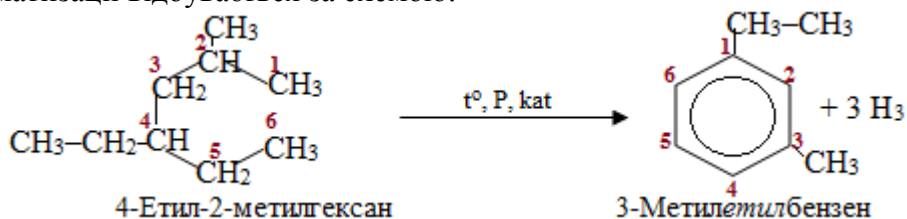
Приклад 9.4. Скласти рівняння реакції, що проходить при ароматизації вуглеводню заданої структури:



Розв'язок. Ароматизація – це утворення ароматичних вуглеводнів внаслідок одночасного дегідрування ($-\text{H}_2$) і циклізації аліфатичних вуглеводнів, що містять 6-9 атомів С в 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 клешневидої форми, що сприяє просторовому зближенню атомів C_1 і C_6 . З урахуванням цього зобразимо просторову структурну формулу заданої сполуки:

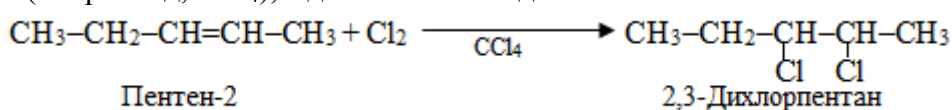


Така особливість будови 4-етил-2-метилгексану спрощує за певних технологічних умов відщеплення атомів гідрогену від C₁ і C₆ і виникненню нового зв'язку C₁-C₆. Перебіг реакції ароматизації відбувається за схемою:

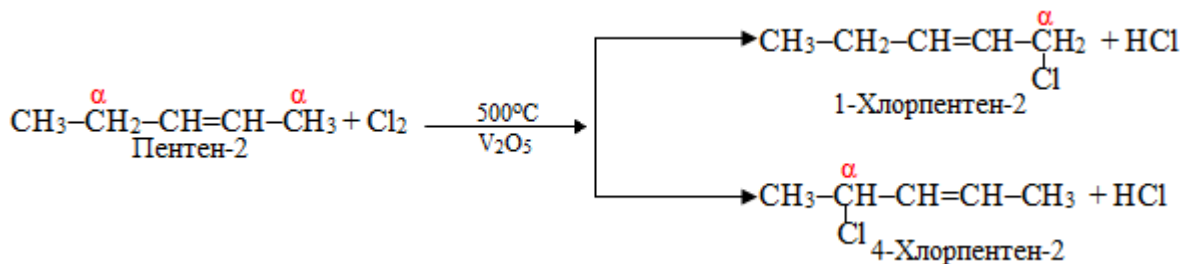


Приклад 9.5. Чи залежить від умов склад продуктів реакції, що утворюються при взаємодії пентену-2 з хлором? Відповідь підтвердити відповідними рівняннями реакцій.

Розв'язок. Продуктом реакції алкенів з галогенами, що проходить за типом сполучення при безпосередньому контакті вихідних речовин чи в середовищі якогось органічного розчинника (наприклад, CCl₄), є дигалогенопохідні алканів:

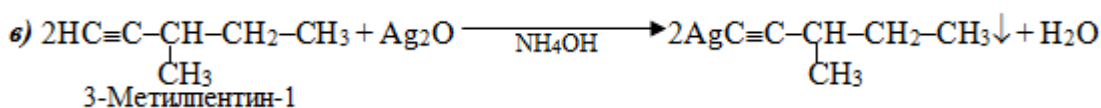
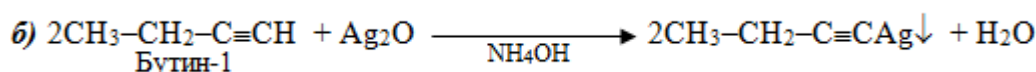
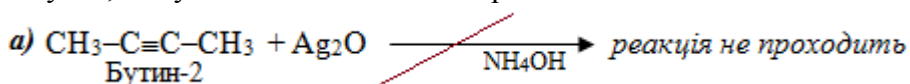


Якщо процес проводять за високих температур, а часто і в присутності каталізатора, то проходить реакція заміщення атома гідрогену в α-положенні відносно подвійного зв'язку. Пентен-2 має два α-положення, тому внаслідок реакції утворюється два ізомери, що належать до моно галогенопохідних алкенів:



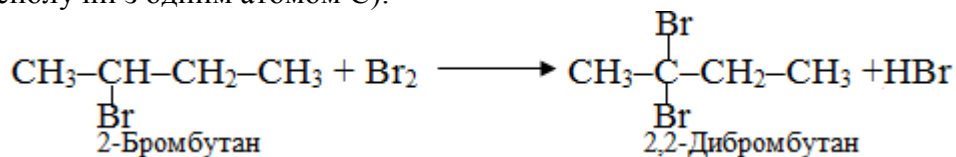
Приклад 9.6. Які серед названих алкінів і чому здатні вступати в реакцію з амоніачним розчином аргентум (I) оксиду: а) бутин-2; б) бутин-1; в) 3-метилпентин-1? Відповідь підтвердити відповідними рівняннями реакцій.

Розв'язок. В реакції з амоніачним розчином аргентум (I) оксиду вступають тільки термінальні алкіни, що містять потрійний зв'язок в крайньому положенні ланцюгу. Завдяки великій електронній густині потрійного зв'язку відбувається помітна поляризація сусіднього термінального зв'язку C-H. Атом Н 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.

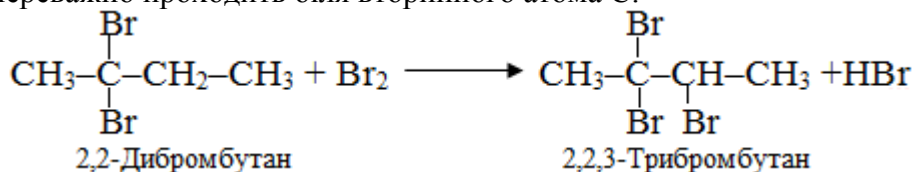


Приклад 9.7. Серед перелічених вуглеводнів зазначити ті, що знебарвлюють бромну воду:

В молекулі 2-бромбутану до дії позитивних індуктивних ефектів $+I$ двох алкільних радикалів приєднується ще і негативний індуктивний ефект $-I$ замісника (атома Br), тому зв'язок C–H у третинного атома карбону сильно поляризується і заміщення атома H проходить дуже легко з утворенням гемінального дибромбутану (тобто такого, в якому атоми Br сполучні з одним атомом C):



При відсутності третинних атомів карбону в ланцюгу реакція заміщення атому H атомом Br переважно проходить біля вторинного атома C:

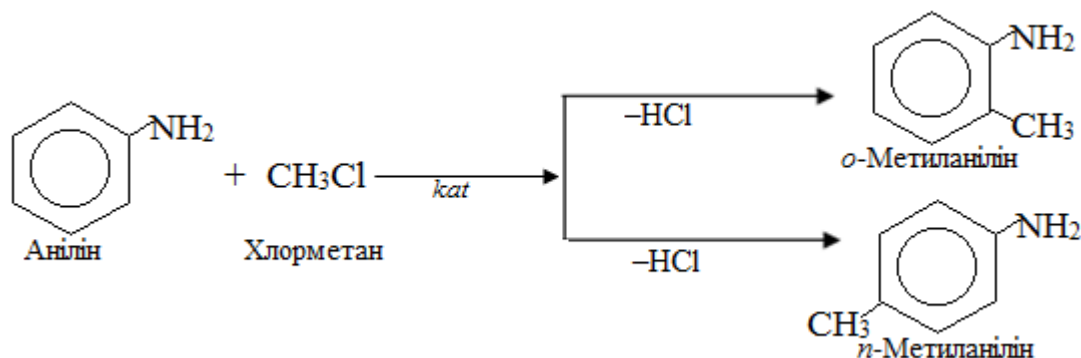


Приклад 9.9. Чим пояснити утворення двох ізомерів в результаті взаємодії за відповідних умов аніліну з хлорметаном?

Розв'язок. 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 C бензенового кільця і з двома атомами H. 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 роду, виявляє сумісну дію позитивного мезомерного ($+M$) і позитивного індуктивного ($+I$) ефектів, підвищуючи електронну густину бензенового кільця, особливо в o - і n -положеннях, де виникають часткові негативні заряди (δ^-):

