

О.П. Чигвінцева

*Збірник практичних завдань
з органічної хімії*

*Дніпро,
«ФОП Середняк П.К.»
2017*

УДК 547(075)
ББК 24.2я7
Ч 58

Рекомендовано до друку Вченою радою Дніпропетровського державного аграрно-економічного університету (протокол № 10 від 30.06.2016 р.)

Рецензенти:

К.М. Сухий, доктор хімічних наук, професор
(ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний
Університет”)

В.С. Коваленко, кандидат хімічних наук, доцент
(Дніпропетровський національний університет
ім. Олесь Гончара)

А.В. Токар, кандидат хімічних наук, доцент
(Дніпропетровський державний аграрно-економічний
університет)

Ч 58 Чигвінцева О.П. Збірник практичних завдань з органічної хімії. – Дніпро:
“ФОР Середняк Т.К.”, 2017. – 227 с.

Навчальний посібник містить у собі загальні теоретичні положення до двадцяти основних глав курсу органічної хімії, типові приклади вирішення завдань, практичні завдання та відповіді на них.

Відповідає типовій програмі з органічної хімії і призначений для початкового систематичного вивчення курсу цієї дисципліни та може бути корисним для студентів технологічних, хімічних, агрономічних та інших спеціальностей вищих навчальних закладів III–IV рівнів акредитації.

УДК 547(075)
ББК 24.2я7

ISBN 978-617-7373-03-1

© Чигвінцева О. П., 2017

ПЕРЕДМОВА

У вищих навчальних закладах III-IV рівнів акредитації хімія є базовою дисципліною і на ній, як на фундаменті, будуються у подальшому процесі вивчення різноманітних фахових дисциплін.

Головним завданням збірника завдань з органічної хімії є сприяння більш глибокому засвоєнню студентами основних теоретичних положень органічної хімії, що дозволить їм у подальшому самостійно вирішувати проблеми, які виникають у практичній діяльності фахівця.

Практикум складений у відповідності з робочою програмою з дисципліни “Органічна хімія”, і містить двадцять розділів: алкани, алкени, алкадієни, алкіни, арени, галагенопохідні вуглеводнів, насичені одноатомні спирти, дво- та триатомні спирти, феноли, альдегіди і кетони, одноосновні насичені карбонові кислоти, ненасичені карбонові кислоти, ліпіди, насичені двоосновні карбонові кислоти, оксикарбонові кислоти, оксокарбонові кислоти, галогенгозаміщені кислоти, аміни, амінокислоти, моносахариди. У кожному розділі дисципліни викладено теоретичний матеріал, наведено необхідні рисунки, схеми та таблиці, приклади вирішення завдань, значний перелік практичних завдань та детальні відповіді на них із наведеним вирішенням. Для більш чіткого розуміння матеріалу у кінці практикуму наведені Додатки, що містять довідкові таблиці, і можуть бути використані при вирішенні практичних завдань дисциплін.

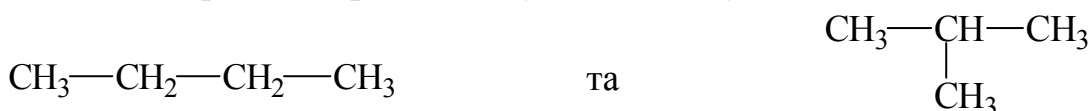
РОЗДІЛ 1. НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ. АЛКАНИ

Теоретичні основи

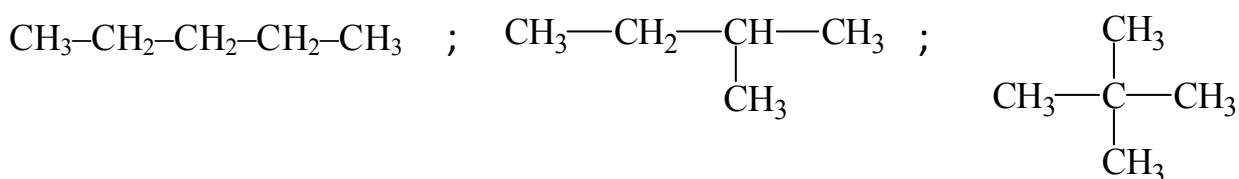
Насиченими вуглеводнями (алканами) називаються сполуки, які складаються із атомів Карбону і Гідрогену, сполучених між собою лише σ -зв'язками, і не містять в собі циклів. В алканах атоми Карбону знаходяться у стані sp^3 -гібридизації.

Початковим вуглеводнем цього ряду є метан CH_4 . Його можна назвати "Адамом органічного світу". При поступовому заміщенні у вуглеводнях атомів Гідрогену на одновалентний залишок або радикал $-CH_3$, який має назву метил, утворюється гомологічний ряд вуглеводнів, що починається з метану CH_4 , причому кожний наступний член цього ряду за складом відрізняється від попереднього на одну групу CH_2 (метиленова група). Ця різниця в складі, що спостерігається і в усіх інших гомологічних рядах, називається гомологічною різницею складу.

Таким чином, утворюється гомологічний ряд загальної формули C_nH_{2n+2} . Починаючи вже з четвертого члена, вуглеводні цього ряду при однаковому складі можуть мати різну будову, яка виражається різними структурними формулами. Так, для четвертого члена ряду, який має склад C_4H_{10} , можливе існування двох ізомерів, двох різних за будовою сполук:



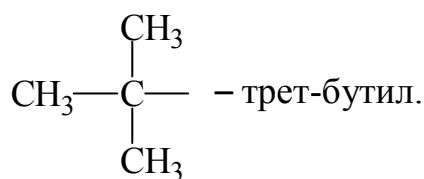
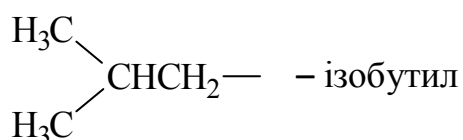
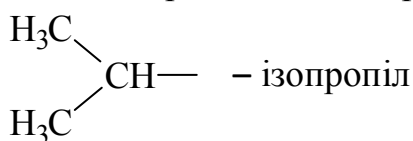
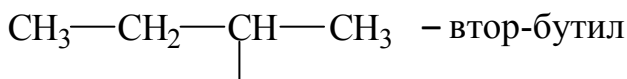
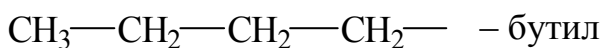
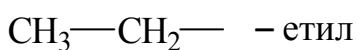
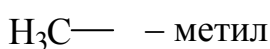
Для п'ятого члена C_5H_{12} можливі три ізомери:



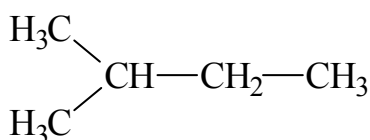
Номенклатура

Кожен член гомологічного ряду метану (з усіма можливими ізомерами) має особливе найменування, яке закінчується на *-ан*. Корені назв перших чотирьох гомологів є випадковими. Так, вуглеводень CH_4 називають метаном, C_2H_6 – етаном, C_3H_8 – пропаном, C_4H_{10} – бутаном. Назви гомологів, утворені від грецьких назв чисел: C_5H_{12} – пентан, C_6H_{14} – гексан, C_7H_{16} – гептан і т.ін., за винятком назви вуглеводню C_9H_{20} – нонан, утвореної від латинського чисельника, а в назві вуглеводню $C_{11}H_{24}$ – ундекан є латинський і грецький

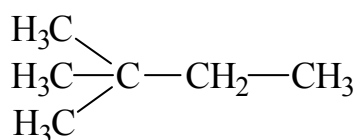
корені. Насамперед відрізняють “нормальні вуглеводні”, або вуглеводні з “нормальним” вуглеводневим ланцюгом, тобто з таким ланцюгом, в якому ні один атом Карбону не зв’язаний більш ніж як з двома іншими атомами Карбону. Будову “нормального” вуглеводню можна виразити загальною формулою $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$. Всі інші ізомери називаються “ізовуглеводнями” або вуглеводнями з розгалуженими вуглеводневими ланцюгами. Щоб розрізнити ізомерні вуглеводні, слід раціонально вживати назви, які включають в себе найменування вуглеводневих залишків (радикалів), що входять до складу молекули даного вуглеводню. Назви радикалів утворюються від назв відповідних вуглеводнів, змінюючи закінчення *-ан* на *-ил* або *-іл*. Нижче наведені найбільш прості алкіли, до складу яких входять до чотирьох атомів Карбону:



У наведених назвах втор-(вторинний) і трет-(третинний) вказують, біля якого атома Карбону знаходиться вільна валентність. Префікс *ізо-* використовується для назв сполук або радикалів, в яких дві метильні групи знаходяться в одному кінці ланцюга атомів Карбону, не маючи інших розгалужень; префікс *нео-* вказує на наявність трьох метильних груп в кінці нерозгалуженого ланцюга:



ізопентан



неогексан

За номенклатурою IUPAC назви насичених вуглеводнів характеризуються суфіксом *-ан*. Перші чотири вуглеводні носять історично складені назви, починаючи з п'ятого – в основу назви вуглеводню входить грецька назва відповідного числа атомів Карбону.

Назви насичених вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами (ізоалканів) будуються таким чином.

1. За основу назви даної сполуки береться назва вуглеводню, яка відповідає числу атомів Карбону головного ланцюга, яким вважають: а) найдовший; б) найскладніший (з максимальним числом розгалужень). Якщо в вуглеводні можна виділити два і більше однаково довгих ланцюги, то головним вибирають той з них, який має найбільше число розгалужень.

2. Після встановлення головного ланцюга необхідно пронумерувати атоми Карбону. Нумерацію починають з того кінця ланцюга, до якого ближче підходить будь-який із алкілів. Якщо різні алкіли знаходяться на рівній відстані з обох кінців ланцюга, тоді нумерацію починають з того кінця, до якого ближче радикал з меншим числом атомів вуглецю (метил, етил, пропіл і т.ін.). Якщо ж однакові радикали, по яких визначають початок нумерації, знаходяться на однаковій відстані від обох кінців ланцюга, але з одного боку їх більше, ніж з другого, тоді нумерація розпочинається з того боку, де кількість розгалужень більша.

Називаючи сполуку, спочатку перераховують заміщувані у порядку збільшення числа атомів Карбону в радикалі, причому перед назвою радикала ставлять цифру, яка відповідає номеру атома Карбону головного ланцюга, біля якого знаходиться даний радикал. Після цього називають вуглеводень, який відповідає головному ланцюгу атомів Карбону, відділяючи слово від цифр дефісом.

Якщо до складу вуглеводню входить декілька однакових радикалів, тоді число їх позначають грецькими числами (*ди-*, *три-* та ін.) і ставлять перед назвою цих радикалів, а їх положення вказують, як правило, цифрами, причому цифри розділяють комами, розміщують в порядку зростання і ставлять перед назвою даних радикалів, відділяючи їх від них дефісом.

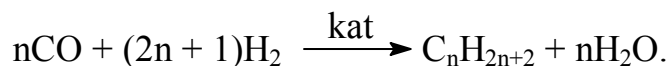
Способи утворення

Промислові способи. Крім розгонки нафти і виділення таким чином сумішей вуглеводів застосовуються такі промислові способи отримання сумішей вуглеводнів.

1. Гідрогенізація бурого вугілля (Бергіус). Тонко подрібнене буре вугілля змішують з важким маслом, яке одержали після розгонки продуктів гідрогенізації попередньої частини вугілля, додаючи як каталізатор залізо і діють воднем при температурі 723-773К під тиском 200-300 ат. Рідкий продукт гідрогенізації розганяють, відділяючи з нього газу, бензин і більш важкі

погони. Таким шляхом в Німеччині, не маючи своєї нафти, одержували бензин, змащувальні мастила і сировину для хімічного синтезу.

2. Синтез з карбон (II) оксиду. При пропусканні суміші карбон (II) оксиду з воднем при температурі 473К і атмосферному тиску над каталізаторами які складаються із металічних заліза і кобальту, утворюється суміш алканів – синтин, який складається головним чином з нормальних парафінів з домішкою розгалужених



Синтин є сировиною для органічного синтезу і для переробки в моторне пальне.

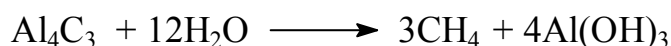
3. Крекінг нафти. При крекінгу нафти вищі алкани і інші вуглеводні нафти подрібнюються і утворюють суміш нижчих алканів, починаючи з метану і олефінів:



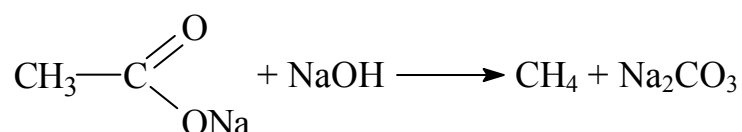
Таким чином, крекінг є одним з найважливіших джерел промислового добування алканів (в суміші з олефінами). З одержаних алканів особливо цінні, як сировина для хімічної промисловості пропан, бутан та ізобутан, а також ізопентан.

Лабораторні синтези. Синтез метану.

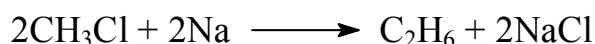
1. Дія води на карбід алюмінію:



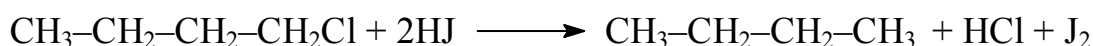
2. Прожарювання натрій ацетату з лугами (декарбоксилювання оцтової кислоти):



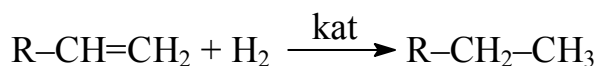
3. Синтез Вюрца:



4. Відновлення при високій температурі йодидною кислотою похідних алканів, галогенопохідних, спиртів, кислот:



5. Утворення алканів $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ з олефінів C_nH_{2n} . Газоподібний водень в присутності активних каталізаторів (наприклад, нікелю) приєднується до олефінів і взагалі за кратним С=С зв'язком, перетворює їх в алкани (**Сабатьє**):



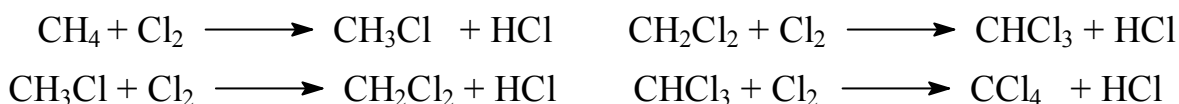
Хімічні властивості

Вуглеводні з ряду метану при звичайній температурі хімічно досить інертні, тому вони й одержали назву парафіни (від латинських слів “*parum affinis*” – той, що має малу спорідненість).

З більшістю хімічних реагентів ці вуглеводні у вказаних умовах або зовсім не реагують, або реагують дуже повільно. При порівняно невисоких температурах протікає лише невелика кількість реакцій, при яких відбувається заміна атомів водню на різноманітні атоми і групи атомів (реакції металепсії). Ці реакції ведуть до утворення похідних відповідних вуглеводнів.

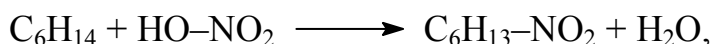
До реакцій приєднання парафіни зовсім не здатні в силу насиченості всіх зв'язків атомів Карбону.

1. Дія галогенів. На світлі парафіни можуть послідовно заміщувати атоми Гідрогену на атоми галогену, наприклад:



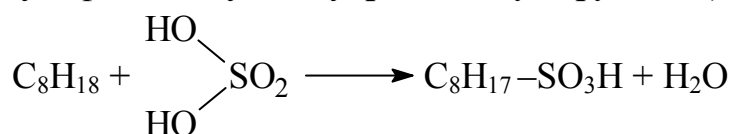
Під час цих реакцій флуор діє енергійніше інших галоїдів. Важче всього – йод.

2. Дія нітратної кислоти. При нагріванні нітратна кислота діє і “нітруючим чином”, особливо добре проходить реакція нітрування з слабкою нітратною кислотою при нагріванні і підвищеному тиску. Реакція нітрування виражається рівнянням:



тобто один з атомів Гідрогену заміщується на залишок NO₂ (нітрогрупу) і виділяється вода.

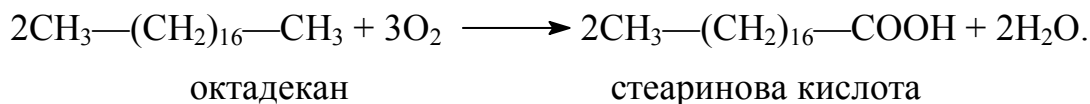
3. Дія сульфатної кислоти. Сульфатна кислота при звичайній температурі не діє на парафіни; при високій температурі діє як окисник. При слабкому нагріванні концентрована сульфатна кислота може діяти на парафінові вуглеводні (особливо на вуглеводні ізобудови, до складу яких входить група СН), утворюючи сульфо кислоту і воду (**реакція сульфування**):



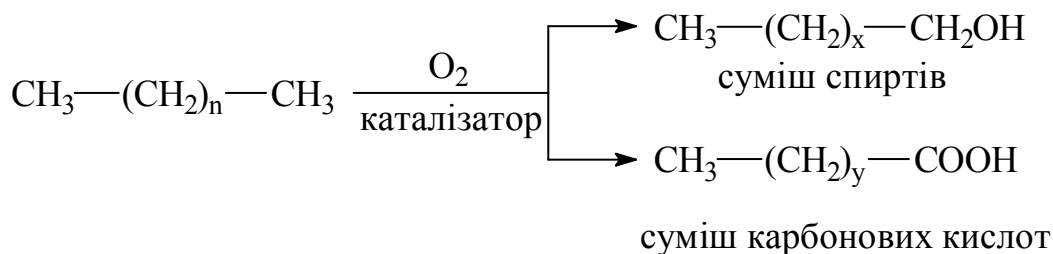
4. Окиснення. Процес окиснення насичених вуглеводів, тобто процес спалювання палива, застосовується вже давно. Реакція йде зі спалахом і алкани

окислюються до CO_2 і H_2O . При цьому використовується теплова та світлова енергія, що виділяється в результаті реакції.

При помірному нагріванні (до 373-433 К) в присутності каталізаторів (KMnO_4 , Na_2CO_3) алкани окислюються киснем повітря до різних продуктів (навіть до кислот). Таке окиснення парафінів від $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ до $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ застосовується для утворення синтетичних жирів, мастил, а також мил.



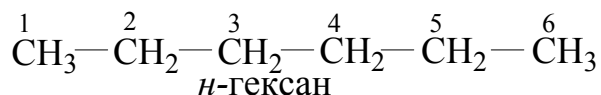
Розроблені і використовуються методи окиснення вищих алканів при низьких температурах із застосуванням каталізаторів, що супроводжуються розривом карбонових ланцюгів. У загальному вигляді ця реакція може бути представлена таким чином:



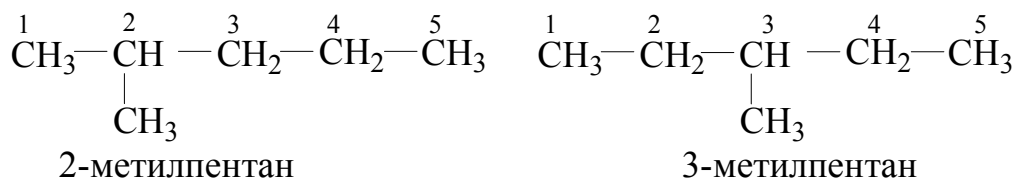
Приклади вирішення завдань

Приклад 1. Складіть структурні формули ізомерів алкану C_6H_{14} та назвіть їх.

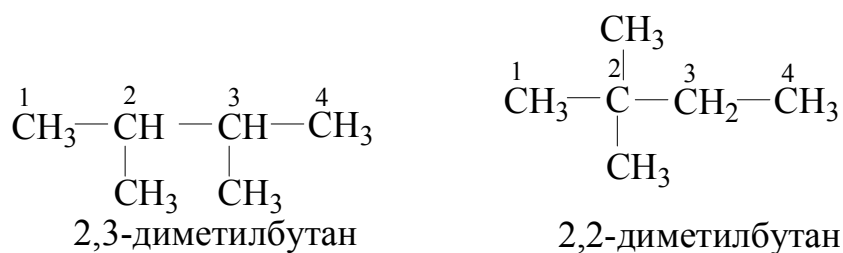
Вирішення: Один ізомер складу C_6H_{14} має карбоновий ланцюг без разгалужень:



Два ізомери – із п'яти атомів Карбону у головному ланцюгу:



Нарешті, ще два ізомери мають головний карбоновий ланцюг, що складається із чотирьох атомів:

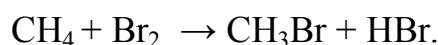


Отже, емпіричній формулі C₆H₁₄ відповідає п'ять ізомерів.

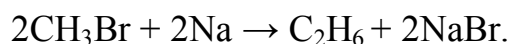
Приклад 2. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких з метану і неорганічних реагентів можна добути бутан.

Вирішення:

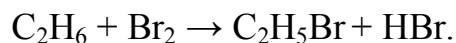
1. Бромованням метану можна добути бромметан (бромистий метил):



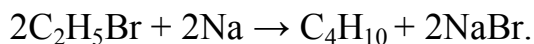
2. Внаслідок нагрівання бромметану із натрієм утворюється етан (реакція Вюрца):



3. Взаємодією етану з бромом можна отримати брометан:



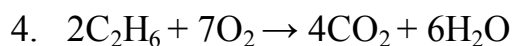
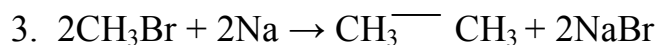
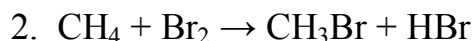
4. Бутан утворюється з брометану за реакцією Вюрца:



Приклад 3. Напишіть рівняння реакцій, які необхідно провести для здійснення таких перетворень:



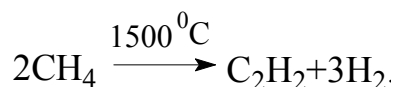
Вирішення: 1. $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + 4\text{Al}(\text{OH})_3$



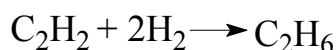
Приклад 4. Як, виходячи з метану, двома різними способами отримати етан? Напишіть рівняння реакцій, які необхідно здійснити.

Вирішення:

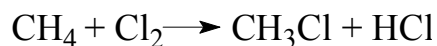
Нагріванням метану в умовах високих температур, отримуємо ацетилен:



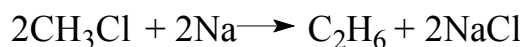
Гідруючи ацетилен, отримуємо етан:



Хлоруючи метан, отримуємо хлорметан:

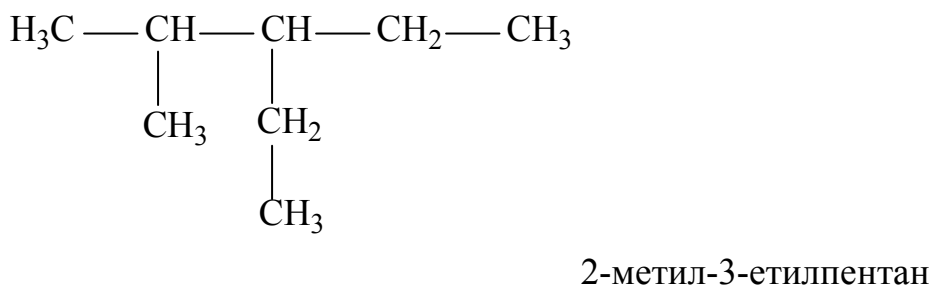
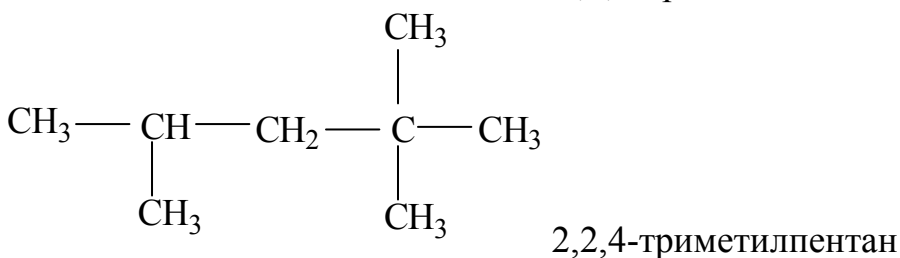
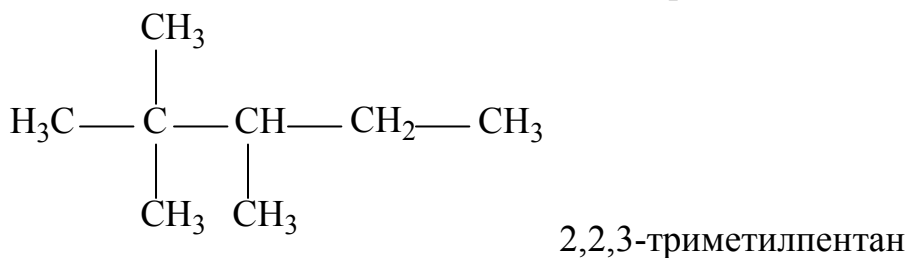
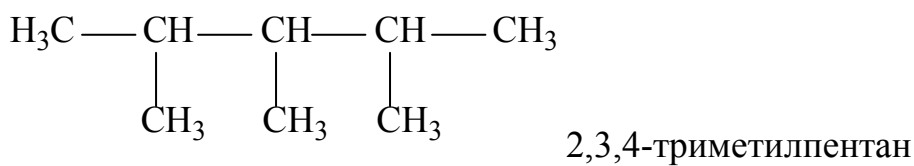


Нагріванням хлорметану з натрієм (синтез Вюрца), отримуємо етан:



Приклад 5. Напишіть структурні формули ізомерних вуглеводнів складу C_8H_{18} , головний ланцюг яких складається із п'яти атомів Карбону, і назвіть їх.

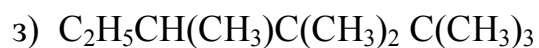
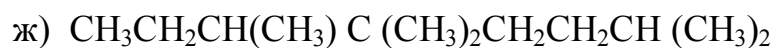
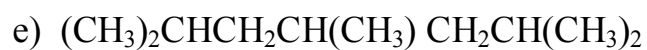
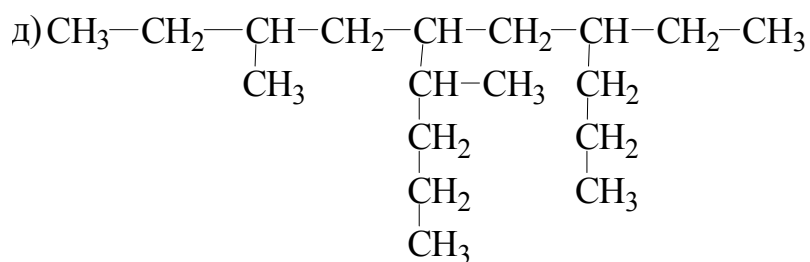
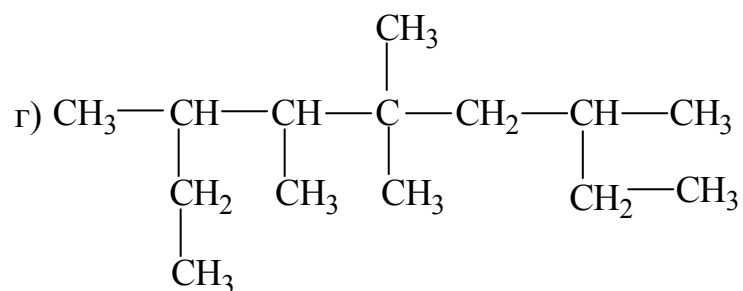
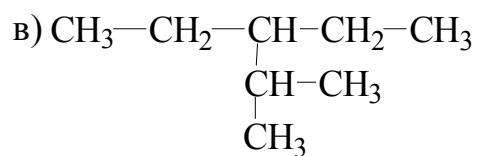
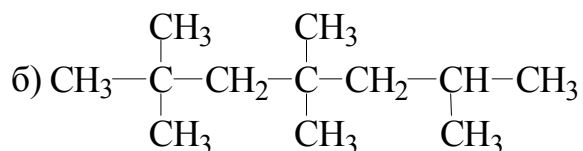
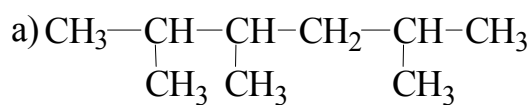
Вирішення:



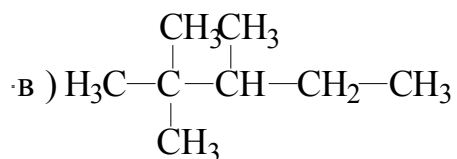
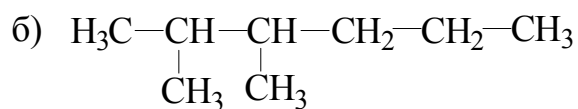
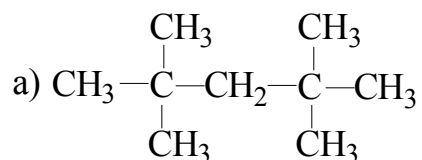
Практичні завдання

1. Із наведених формул выпишіть формули насичених вуглеводнів та назвіть сполуки: C_2H_4 , C_3H_8 , $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$, C_4H_8 , C_6H_6 , C_2H_2 , C_8H_{18} , C_3H_6 , C_9H_{20} .

2. Назвіть за Міжнародною номенклатурою наступні вуглеводні:



3. Назвати насичені вуглеводні за Міжнародною номенклатурою:



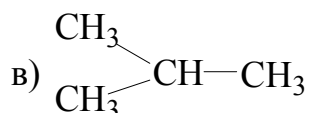
4. Чи правильно дані назви сполукам: а) 2-етилпентан; б) 2,2,4-триметилпентан; в) 2,5,6,6-тетраметил-5-етилоктан? виправте невірні назви.

5. Напишіть структурні формули ізомерних вуглеводнів складу C_6H_{14} . вкажіть ізомери, що містять третинні атоми Карбону. Назвіть вуглеводні.

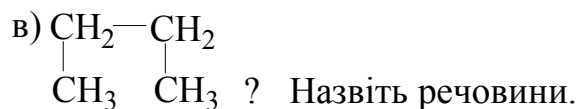
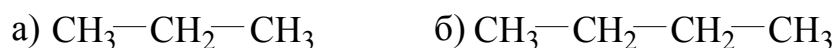
6. Які вуглеводні утворюються при дії металічного натрію на суміш: а) йодистого метилу і йодистого ізобутилу; б) йодистого етилу та йодистого ізопропілу; в) бромистого пропілу і бромистого вторбутилу; г) бромистого пропілу і бромистого ізогексилу; д) бромистого етилу і бромистого ізопентилу.

7. Отримайте реакцією Вюрца наступні вуглеводні: а) 2,6-диметилгептан; б) 2,8-диметилнонан; в) 3,4-диметилгексан; г) 2,5-диметилгексан; д) 3,10-диметилдодекан; е) 2,7-диметилоктан. У яких випадках утворюється суміш вуглеводнів?

8. Формули скількох речовин зображено? Назвіть речовини.



9. Скільки речовин зображено формулами:



10. Які вуглеводні утворюються при нагріванні наступних солей органічних кислот із натрій гідроксидом:



11. Перетворіть хлористий ізопентил у насичений вуглеводень: а) з тією ж будовою карбонового скелету; б) з подвійним числом атомів Карбону.

12. На 2-метилбутан подіяти речовинами: а) хлором; б) сульфатною кислотою; в) нітратною кислотою.

13. Напишіть реакції отримання 2,3-диметилпентану: а) за способом Вюрца; б) гідруванням відповідного олефіну; в) декарбоксилюванням відповідної карбонової кислоти.

14. За допомогою яких реакцій можна здійснити наступні перетворення:
 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$

15. За допомогою яких реакцій можна здійснити наступні перетворення:
 $\text{C} \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$

Відповіді на практичні завдання

1. C_3H_8 – пропан; $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ – декан; C_8H_{18} – октан; C_9H_{20} – нонан.

2. а) 2,3,5-триметилгексан;

б) 2,2,4,4,6-пентаметилгептан;

в) 2-метил-3-етилпентан;

г) 3,4,5,5,7-пентаметилнонан;

д) 3-метил-5-втор-пентил-7-етилдекан;

е) 2,4,6-триметилгептан;

- ж) 2,5,5,6-тетраметилоктан;
 з) 2,2,3,3,4-пентаметилгексан.

а) 2,2,4,4-тетраметилпентан

3. б) 2,3-диметилгексан

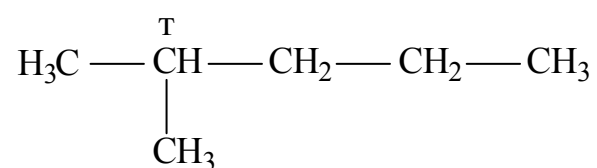
в) 2,2,3-триметилпентан

а) Невірно, вірна назва: 3-метилгексан;

4. б) Назва вірна;

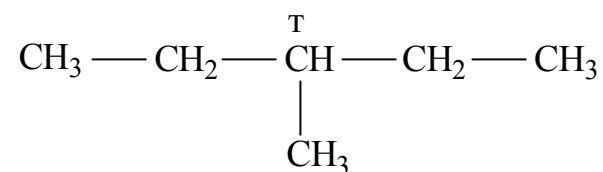
в) Назва вірна.

5. а)



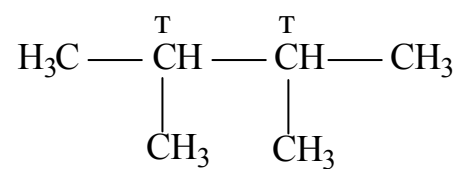
2-метилпентан;

б)



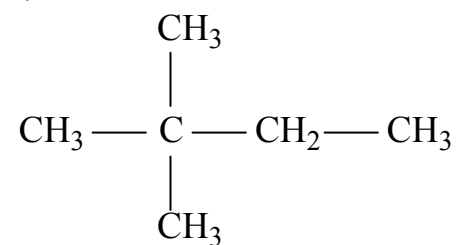
3-метилпентан;

в)



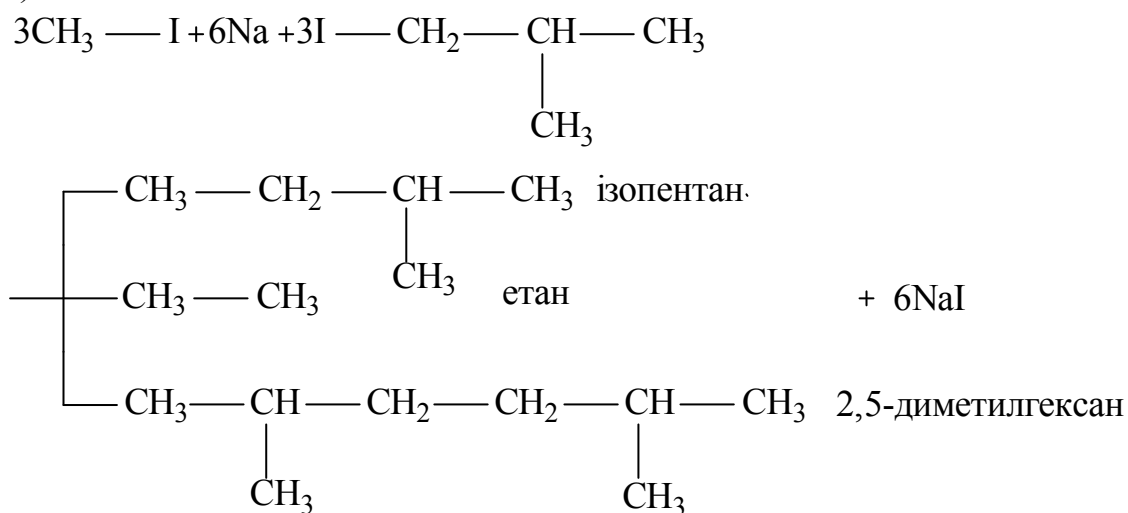
2,3-диметилбутан;

г)

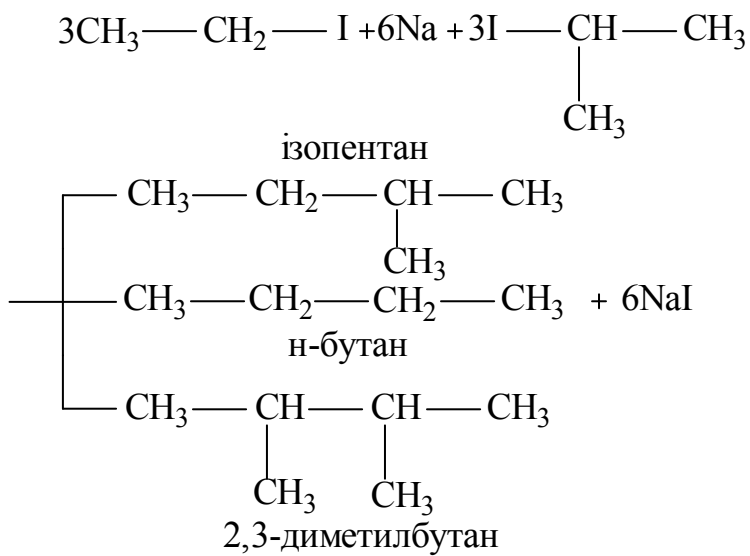


2,2-диметилбутан

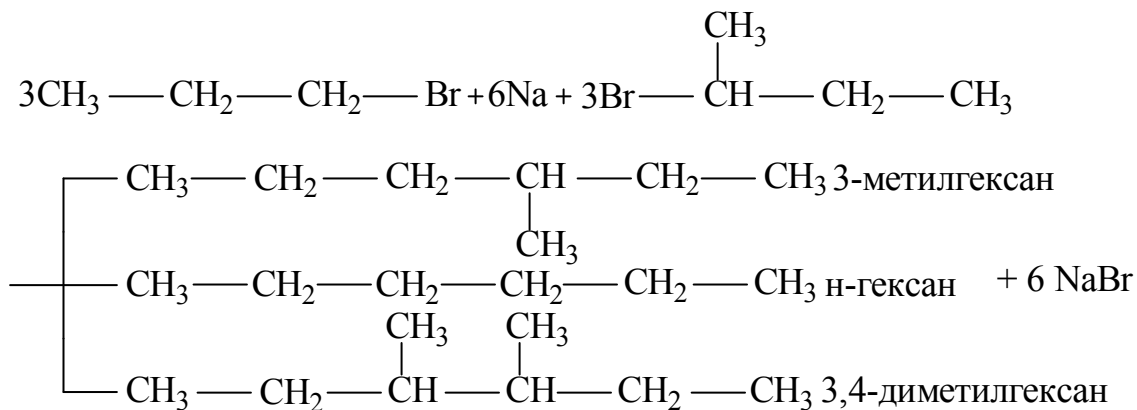
6. а)

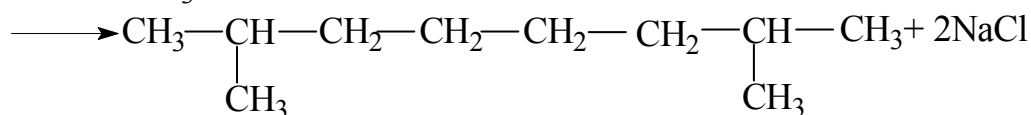
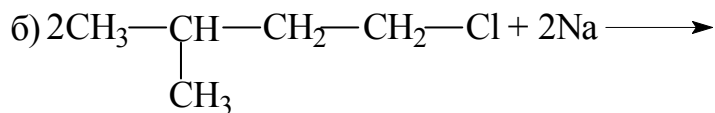
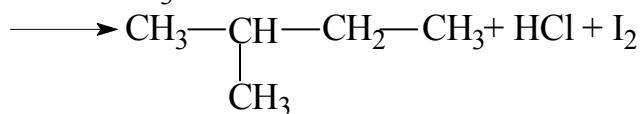
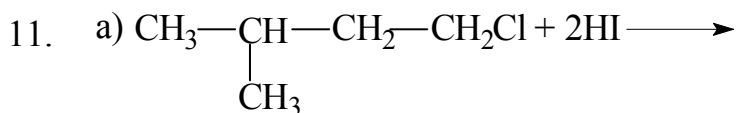


б)

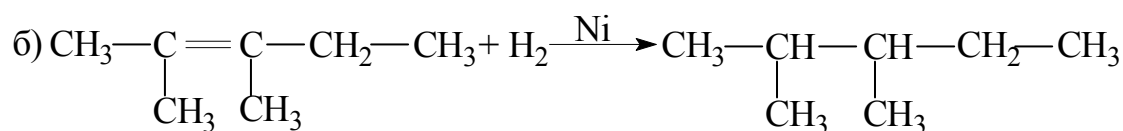
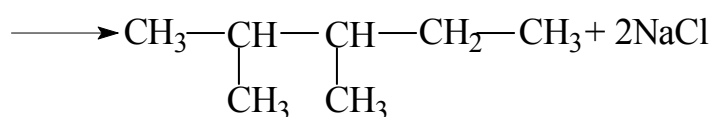
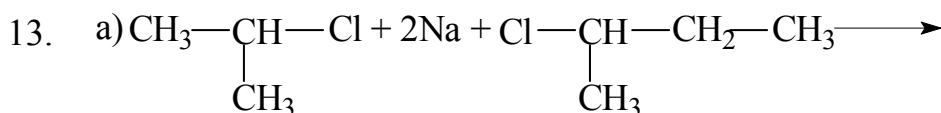
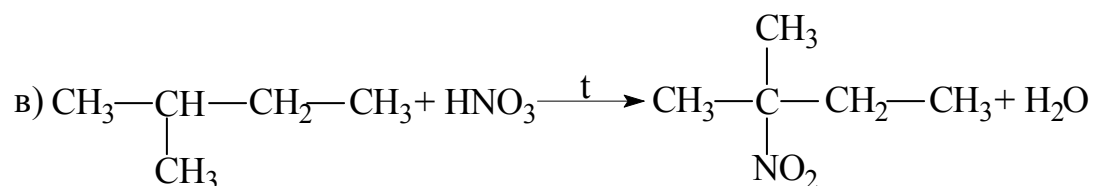
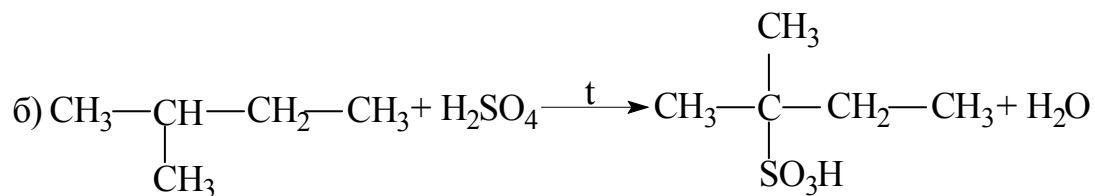
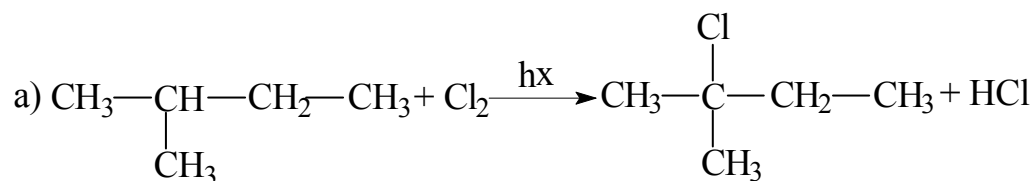


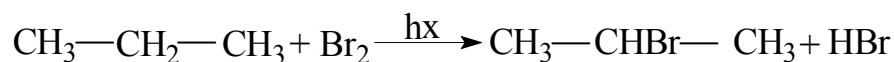
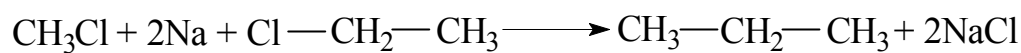
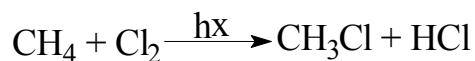
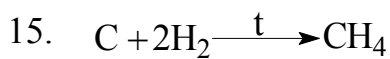
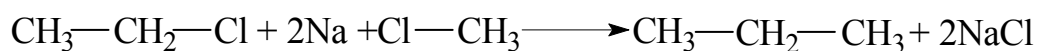
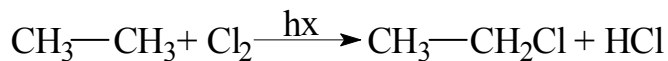
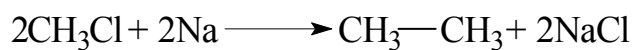
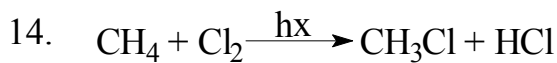
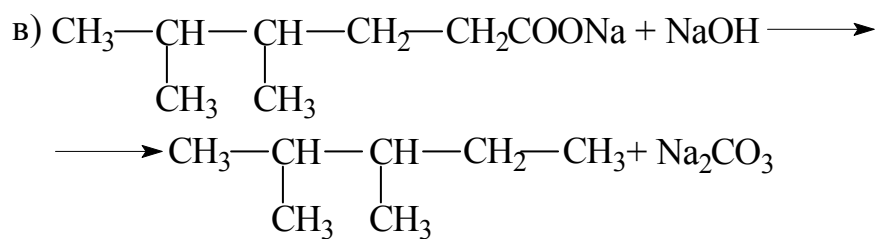
в)





12.





РОЗДІЛ 2. НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ З ПОДВІЙНИМ ЗВ'ЯЗКОМ.

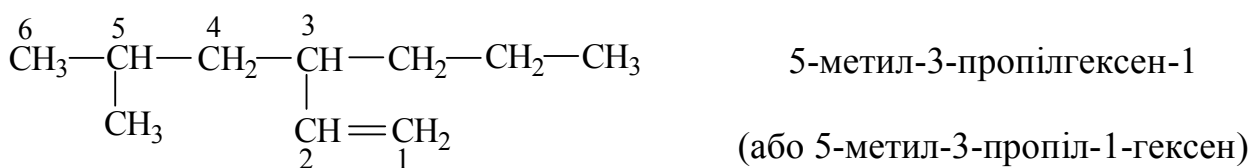
АЛКЕНИ

Теоретичні основи

Ненасичені ациклічні вуглеводні з одним подвійним зв'язком в молекулі відповідають формулі C_nH_{2n} . Найпростішим представником (або родоначальником) цього гомологічного ряду є сполука складу C_2H_4 , яка за раціональною та тривіальною номенклатурами називається етиленом. Тому і весь гомологічний ряд часто називають рядом етилену, а його гомологи – етиленовими вуглеводнями. У XVIII ст. був відомий продукт взаємодії етилену з хлором – масляниста рідина (дихлоретан). Виходячи з цього нідерландські хіміки назвали цей вуглеводень “*gas olefiant*” або “*маслородний газ*”, звідси і весь клас сполук отримав назву “*олефіни*”.

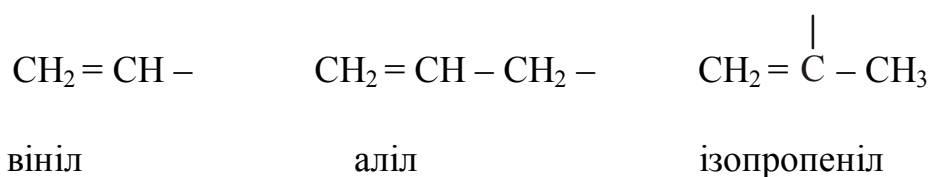
Номенклатура

За номенклатурою IUPAC назви ненасичених вуглеводнів з одним подвійним зв'язком утворюють, замінюючи закінчення *-ан* у відповідному алкані на *-ен*. За головний вибирають найдовший карбоновий ланцюг, що містить подвійний зв'язок, і нумерують його таким чином, щоб подвійний зв'язок отримав найменший порядковий номер:



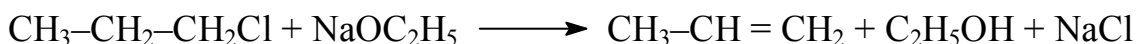
Для вуглеводню $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ зберігається несистематична назва – етилен.

Одновалентні радикали, утворені від алкенів, мають закінчення *-еніл*. Для деяких найпростіших радикалів зберігаються несистематичні назви:



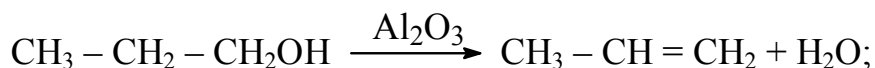
Способи утворення

1. Дією на галогенопохідні сполуки алкоголяту натрію чи спиртового розчину їдкою натру (або інших таких же сильних основ) відщеплюється галогеноводень і утворюється подвійний зв'язок:

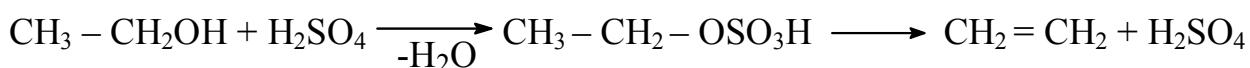


2. Відщепленням води від спиртів та інших оксисполук:

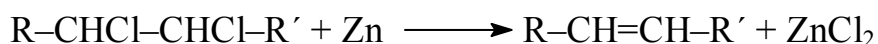
а) при пропусканні їх парів над нагрітим приблизно до 673К оксидом алюмінію:



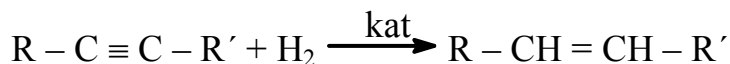
б) нагріванням спиртів з сульфатною кислотою або нелеткими карбоновими кислотами. При цьому реакція йде через утворення і наступний розклад естеру:



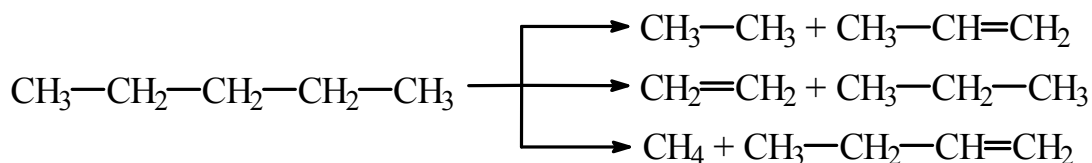
3. Відщеплення металом (Zn, Mg) двох атомів галогену від 1,2-дигалогенопохідних:



4. Гідруванням сполук з потрійним зв'язком над не дуже активним каталізатором (залізо, частково “отруєне” Pd або Pt):

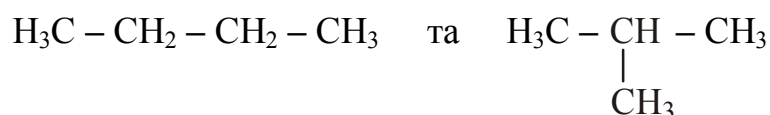


5. Крекінг алканів. Це головний промисловий спосіб утворення олефінів із вуглеводнів нафти:

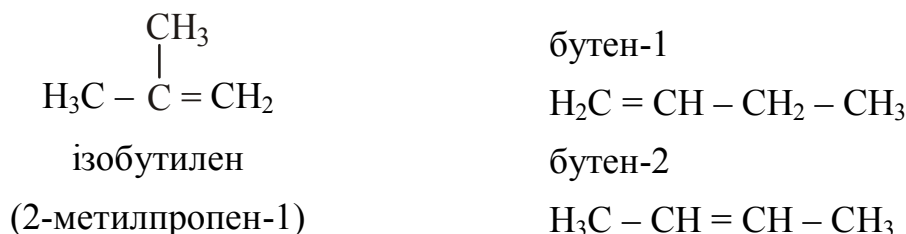


Ізомерія

Крім ізомерії карбонового скелету, у ряду алкенів з'являється ще й ізомерія положення подвійного зв'язку. В загальному вигляді такого типу ізомерія – ізомерія положення замісника (функції) – спостерігається в тих випадках, коли в молекулі є які-небудь функціональні групи. Для алкану C_4H_{10} можливі два структурних ізомери:



для алкену C_4H_8 (бутену) три:

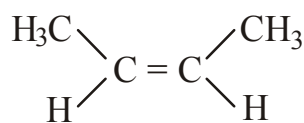


Бутен-1 та бутен-2 є ізомерами положення функції (в даному випадку її роль виконує подвійний зв'язок).

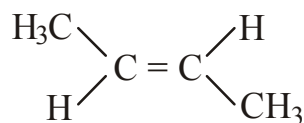
Ще один вид ізомерії, який з'явився у сполук, що містять подвійний зв'язок, будемо розглядати пізніше.

Будова подвійного зв'язку

Електронна будова π -зв'язку була розглянута раніше. Додатково слід вказати на те, що енергія розриву подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$ дорівнює 146 ккал/моль. Так як енергія σ -зв'язку дорівнює 81 ккал/моль, то відповідно, енергія розриву π -зв'язку дорівнює лише $146-81=65$ ккал/моль. π -електрони значно легше σ -електронів підлягають впливу, наприклад, поляризуючих розчинників або дії будь-яких атакуючих реагентів. Це пояснюється різницею у симетрії розподілу електронної хмари σ - та π -зв'язків. Максимальне перекривання р-орбіталей та, відповідно, мінімальна вільна енергія молекули реалізується лише при плоскій будові вінільного фрагменту і при довжині зв'язку $\text{C}=\text{C}$, що дорівнює 1,34 Å, тобто значно меншій, ніж відстань між атомами Карбону, з'єднаними простим зв'язком (1,54 Å). З обертанням "половинок" молекули однієї відносно другої по осі подвійного зв'язку ступінь перекривання орбіталей знижується, що пов'язано з втратою енергії. Наслідком цього є відсутність вільного обертання по осі подвійного зв'язку. Наприклад, для симетричного ізомера бутілену (бутену-2) відомі два ізомери, які розрізняються за деякими властивостями:



цис-бутен-2



транс-бутен-2

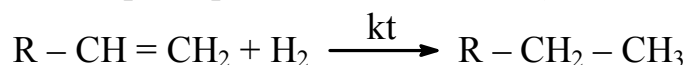
Цей вид ізомерії доволі поширений в органічних сполуках і отримав назву **цис-транс-ізомерія** (від лат. “cis” – по одну сторону і “trans” – по обидві сторони) або геометрична ізомерія. Цис-ізомер, той, у якого обидва однотипних замісника знаходяться по одну сторону площини, подумки накладеної на подвійний зв’язок, тоді як у транс-ізомера вони розміщені по різні сторони. Як правило, транс-ізомери хімічно більш стійкі, ніж цис-ізомери, бо замісники в перших просторово більш віддалені і менше впливають один на одного.

Хімічні властивості

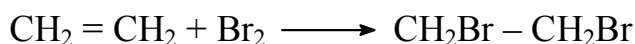
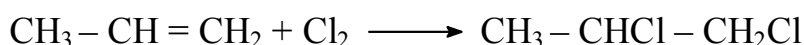
Всі сполуки, які містять подвійний, а також потрійний зв’язки, об’єднуються під загальною назвою ненасичених сполук. Для таких сполук характерні реакції приєднання, реакції заміщення є порівняно рідким винятком.

Реакції приєднання

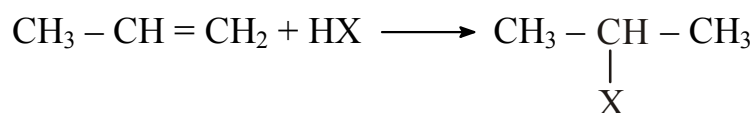
1. Приєднання водню. Газоподібний водень в присутності активних каталізаторів (дрібно подрібнених Ni, Pd, Pt) приєднується до олефінів і взагалі за кратним C=C-зв’язком, перетворюючи їх на алкани (**Сабатьє**):



2. Приєднання галогенів. Приєднанням галогенів утворюються дигалогенопохідні сполуки, які містять галогени біля сусідніх атомів Карбону:



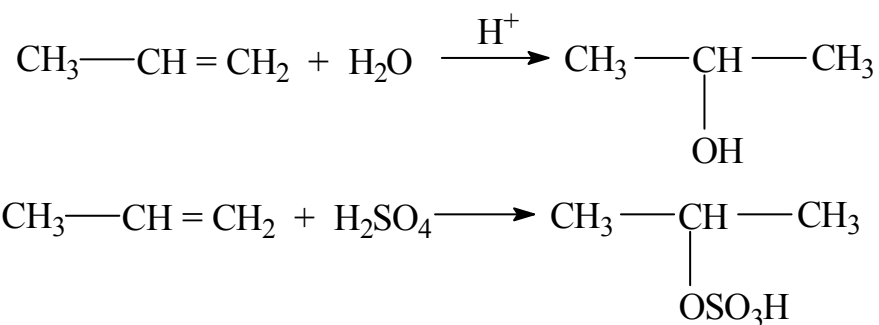
3. Приєднання галогеноводнів. Легко приєднуються до подвійного зв’язку також і галогеноводні, при цьому найбільш легко приєднується гідроген йодид, а найбільш важко – гідроген хлорид. При цьому приєднання йде за правилом Марковникова. **Правило Марковникова** встановлює орієнтацію приєднання галогеноводню та інших полярних молекул до несиметрично побудованих олефінів, наприклад, пропілену. Згідно з цим правилом Гідроген приєднується до Карбону, який несе найбільшу кількість атомів Гідрогену; галоген – до другого атома Карбону, з’єданого із першим подвійним зв’язком:



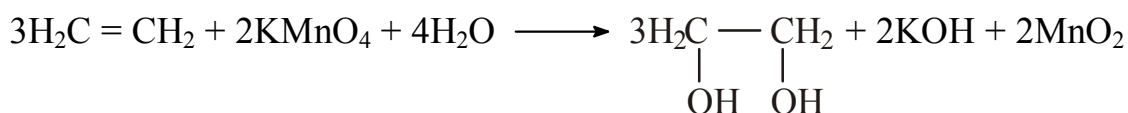
В присутності пероксидів бромистий водень приєднується не за правилом Марковникова (*ефект Харраша*):



4. Приєднання води та сульфатної кислоти. Вода (у кислому середовищі) і кислоти приєднуються до олефінів за правилом Марковникова:



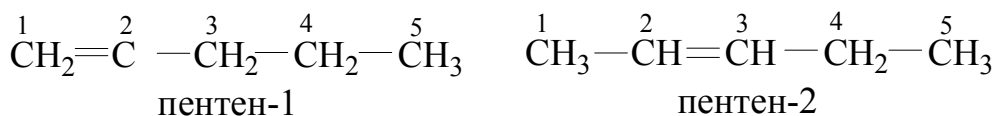
5. Окиснення калій перманганатом в нейтральному або слабко лужному середовищі призводить до утворення гліколів (*реакція Вагнера*):



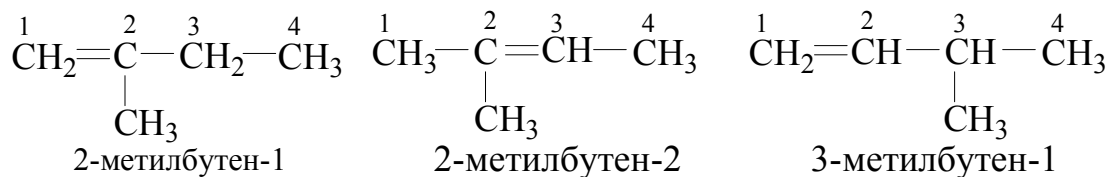
Приклади вирішення завдань

Приклад 1. Скільки ізомерних алкенів можуть відповідати емпіричній формулі C_5H_{10} ? Напишіть структурні формули цих ізомерів і назвіть їх.

Вирішення: Два ізомерні алкени, що відповідають формулі C_5H_{10} , можуть мати по п'ять атомів Карбону у головному ланцюгу:

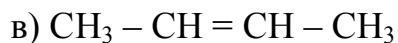
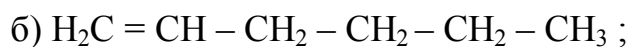


Існують також три ізомери з чотирма атомами Карбону у головному ланцюзі:



Таким чином, формулі C_5H_{10} відповідають п'ять ізомерних алкенів.

Приклад 2. З числа речовин, формули яких наведені нижче, випишіть формули ізомерів гексену:



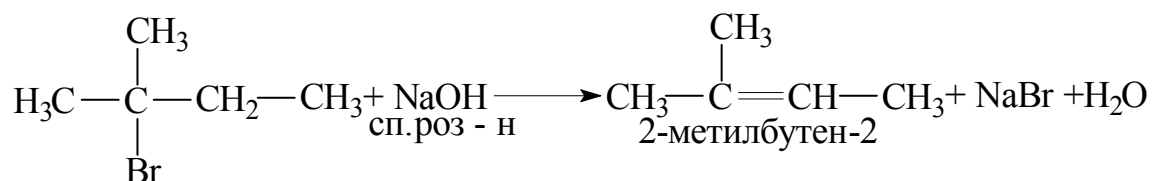
Вирішення: Ізомерами гексену є речовини а) і б). Вони мають однаковий склад, що відповідає формулі C_6H_{12} , але різну будову, тому є ізомерними.

Приклад 3. Знайдіть і виправте неправильні назви: а) 2-метилбутен-3; б) 2-етилпентен-1; в) 2-етилпентен-4; г) 3,3-диметилгексен-1.

Вирішення: а) вірна назва – 3-метилбутен-1 (у сполуці був невірно пронумерований головний ланцюг: нумерацію ланцюга у алкенах визначає подвійний зв'язок); б) назва вірна; в) вірна назва – 4-метилгексен-1; г) назва вірна.

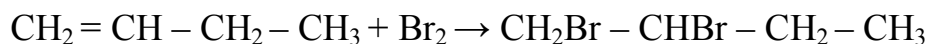
Приклад 4. Який вуглеводень утвориться при дії спиртового розчину луку на 2-бром-2-метилбутан?

Вирішення:



Приклад 5. Якими реакціями можна розрізнити між собою бутан і бутен-1?

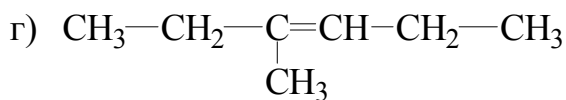
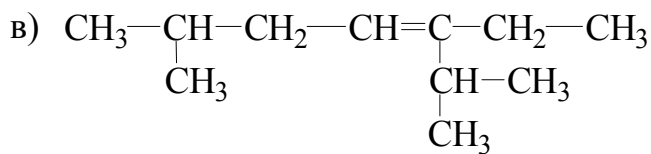
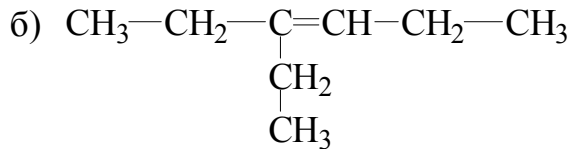
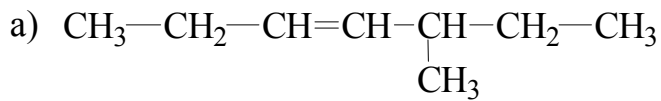
Вирішення: На відміну від бутану, бутен-1 знебарвлює розчин бромної води внаслідок протікання реакції приєднання:



Бутан є насиченим вуглеводнем, тому при дії на нього бромної води буде протікати реакція заміщення внаслідок якої буде виділятися газ гідроген бромід, наявність якого можна довести дією водного розчину амоніаку.

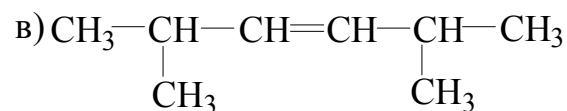
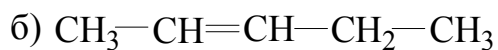
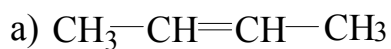
Практичні завдання

1. Назвіть наступні вуглеводні за Міжнародною номенклатурою:



2. Напишіть структурні формули: а) 2-метилбутену-1; б) 2-метилпропену; в) 2,3-диметилгексену-3; г) 2,5,5-триметилгексену-2; д) 2,2,6-триметил-4-етилгептену-3.

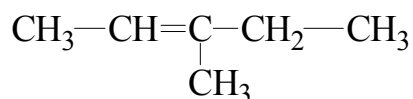
3. Написати проєкційні формули геометричних цис-транс-ізомерів наступних вуглеводнів:



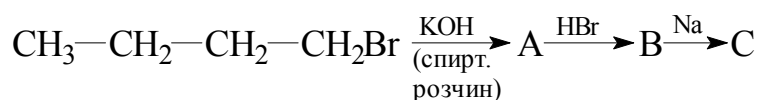
4. Отримайте відповідний етиленовий вуглеводень зі спирту наступної будови:



5. Отримайте етиленові вуглеводні з наступних галогенопохідних:
 а) бромистого *втор*-бутилу, б) бромистого ізопентилу, в) бромистого *трет*-пентилу, г) 2-бром-3-метилгексану, д) 3-бром-2,3-диметилпентану.
6. Вкажіть формулу галагенопохідного, із якого можна отримати 3-метил-2-пентен. Складіть рівняння реакції, зазначте умови.
7. Напишіть формулу будови дигалогенопохідного, із якого при взаємодії з цинком можна отримати наступний алкен:



8. Напишіть формули будови проміжних і кінцевого продуктів за наступною схемою:



9. Назвіть радикали:

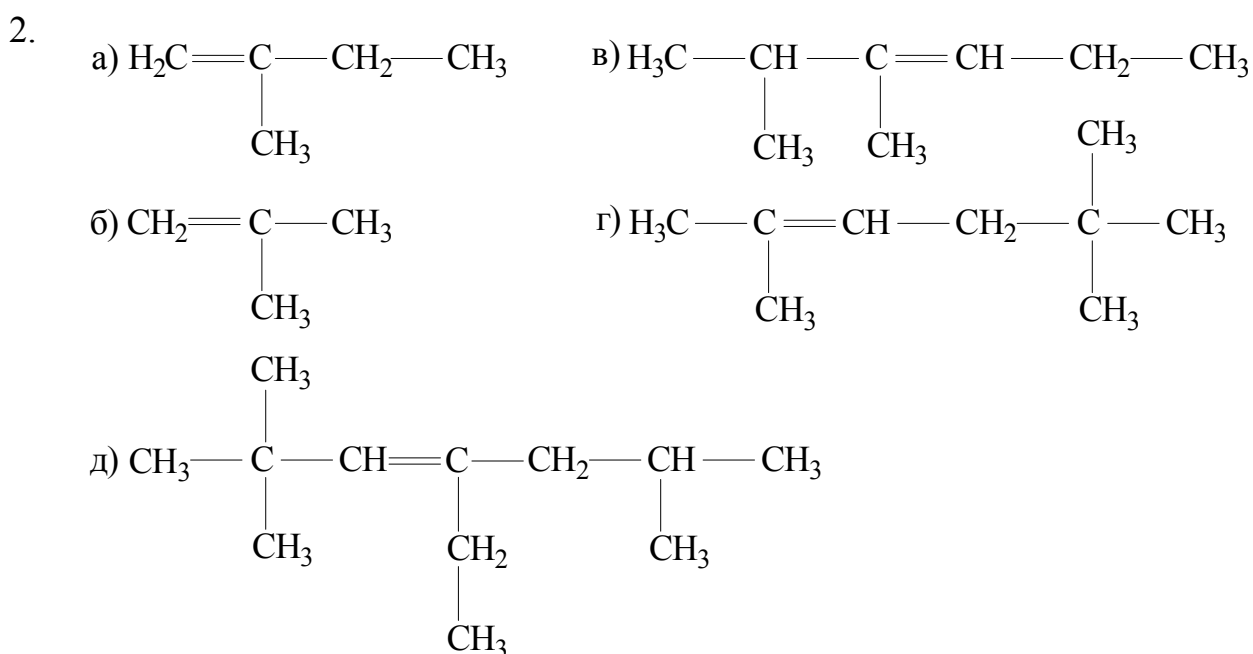
- а) $\text{CH}_2 = \text{CH} -$
 б) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$
 в) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

10. Чи вірно названі за Міжнародною номенклатурою наступні вуглеводні: а) гексену-5; б) 2-етил-бутену-2; в) 2,3-диетилбутену-2; г) 2,6-диметилоктену-4? виправити невірні назви.
11. Напишіть схему дегідратації бутилового спирту в присутності сульфатної кислоти.
12. Вкажіть назву алкєну, що має наступний карбоновий скелет:
- $$\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$$
13. Які вуглеводні утворяться при дії металічного цинку на наступні дигалогенопохідні вуглеводнів: а) 2,3-дибромпентан; б) 2,3-дихлор-2-метилпентан? Складіть відповідні рівняння реакцій.

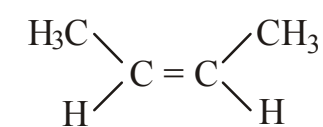
14. На 2-метилбутен-1 подійте: а) водою; б) гідроген хлоридом; в) бромом. Напишіть відповідні рівняння реакцій та назвіть утворені сполуки.
15. На пропен подійте: а) воднем; б) водним розчином калій перманганату (реакція Вагнера); в) сульфатною кислотою. Напишіть відповідні рівняння реакцій та назвіть утворені сполуки.

Відповіді на практичні завдання

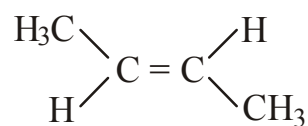
1. а) 5-метилгептен-3;
 б) 3-етилгексен-3;
 в) 3-ізопропіл-6-метилгептен-3;
 г) 3-метилгексен-3;
 д) 2,7-диметилоктен-3;
 е) 3,4-диметилоктен-4;



3. а)

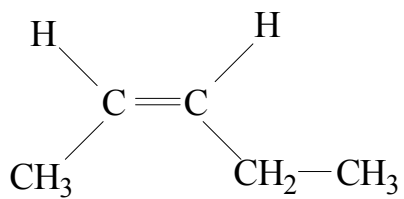


цис-бутен-2

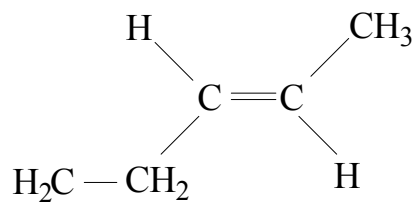


транс-бутен-2

б)

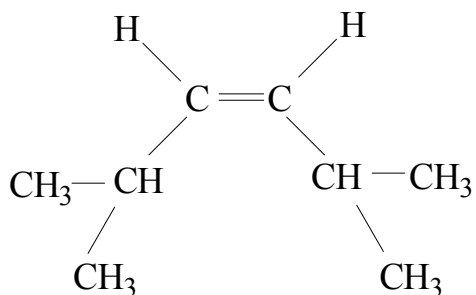


цис-пентен-3

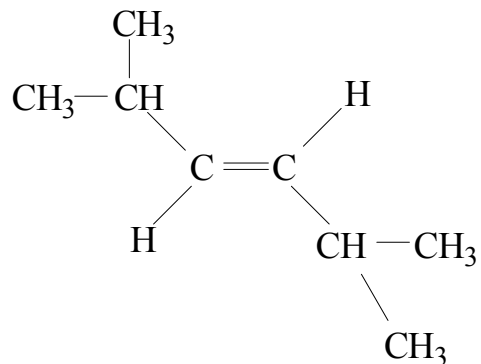


транс-пентен-3

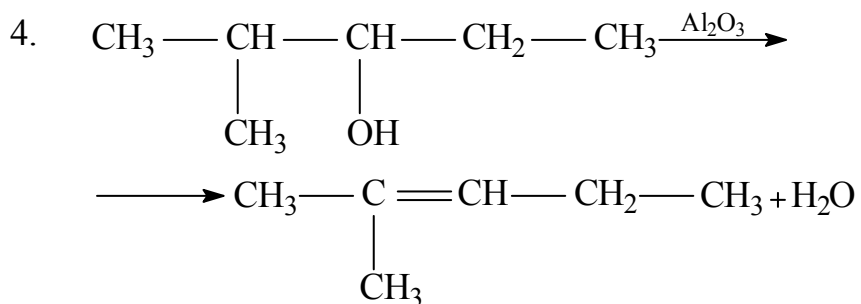
в)



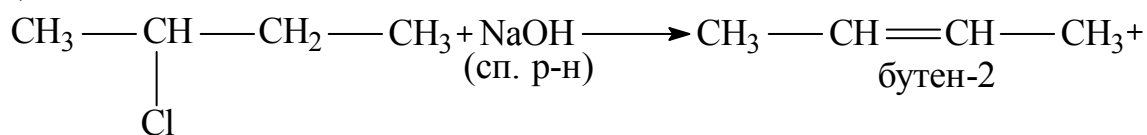
цис-2,5-диметилгексен-3



транс-2,5-диметилгексен-3



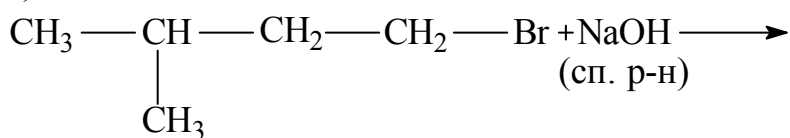
5. а)

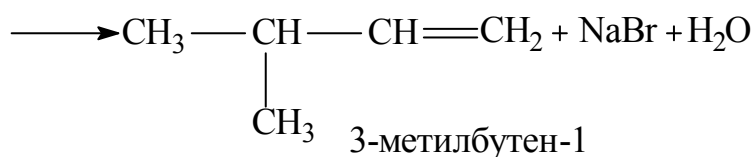


бутен-2

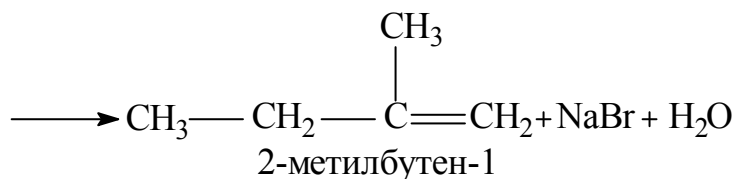
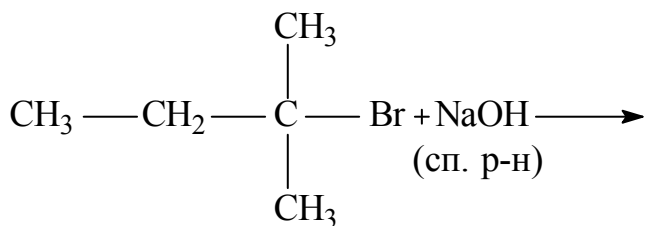
+ NaCl + H₂O

б)

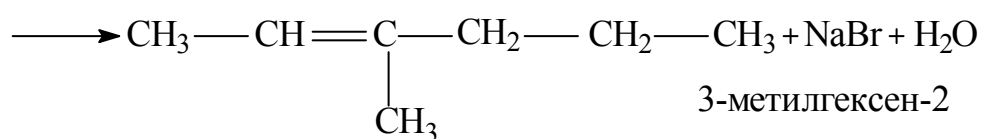
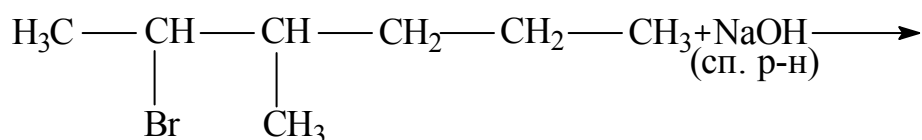




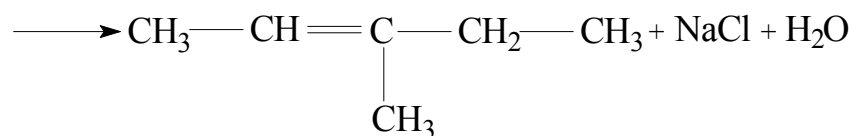
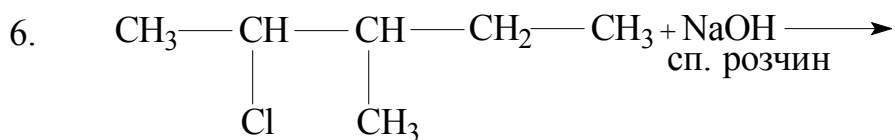
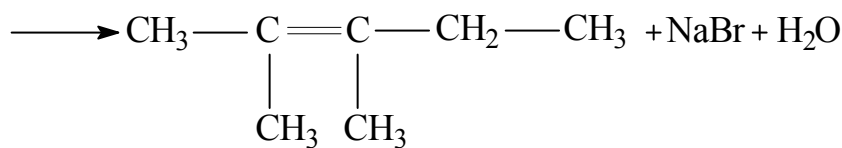
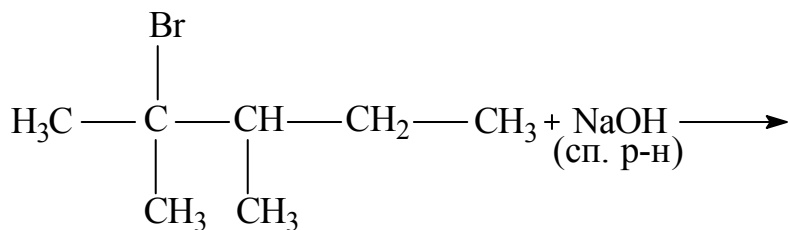
в)

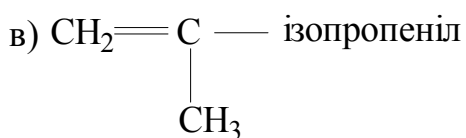
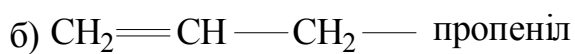
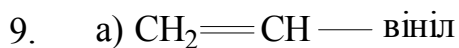
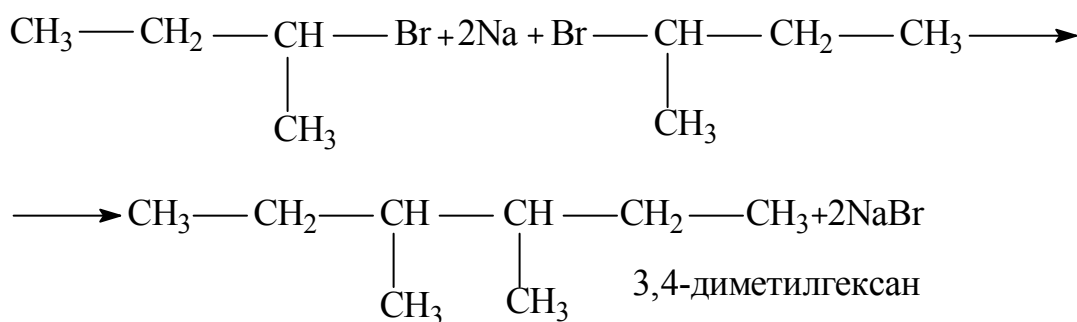
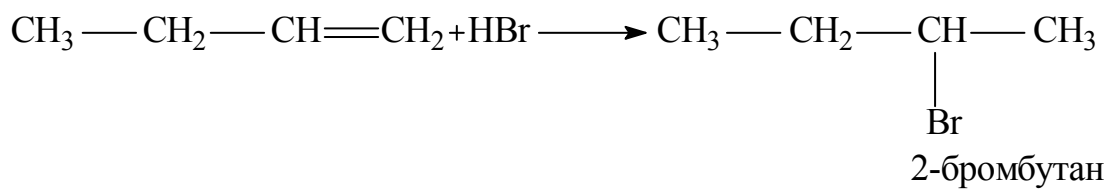
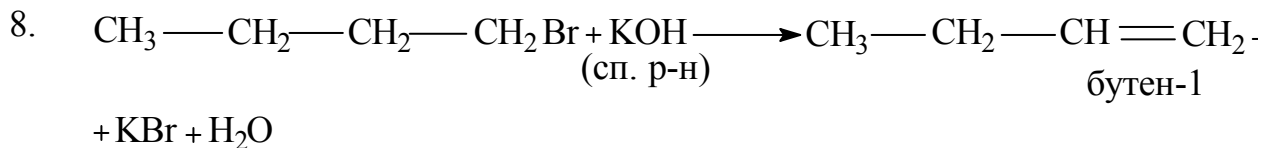
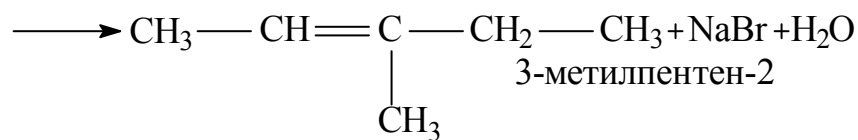
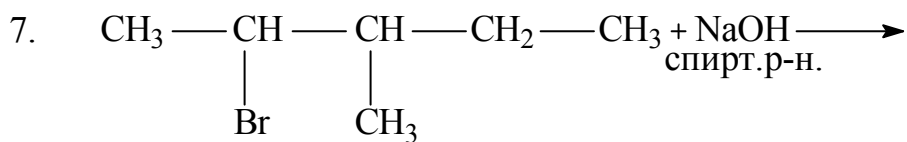


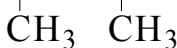
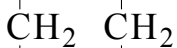
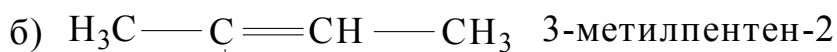
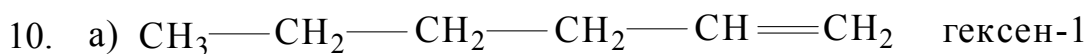
г)



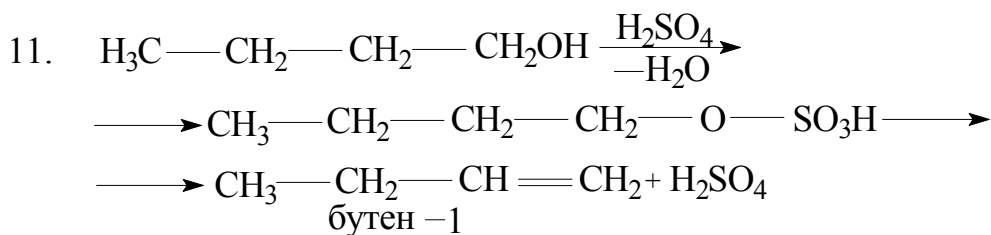
д)



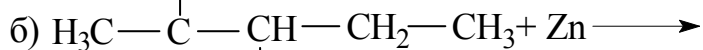
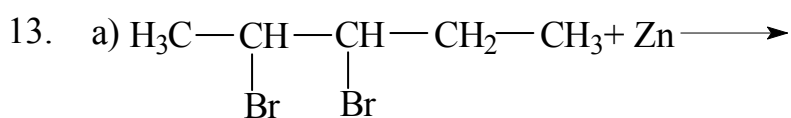




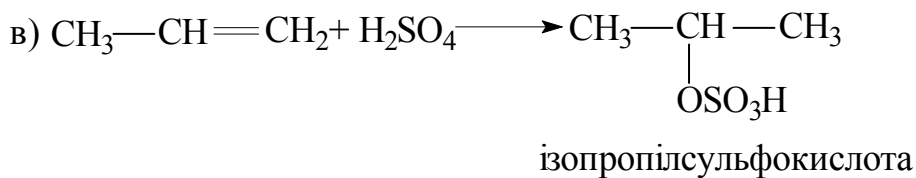
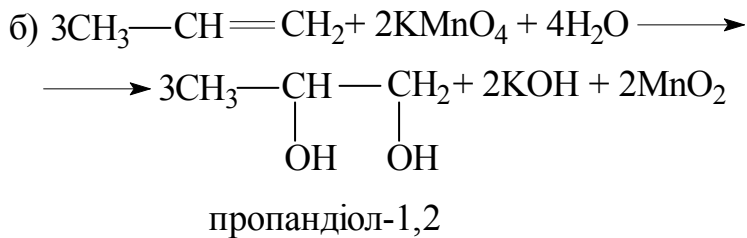
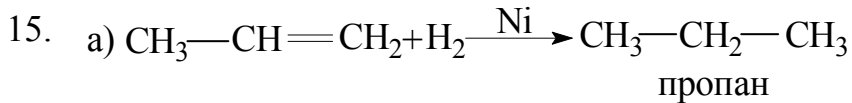
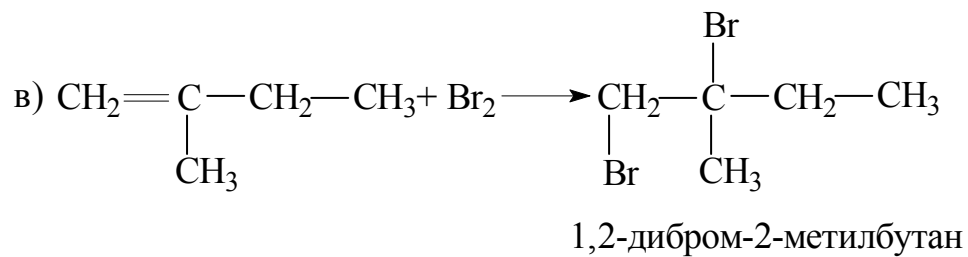
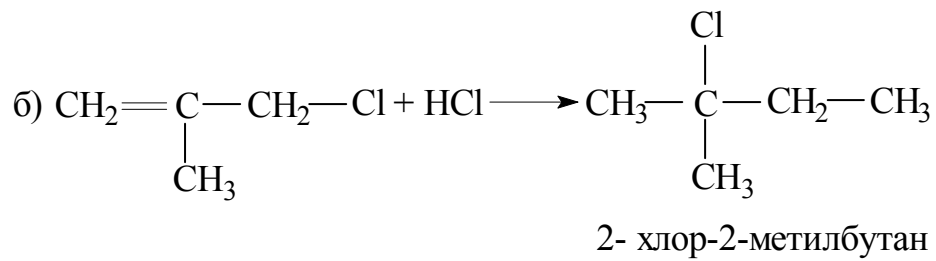
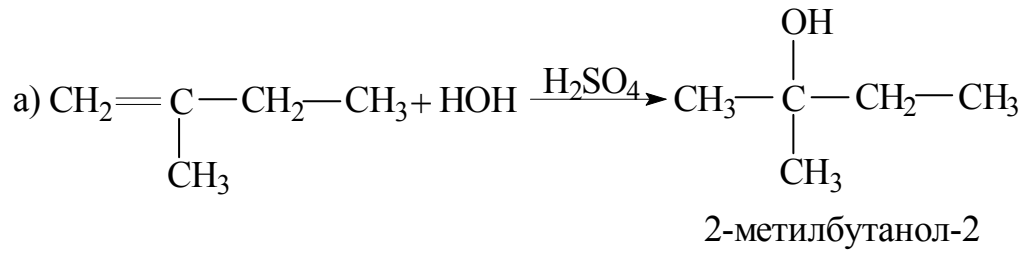
2,6-диметилоктен-3



12. 6,6-диметилгексен-3



14.



РОЗДІЛ 3. АЛКАДІЄНИ

Теоретичні основи

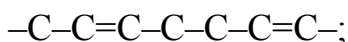
Існують ненасичені вуглеводні і багато інших органічних сполук, які містять у молекулі два і більше подвійних зв'язків.

Сполуки такого типу поділяються за кількістю подвійних зв'язків і за їх взаємним розташуванням у молекулі. За кількістю подвійних зв'язків розрізняють ненасичені вуглеводні з двома подвійними зв'язками (алкадієни) і більшою кількістю подвійних зв'язків (алкаполієни або полієни).

За взаємним розташуванням зв'язків у молекулі розрізняють:

а) сполуки, у яких два подвійних зв'язки знаходяться біля одного атома Карбону – *кумуляовані зв'язки* $C=C=C$;

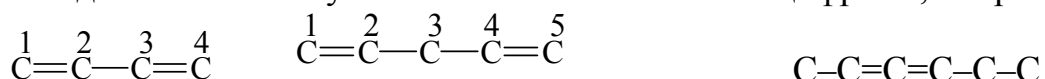
б) сполуки з подвійними зв'язками, які відділені в молекулі двома або більшою кількістю простих зв'язків – *ізолювані зв'язки*



в) сполуки з подвійними зв'язками, які чергуються з простими зв'язками, – *супряжені або кон'юговані зв'язки* $-C=C-C=C-C=C-C-$.

Номенклатура та ізомерія

Вуглеводні, які містять декілька подвійних зв'язків, мають назви: алкадієни, алкатрієни, алкатетраєни і т.д. Частки *ди-*, *три-*, *тетра-* і т. ін. вказують число подвійних зв'язків. Положення кожного із них вказують меншим номером з двох атомів Карбону, пов'язаних подвійним зв'язком. Ланцюг нумерують так, щоб подвійні зв'язки були позначені найменшими цифрами, наприклад:



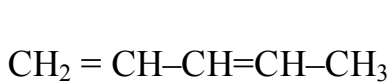
бутадієн-1,3 пентадієн-1,4 гексадієн-2,3 (але не гексадієн-3,4)

Ізомерія алкадієнів і полієнів залежить від будови вуглеводневого ланцюга та від розташування подвійних зв'язків.

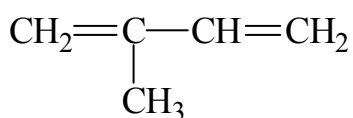
У алкадієнів виявляється особливий вид ізомерії, який називається *цис-транс-ізомерією*.

Сполуки з супряженими (або кон'югованими) зв'язками дуже поширені в природі і мають важливе значення в процесах життєдіяльності рослин і тварин.

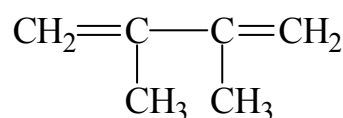
Найпростішим вуглеводнем із супряженими подвійними зв'язками є бутадієн-1,3 який можна назвати дивінілом, $CH_2=CH-CH=CH_2$. Його гомологи:



пентадієн-1,3
(пиперилєн)



2-метилбутадієн-1,3
(ізопрєн)



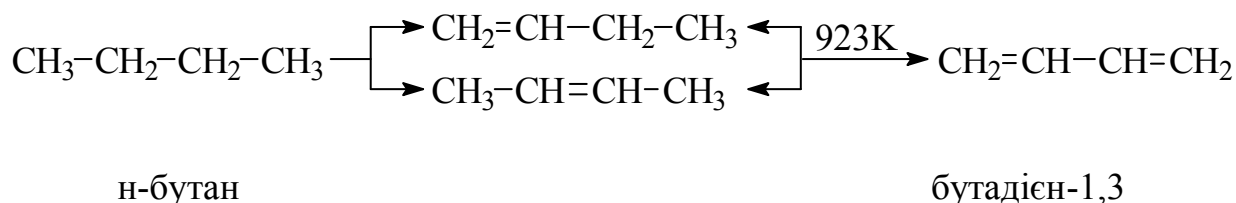
2,3-диметилбутадієн-1,3

Отримання дієнових вуглеводнів

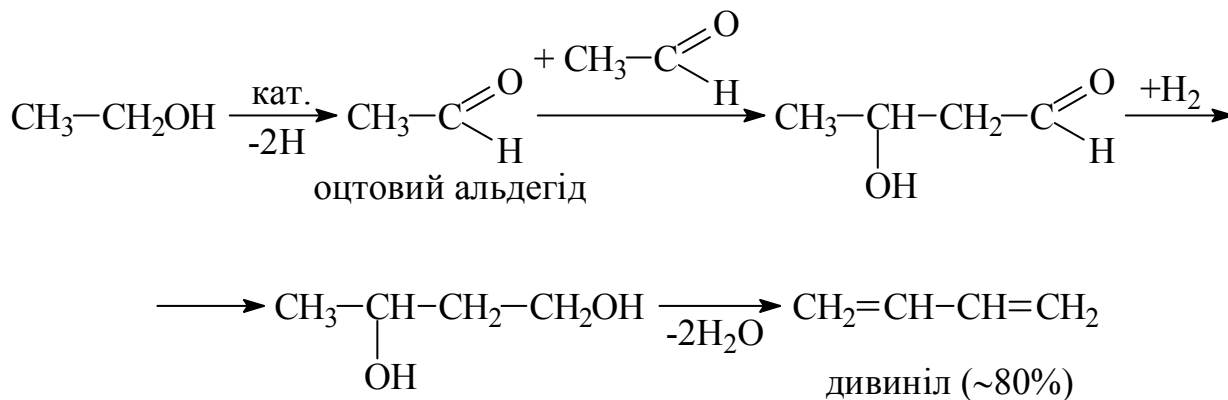
Розглянемо деякі способи отримання найбільш важливих представників дієнових вуглеводнів – похідних алкадієнів-1,3.

1. Отримання із продуктів піролізу нафти. Дивініл і ізопрєн можуть бути вилучені із продуктів піролізу нафти.

2. Дегідрування. Основний промисловий спосіб синтезу бутадієну-1,3 (дивінілу) полягає в дегідруванні н-бутану або н-бутилену над хромоалюмінієвим (хром (III) оксид на алюміній оксиді) каталізатором:

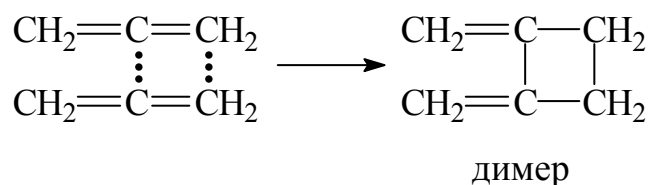


3. Синтез Лебєдєва. Вперше в СРСР дивініл був отриманий методом каталітичного перетворення етилового спирту за С.В. Лебєдєвим (1931). Цей метод потім було покладено в основу промислового синтезу дивінілу. Процес протікає із застосуванням дегідратуюче-дегідруючих каталізаторів (MnO-ZnO) при 723K:

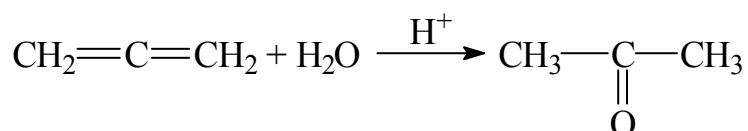


Хімічні властивості

Алени помітно не відрізняються за реакціями від олефінів, за винятком полімеризації при нагріванні до 423К. При цьому ален утворює димери, тримери і тетрамери з чотиричленним циклом (С.В. Лебедев):



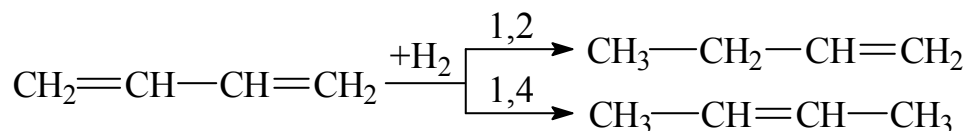
При гідратації в кислому середовищі ален дає ацетон:



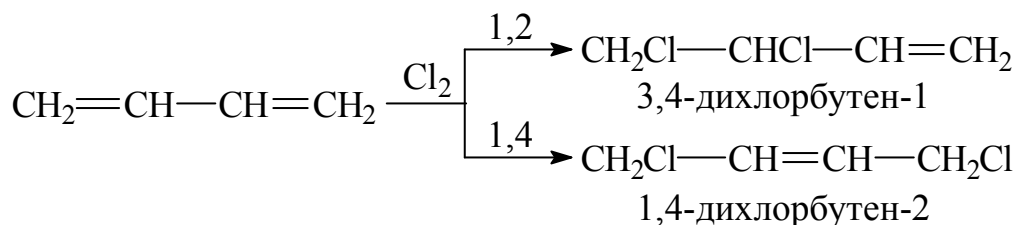
В присутності основних каталізаторів багато аленів в результаті перегрупування перетворюються на алкіни:



1. Гідрування. Каталітично збуджений водень приєднується в 1,2 і 1,4-положення:



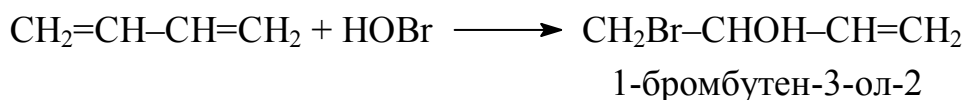
2. Галогенування. Галогени також здатні приєднуватися до супряжених систем в 1,2 і 1,4-положення, причому кількість 1,4-продукту залежить від будови дієнового вуглеводню, природи галогену і умов реакції. Вихід 1,4-продукту зростає при підвищенні температури (до визначеної межі) і при переході від хлору до йоду:



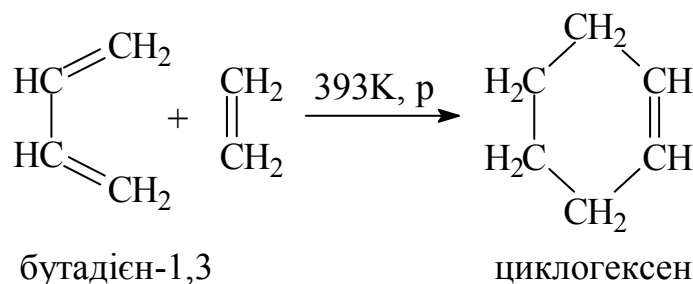
3. Взаємодія з гідроген хлоридом. Гідроген хлорид на 4/5 приєднується в 1,4-положення і лише на 1/5 в положення 1,2:



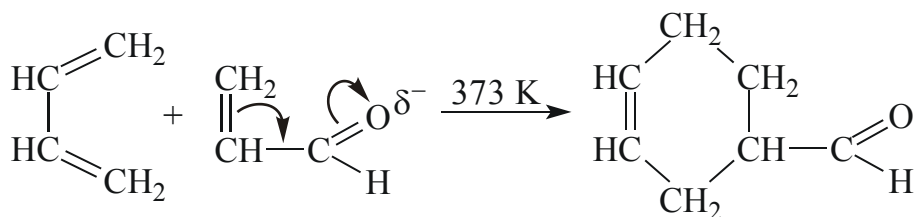
4. Взаємодія з гіпогалогенідними кислотами. Гіпогалогенідні кислоти приєднуються до дієнів переважно в 1,2-положення:



5. Реакція Дільса-Альдера (дієновий синтез). Однією з найбільш важливих реакцій, що застосовуються для отримання багатьох циклічних органічних сполук, є дієновий синтез. Зміст цих реакцій полягає у 1,4-приєднанні алкену до дієну з супряженими подвійними зв'язками. Такі реакції відомі як синтез Дільса-Альдера (1929). Найпростішим прикладом дієнового синтезу є реакція приєднання етилену до бутадієну-1,3:



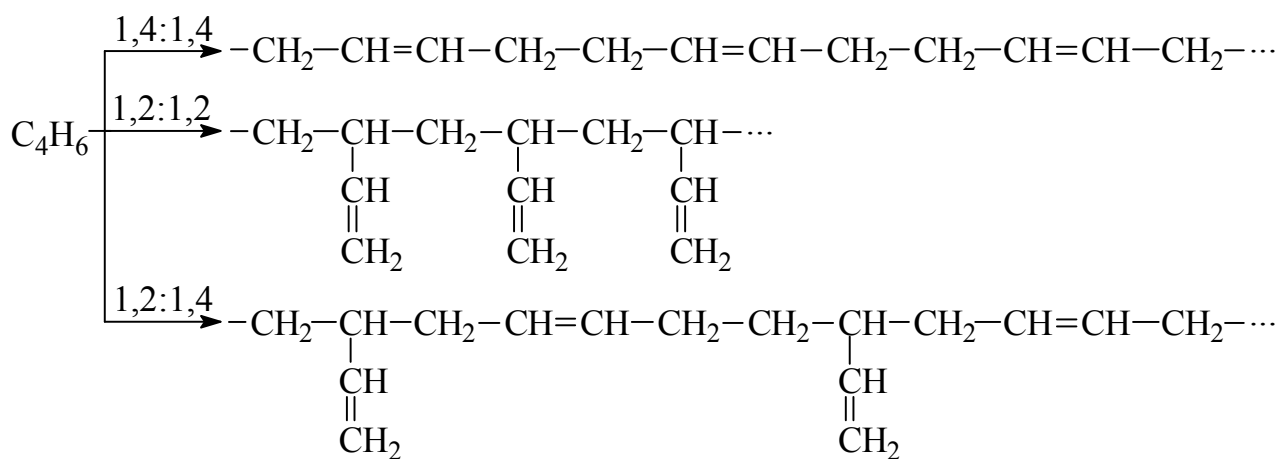
Особливо легко протікають такі реакції з алкенами, які містять електронно-акцепторні групи ($-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$):



6. Реакції полімеризації. Практично важливою особливістю дієнових вуглеводнів з супряженими зв'язками є здатність їх полімеризуватися в каучукоподібні продукти.

Швидкість полімеризації залежить від будови дієнів і зовнішніх умов. Заміщення в середині молекули полегшує, на кінці молекули – ускладнює полімеризацію. При нагріванні і під тиском полімеризація прискорюється.

При полімеризації окремі молекули мономерів можуть з'єднуватись одна з одною в 1,2- і 1,4-положення. Можливо також, що одна молекула реагує в 1,2-, а інша – в 1,4-положеннях:



Промисловість особливо цікавить ланцюгова полімеризація дієнових вуглеводнів під впливом каталізаторів або ініціаторів. У ролі каталізаторів використовуються лужні метали, металоорганічні сполуки, а в ролі ініціаторів – органічні та неорганічні пероксиди.

Приклади вирішення завдань

Приклад 1. Яка з приведених нижче скорочених структурних формул відповідає 3-метилгексادیєну-2,4:

- а) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CHCH} = \text{CHCH}_3$
- б) $\text{CH}_3\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CHCH}_3$
- в) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$
- г) $\text{CH}_3\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Вирішення: Цій назві відповідає сполука б)

Приклад 2. Назвіть за Міжнародною номенклатурою наступні сполуки:

- а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- б) $\text{CH}_2=\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}}-\text{CH}=\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}}-\text{CH}_3$
- в) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- г) $\text{CH}_2=\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}}-\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}}=\text{CH}_2$

Вирішення: а) гексادیєн-2,3; б) 2,4-диметилпентадієн-1,3; в) гексادیєн-1,5; г) 2,3-диметилбутадієн-1,3.

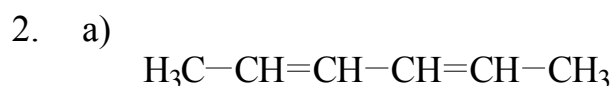
Практичні завдання

1. Дайте назву таким вуглеводням:
 - а) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$
 - б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 - в) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

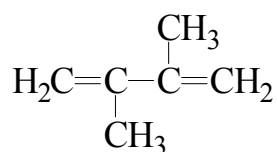
- г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
 д) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- Напишіть структурні формули таких вуглеводнів: а) гексадієн-2,4; б) 2,3-диметилбутадієн-1,3; в) 2-метилгексадієн-1,4; г) гексадієн-1,5.
 - Напишіть структурні формули усіх дієнових вуглеводнів складу C_6H_{10} , головний ланцюг яких складається із п'яти атомів Карбону. Назвіть їх.
 - Напишіть структурні формули: а) пропادیєну; б) бутадієну-1,3; в) гексадієну-1,5; г) 2,3-диметилбутадієну-1,3.
 - Отримайте дивініл за способом Лебедева.
 - Проведіть реакцію полімеризації для бутадієну-1,3.
 - Напишіть реакції 2-метилпентадієну-1,3 з бромом та гідроген бромідом.
 - Для 2-метилпентадієну-1,3 проведіть реакції взаємодії з: а) воднем; б) хлором; в) гідроген хлоридом.
 - Напишіть реакції приєднання гідроген хлориду до: а) пентадієну-1,3; б) 2,3-диметилбутадієну-1,3; в) пентадієну-1,4.
 - Напишіть реакції приєднання хлору до пентадієну-1,3.

Відповіді на практичні завдання

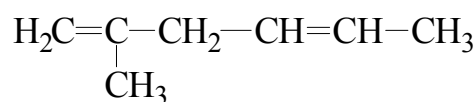
- а) бутадієн-1,2; б) бутадієн-1,3; в) 2-метилпентадієн-1,3; г) пентадієн-1,3; д) пентадієн-1,4



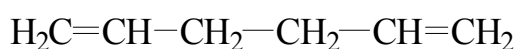
б)



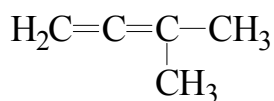
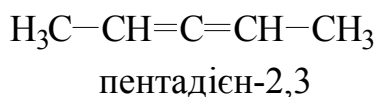
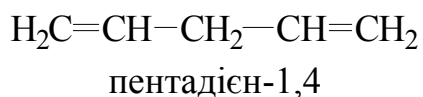
в)



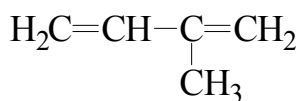
г)



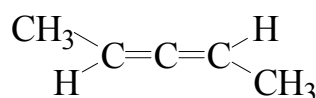
- $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
 пентадієн-1,2 пентадієн-1,3



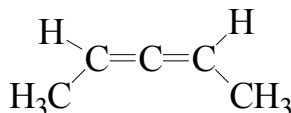
3-метилбутадієн-1,2



2-метилбутадієн-1,3

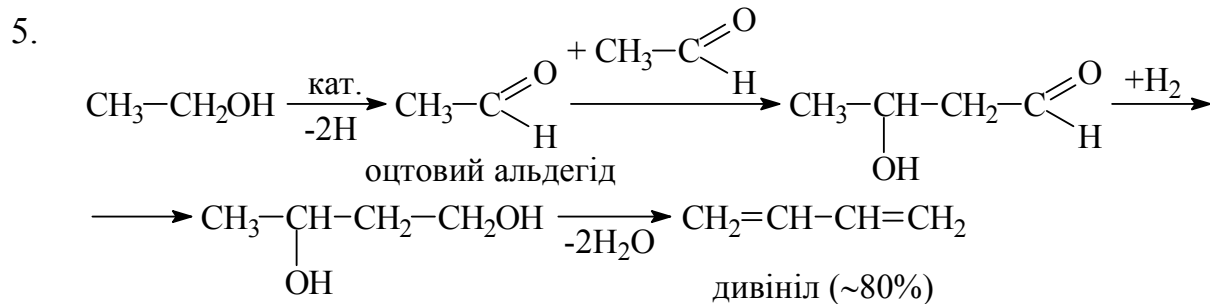


транс-пентадієн-1,3

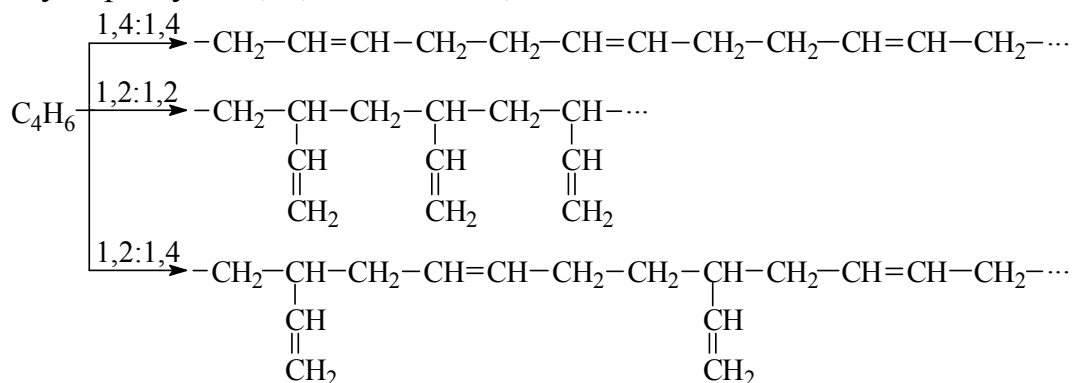


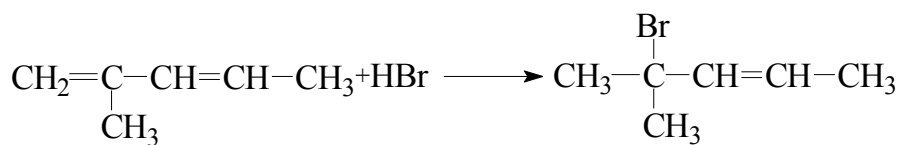
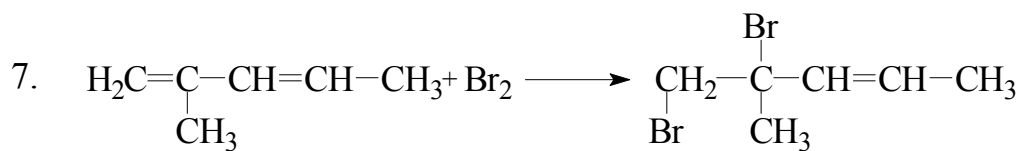
цис-пентадієн-2,3

4. а) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$
 б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 в) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
 г) $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$

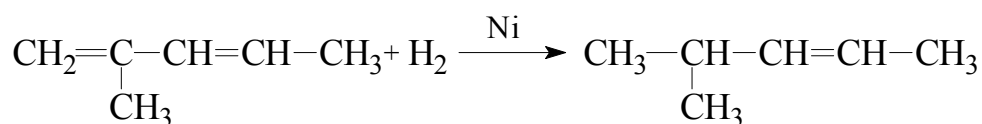


6. При полімеризації окремі молекули мономерів можуть з'єднуватись одна з одною в 1,2- і 1,4-положення. Можливо також, що одна молекула реагує в 1,2-, а інша – в 1,4-положеннях:

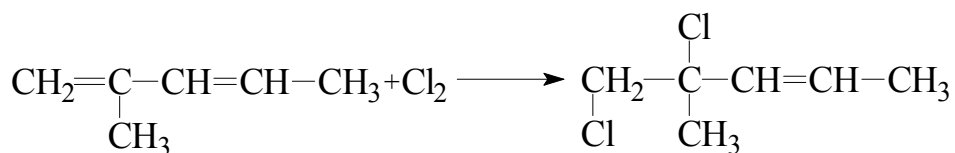




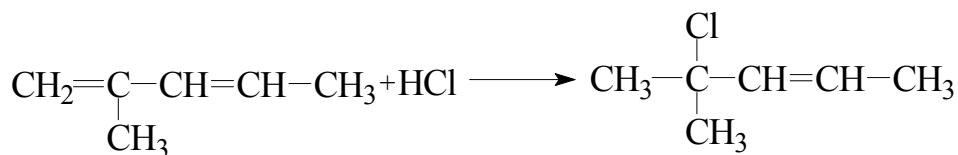
8. a)



б)



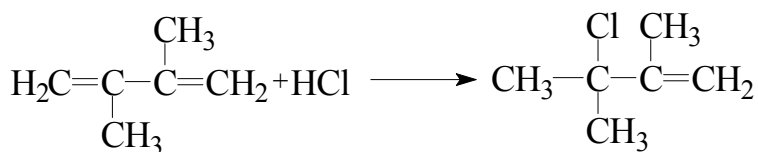
в)



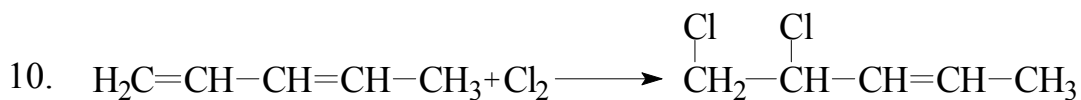
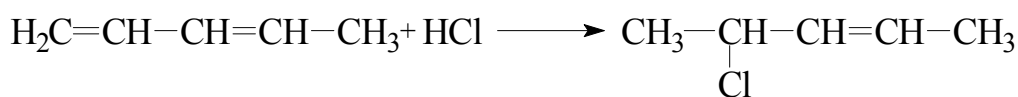
9. a)



б)



в)



РОЗДІЛ 4. АЛКІНИ

Теоретичні основи

Клас “алкінів” (ацетиленових вуглеводнів) – це сполуки, що містять потрійний зв’язок між атомами Карбону і відповідають загальній емпіричній формулі C_nH_{2n-2} . Першим членом гомологічного ряду є вуглеводень ацетилен $HC\equiv CH$, який дав назву класу. Різними фізичними методами доведено, що ацетилен C_2H_2 найпростіший представник гомологічного ряду алкінів – має лінійну молекулу, у якій довжина карбон-карбонового потрійного зв’язку дорівнює 1,20, а довжина зв’язків Карбон – Гідроген 1,06Å:

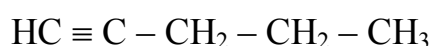


Зв’язки C-H в ацетилені відносяться до σ -зв’язків, утворених шляхом перекривання s-орбіталі Гідрогену з гібридизованою p-орбіталлю Карбону і в молекулі є один карбон-карбоновий σ -зв’язок (утворений перекриванням двох гібридизованих sp-обіталей Карбону) і два карбон-карбонові π -зв’язки – результат перекривання двох взаємно перпендикулярних пар “чистих” p-орбіталей (p_y та p_z) сусідніх атомів Карбону. Валентні кути в ацетилені на підставі цієї моделі дорівнюють 180° (молекула має лінійну конформацію, що робить неможливою цис-транс-ізомерію при потрійному зв’язку).

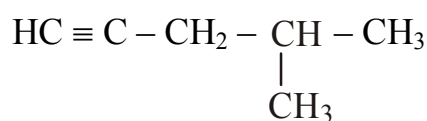
Номенклатура

Тривіальні назви гомологів ацетилену утворюються додаванням до ацетилену назв радикалів, що заміщують в ньому водні, наприклад, метилацетилен $CH_3-C\equiv CH$, диметилацетилен $CH_3-C\equiv C-CH_3$, метилетилацетилен $CH_3-C\equiv C-C_2H_5$.

За номенклатурою IUPAC назви ненасичених вуглеводів з одним потрійним зв’язком утворюють від назв відповідного алкану, замінюючи закінчення *-ан* на *-ин* (*-ін*). Обирають найдовший ланцюг, що містить потрійний зв’язок і нумерують таким чином, щоб положення потрійного зв’язку мало найменший номер:



пентин-1



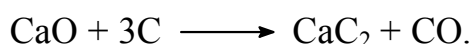
4-метилпентин-1

Для $\text{CH}\equiv\text{CH}$ зберігається назва “ацетилен”. Одновалентні радикали, утворені від алкінів, мають закінчення *-етиніл* $\text{HC}\equiv\text{C}-$; пропаргіл $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$

Способи утворення

Утворення ацетилену. Ацетилен виробляється в великих промислових масштабах.

1. Карбідний спосіб. До недавнього часу основним джерелом ацетилену служив кальцій карбід, який отримують нагріванням в електричній печі до температури вище 2773К суміші негашеного вапна і коксу:



Ацетилен утворюється розкладом кальцій карбиду водою:



Метод був знайдений німецьким хіміком Велером ще в 1862 році і зберіг своє значення досі.

2. Утворення ацетилену піролізом вуглеводнів. В цьому випадку як сировину використовують газоподібні насичені вуглеводні, головним чином доступний метан або рідкі фракції нафти – прямогонні бензини, гас.

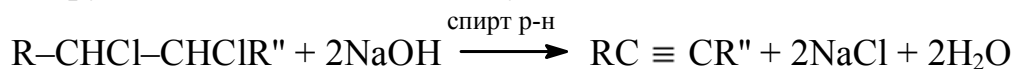
Піроліз метану (електро- або термічний) здійснюють нагріванням газу до 1673К. Він призводить до утворення ацетиленоводневої суміші:



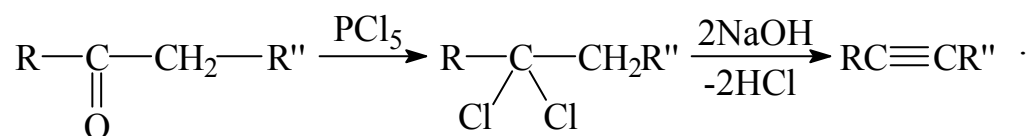
Піроліз метану здійснюється в великому промисловому масштабі і є другим за значенням (після карбідного) способом утворення ацетилену.

Синтез ацетиленових вуглеводнів (методи утворення потрійного $\text{C}\equiv\text{C}$ -зв'язку в ланцюгу карбонових атомів).

1. Виходячи з олефінів. Приєднують до олефіну $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}''$ молекулу галогену і від утвореного дигалогеніду, діючи спиртовим розчином їдкого натру, відщеплюють дві молекули HNaI :



2. Виходячи із кетонів. Діючи на кетон при 423-443К п'ятихлористим фосфором, заміщують атом Оксигену на два атоми Хлору і, як у попередньому способі, відщеплюють спиртовим розчином їдкого натру дві молекули HCl (*О.Є. Фаворський*):

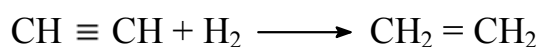


Хімічні властивості

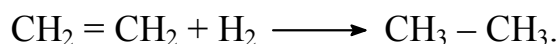
Молекули алкінів можуть вступати в хімічні реакції приєднання, заміщення Гідрогену в метинових групах, ізомеризації, полімеризації, а також в реакції, при яких відбувається розщеплення молекули за місцем потрібного зв'язку (наприклад, при окисненні).

Реакції приєднання звичайно протікають в дві стадії: перша – приєднання однієї пари одновалентних реагентів і утворення алкену або його похідного, а потім, як в алкенах – реакція утворення алкану або його похідного.

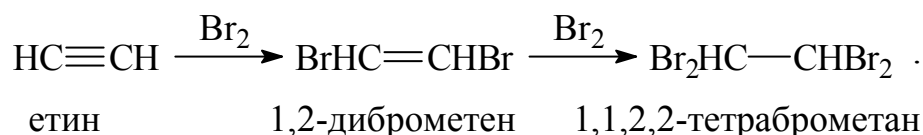
1. Приєднання водню. При приєднанні однієї молекули водню до потрібного зв'язку утворюється етиленовий вуглеводень:



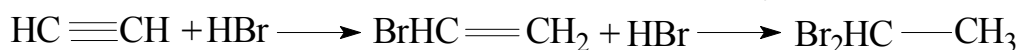
Реакція йде при дії натрію в спиртовому розчині (відновленням водню в момент виділення), а також з молекулярним воднем над паладієвим катализатором. При подальшому відновленні утворюється парафіновий вуглеводень:



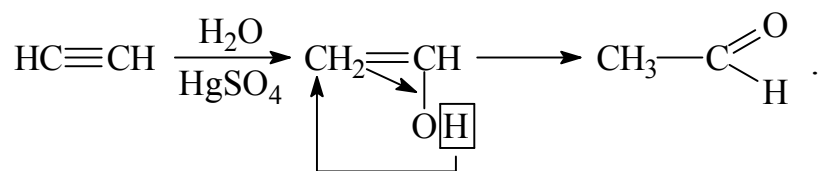
2. Галогенування також протікає через похідні алкенів і як електрофільна реакція. За вказаною вище причиною потрібний зв'язок складніше реагує на атаку електрофільного реагенту, ніж подвійний, тому перша стадія – утворення алкенпохідного із алкіну проходить значно повільніше другої – приєднання до алкенів.



3. Приєднання галогеноводнів. Галогеноводні приєднуються до ацетиленів безпосередньо або в присутності катализатора, наприклад, Cu_2Cl_2 , HgCl_2 та ін. При цьому звичайно утворюються суміші етиленових моногалогенопохідних та насичених дигалогенопохідних вуглеводнів.



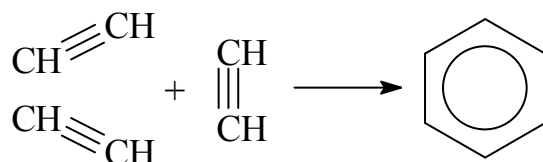
4. Реакція гідратації. На відміну від олефінів ацетилен легко приєднують воду в присутності катализатора (**реакція М.Г. Кучерова, 1881**). При цьому з ацетилену утворюється оцтовий альдегід, а з інших ацетиленових вуглеводнів – кетони:



5. Приєднання ціанідної (синильної) кислоти. При спільній каталітичній дії CH_3Cl та NH_3 до ацетилену можна приєднати синильну кислоту з утворенням акрилонітрилу:

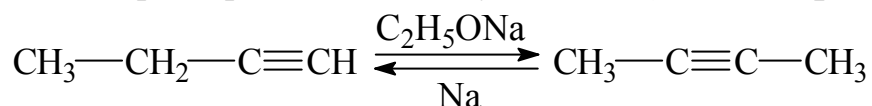
$\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{HCN} \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ – акрилонітрил, який застосовується в виробництві синтетичних каучуків і синтетичного волокна – нітрону.

6. Полімеризація. Ацетилен при пропусканні через залізну трубку, розігріту до темно-червоного кольору, переходить в бензол (**Бертло**):

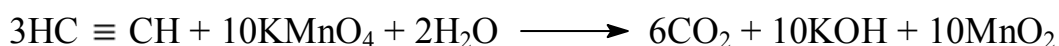


7. Реакція ізомеризації. Ацетиленові вуглеводні здатні до ізомеризації з переміщенням кратного зв'язку або з перетворенням на дієнові вуглеводні.

Під впливом лужних металів потрійний зв'язок переходить в кінець молекули, утворюються ацетиленіди. Дія спиртових розчинів лугів сприяє переходу ацетиленового зв'язку з кінця молекули в центр. Проміжними продуктами цих перетворень є алєнові вуглеводні (**О.Є. Фаворський**):



8. Реакція окиснення. Алкіни окиснюються легше алкенів. При окисненні сильними реагентами звичайно відбувається розрив карбонового ланцюга за місцем потрійного зв'язку і утворюються окиснені сполуки з більш коротким карбоновим скелетом:

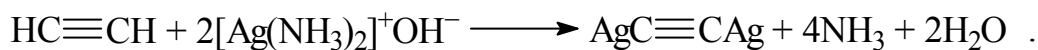


Горять алкіни сильним кіптявим полум'ям.

Реакції заміщення атомів Гідрогену ацетилену.

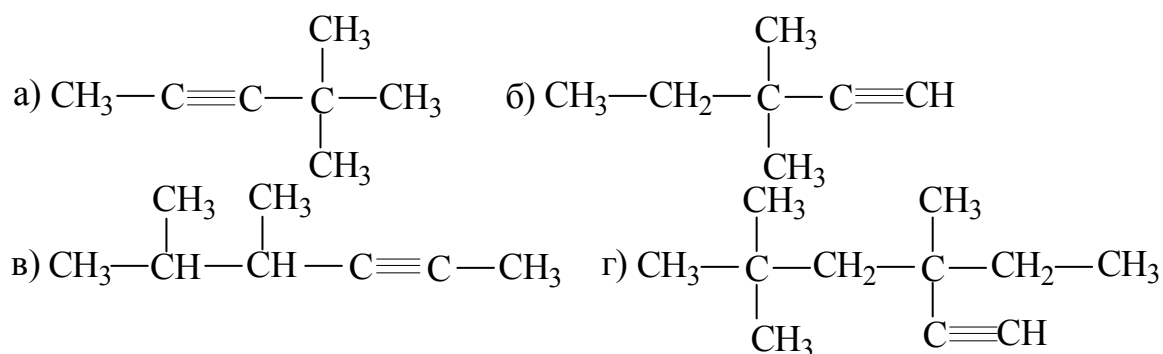
9. Утворення ацетиленідів. При взаємодії ацетилену (та $\text{RC}\equiv\text{CH}$) з амоніачними розчинами аргентум оксиду або Cu_2Cl_2 випадають осадки нерозчинних ацетиленідів – безбарний аргентум ацетиленід ($\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag}$)

та забарвлені від вишнево-бурого (Cu-C≡C-Cu) до жовто-бурого (R-C≡C-Cu) купрум ацетиленіди. Ці ацетиленіди вибухові.



Приклади вирішення завдань

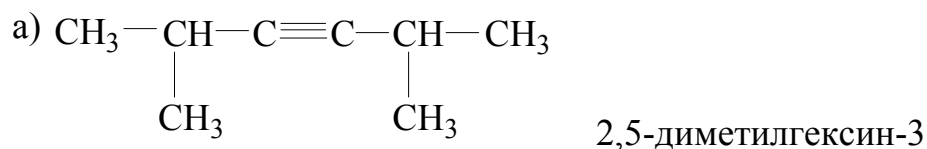
Приклад 1. Назвіть за систематичною номенклатурою наступні сполуки:

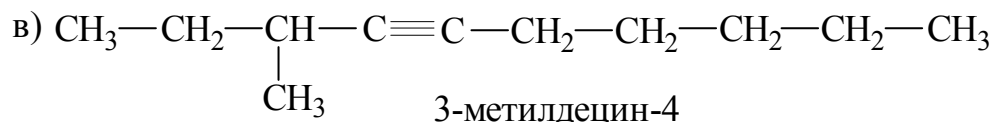
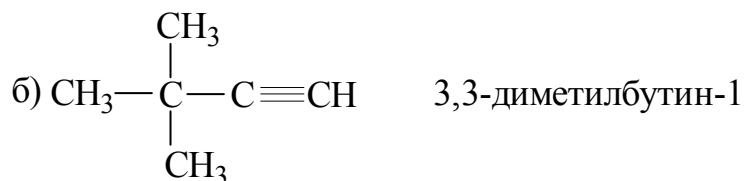
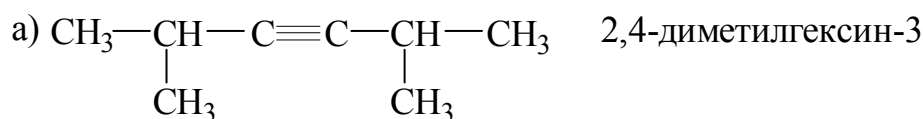


Вирішення: а) 4,4-диметилпентин-2; б) 3,3-диметилпентин-1;
в) 4,5-диметилгексин-2; г) 3,5,5-триметил-2-етилгексин-1.

Приклад 2. Напишіть структурні формули наступних ацетиленових вуглеводнів: а) діізопропілацетилену; б) *трет*-бутилацетилену; в) *втор*-бутиламілацетилену. Дайте назву цих речовин за міжнародною номенклатурою.

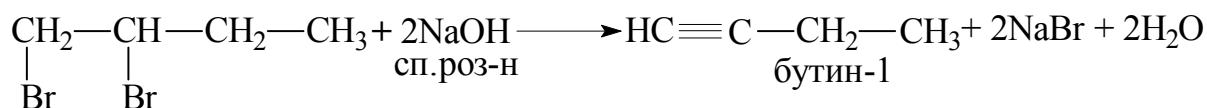
Вирішення:





Приклад 3. Які сполуки утворюються при дії спиртового розчину лугу на 1,2-дибромбутан? Напишіть схему реакції.

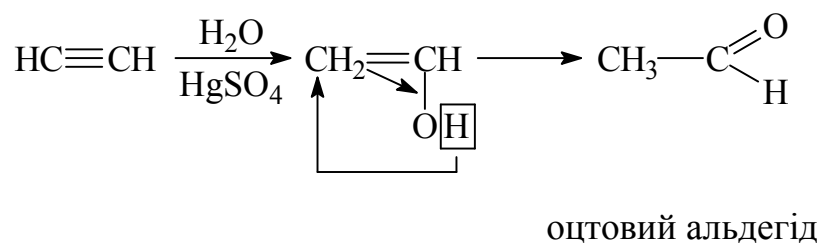
Вирішення:



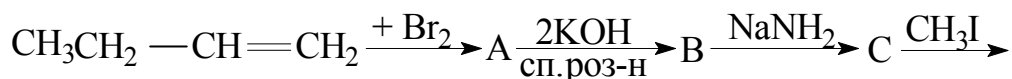
Приклад 4. Напишіть схеми реакцій гідратації: а) ацетилену; б) ізопропілацетилену. Вкажіть умови реакції Кучерова.

Вирішення:

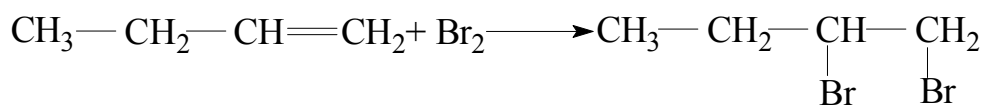
а)

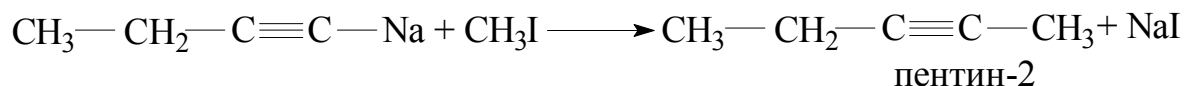
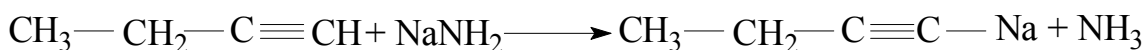
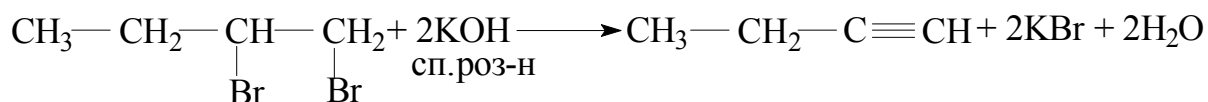


Приклад 5. Яка сполука утворюється в результаті наступних перетворень:



Вирішення:



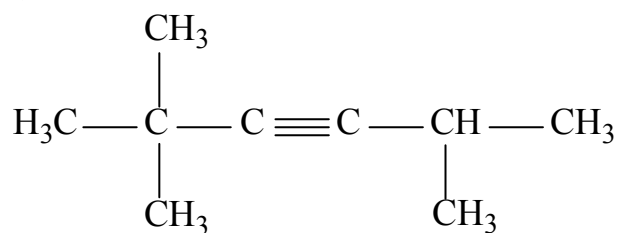


Практичні завдання

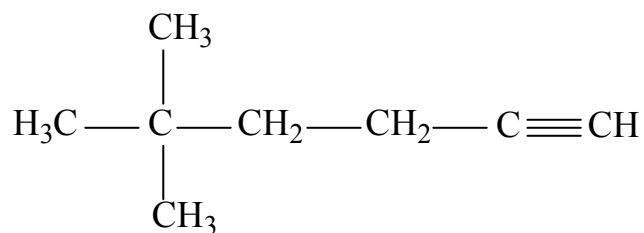
1. Напишіть структурні формули наступних вуглеводнів: а) 2,2,5-триметилгексин-3; б) неогексилацетилен; в) диізопропілацетилен; г) 2,7-диметилоктин-3; д) ізопентилацетилен; ж) диметилацетилен.
2. Напишіть структурні формули ізомерних ацетиленових вуглеводнів складу C_7H_{12} головний ланцюг яких містить п'ять атомів Карбону та назвіть їх.
3. Для 3,3-диметилпентену-1 написати реакцію з бромом, а для отриманої сполуки – з надлишком спиртового розчину лугу.
4. Який алкін утвориться із 2,2-дибромбутану при дії надлишку спиртового розчину лугу? Скласти відповідне рівняння реакції.
5. Отримати з відповідного галогенопохідного ізопропілацетилен.
6. Отримайте любым способом 3-метилпентин-1 і напишіть для нього рівняння реакцій взаємодії з речовинами: а) з водою (реакція Кучерова); б) з амонійним розчином оксиду срібла.
7. Використати пропіловий спирт для утворення метилацетилену.
8. Із 3,3-диметилбутанолу-1 отримати трет-бутилацетилен. Написати для нього реакцію гідратації (Кучерова).
9. Написати для бутину-1 рівняння реакції з такими речовинами: а) воднем в присутності каталізатору; б) бромом; в) гідроген бромідом.
10. Написати для бутину-1 рівняння реакції взаємодії з: а) натрій амідом; б) амонійним розчином оксиду срібла.
11. Написати для бутину-1 рівняння реакції Кучерова.
12. Якими реакціями можна відрізнити пентин-1 від пентину-2?
13. Із відповідного дигалогенопохідного отримати бутин-1. Написати для нього рівняння реакції приєднання та заміщення.
14. Написати структурну формулу вуглеводню складу C_5H_8 , якщо відомо, що він реагує з бромом, з амонійним розчином оксиду срібла, при гідратації утворює метилізопропілкетон.

Відповіді на практичні завдання

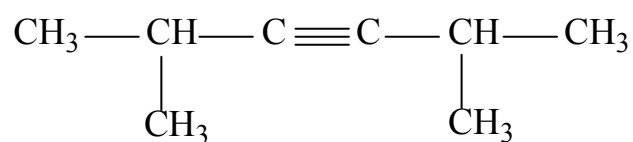
1. а)



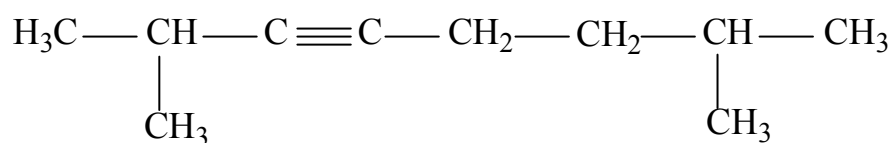
б)



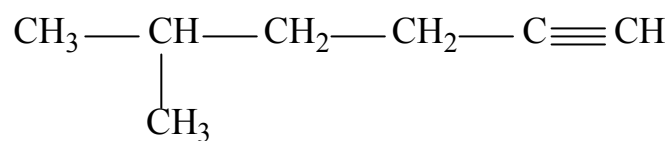
в)



г)



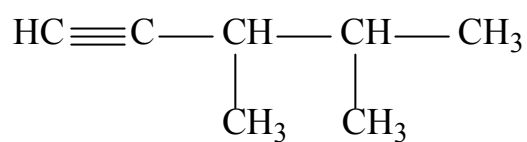
д)



ж)

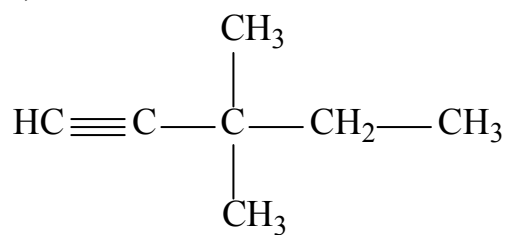


2. а)



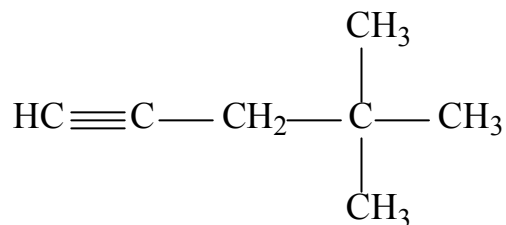
3,4-диметилпентин-1

б)



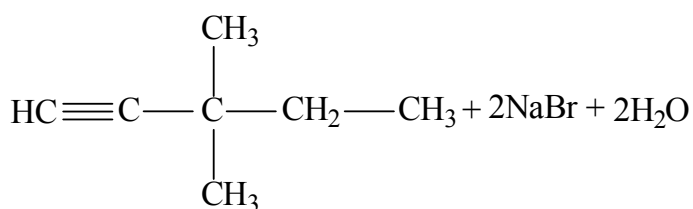
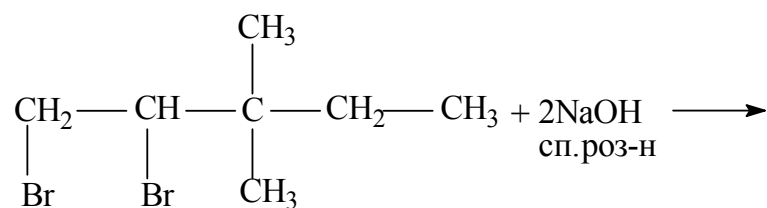
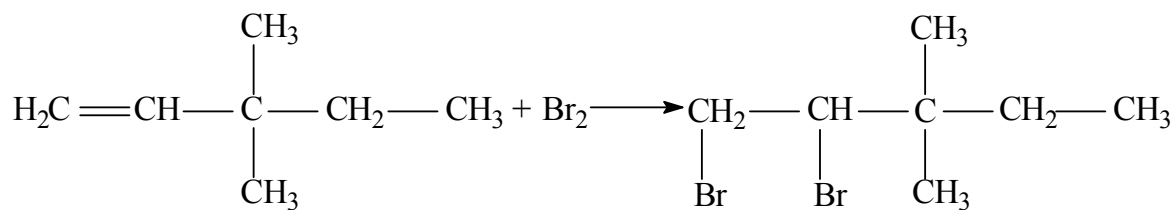
3,3-диметилпентин-1

в)

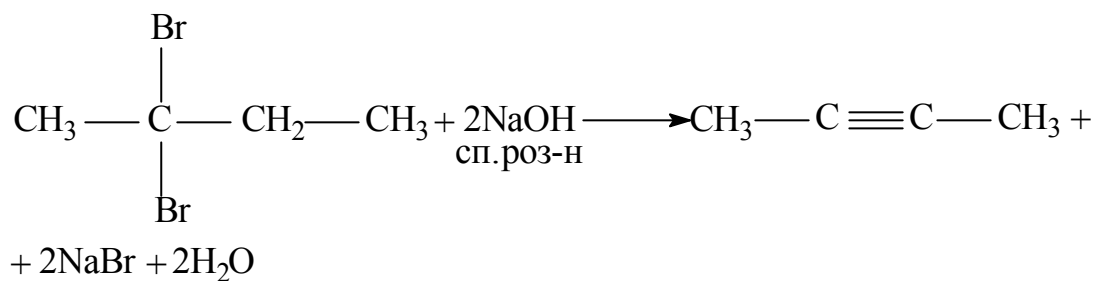


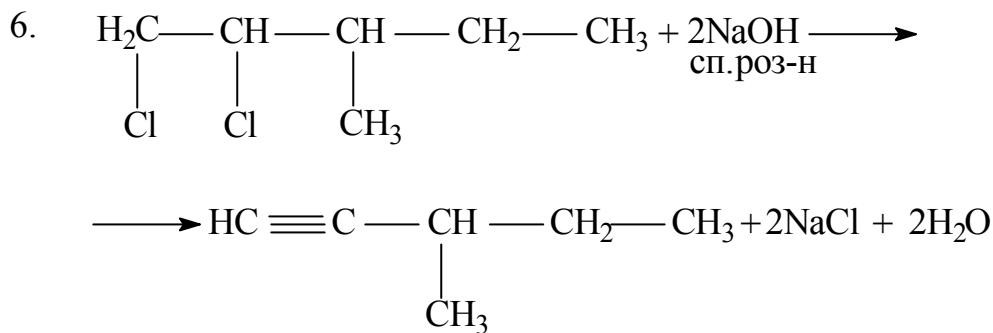
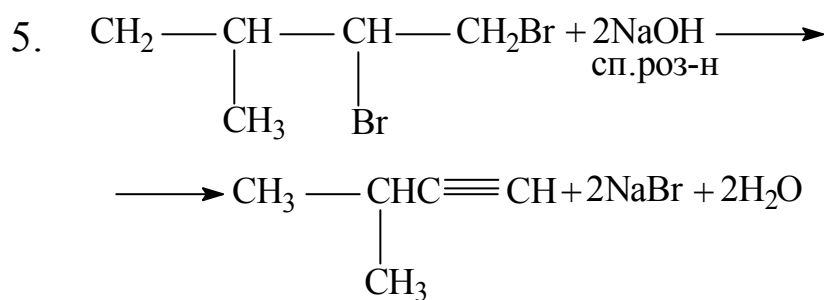
4,4-диметилпентин-1

3.

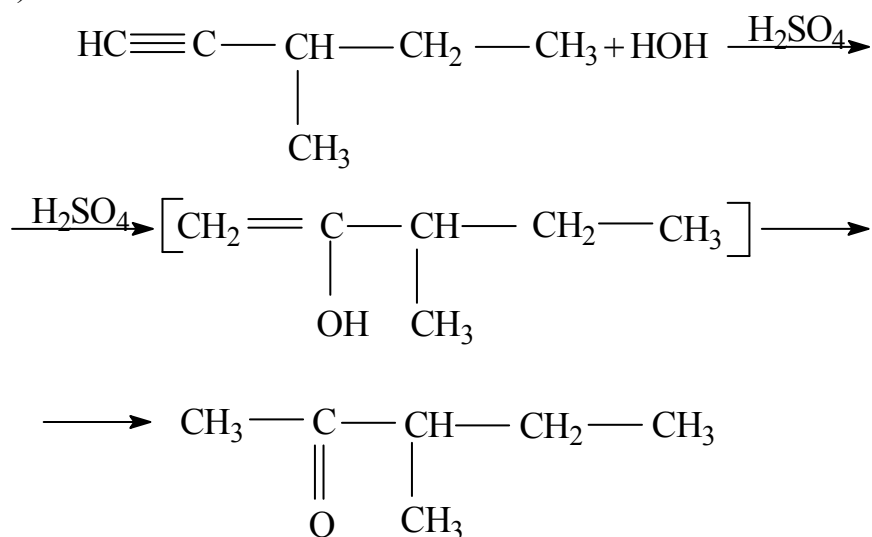


4.

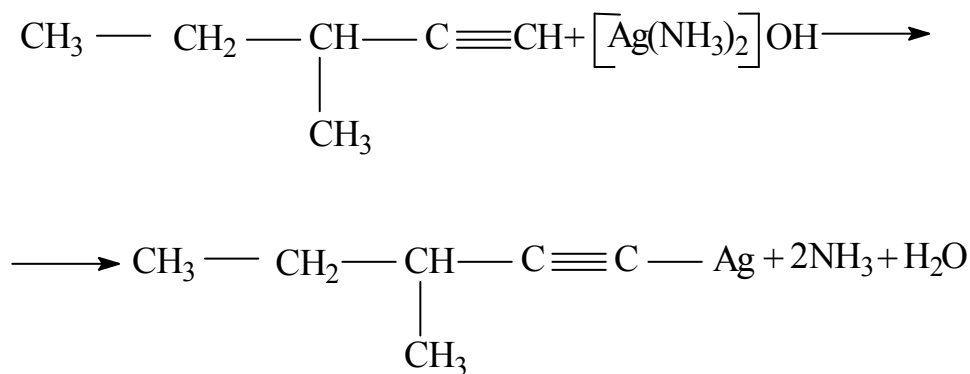


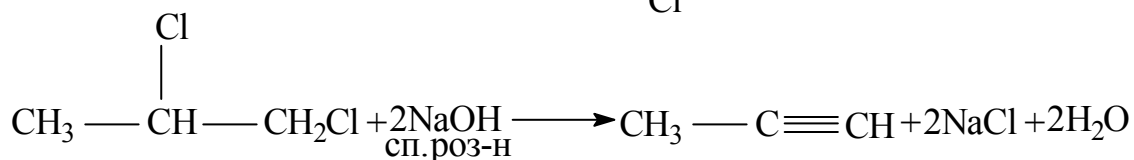
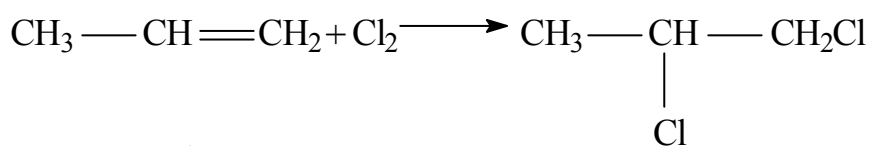
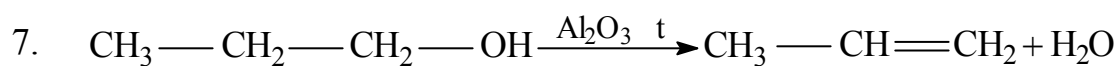


a)

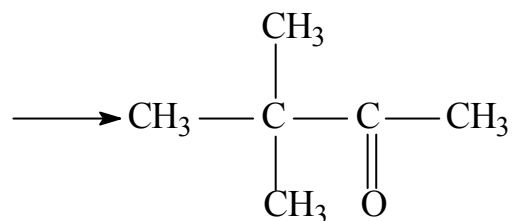
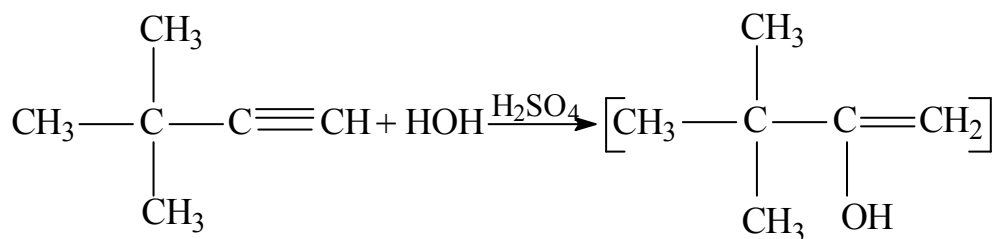
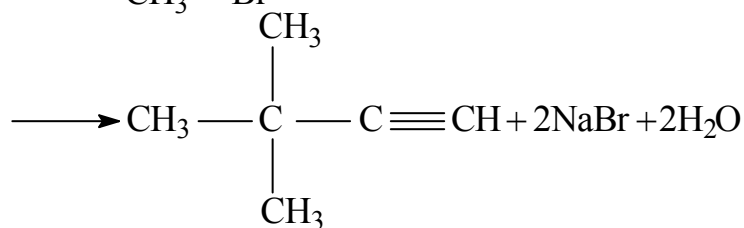
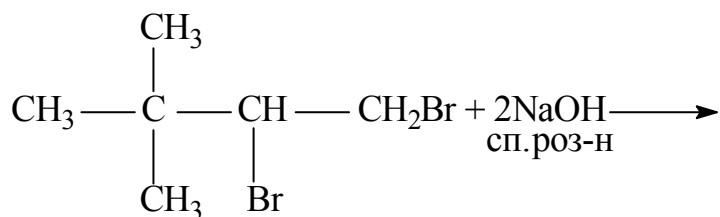
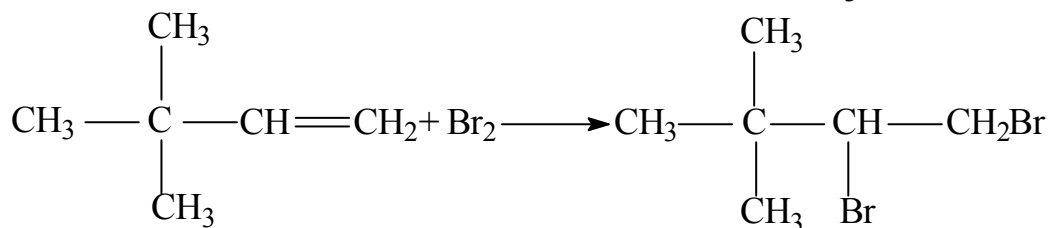
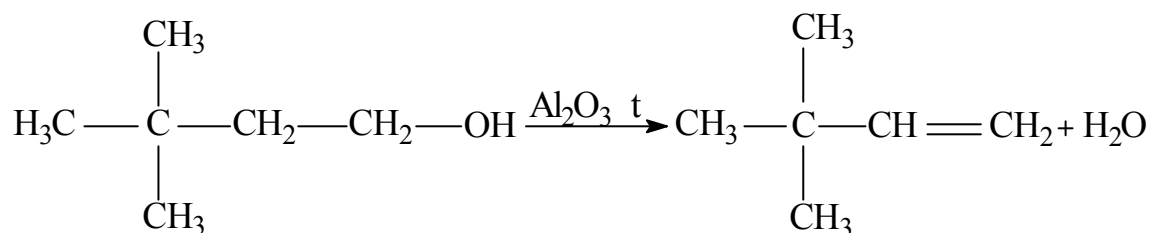


б)

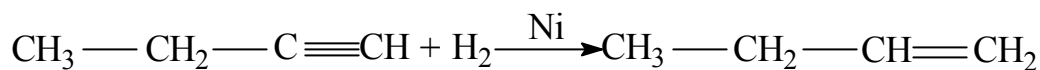




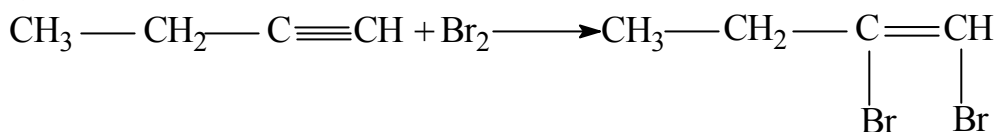
8.