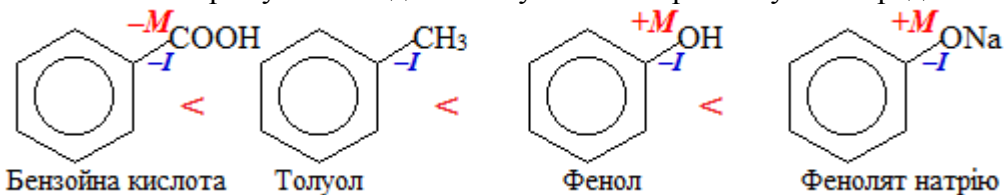


Часткові негативні заряди (δ^-) збільшують полярність зв'язків C–H в o - і n -положеннях, тому зростає рухливість атомів H, що полегшує їх заміщення. Тому реакція заміщення проходить одночасно за o - і n -положеннями і, як наслідок, утворюється два основних продукти за схемою:

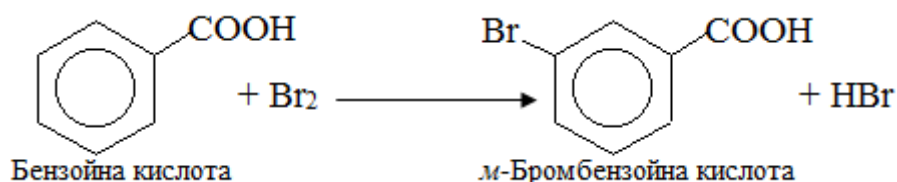


Приклад 9.10. Порівняйте реакційну здатність в реакціях бромовання таких сполук: фенол, бензойна кислота, толуол, фенолят натрію.

Розв'язок. За легкістю бромовання задані сполуки можна розташувати в ряд:

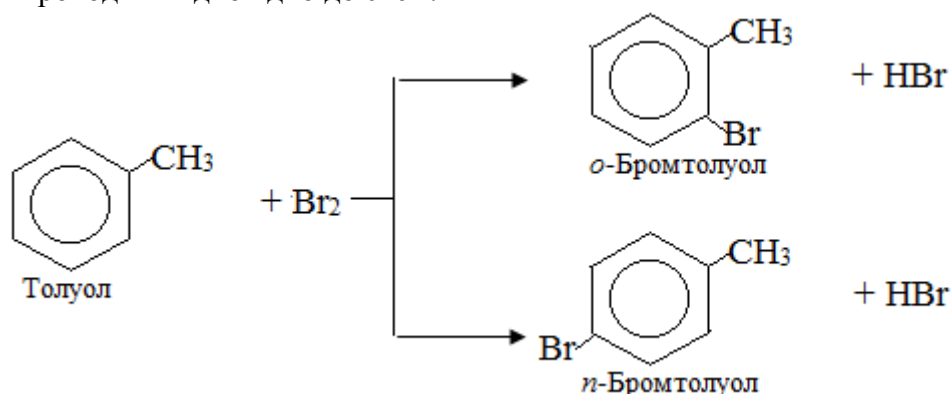


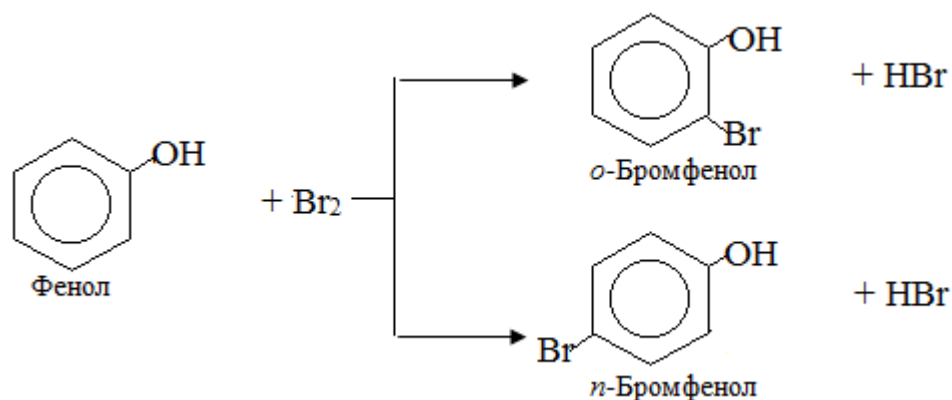
Правила орієнтації в бенzenовому кільці дозволяють передбачити переважний напрямок перебігу реакції. Серед заданих сполук найповільніше бромуються бензойна кислота. Це зумовлюється належністю карбоксильної групи $-\text{COOH}$ до електроноакцепторних замісників (II роду). Вона відтягує π -електронну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



До складу інших заданих сполук входять електронодонорні замісники I роду, які підвищують електронну густину на бенzenовому 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). Слід 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 електронодонорним замісником і бенzenовим кільцем усупільненої спряженої системи спричиняє перерозподіл електронної густини, внаслідок якого на атомах С в *орто*- і *пара*-положеннях зосереджується 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 оксигену. 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:

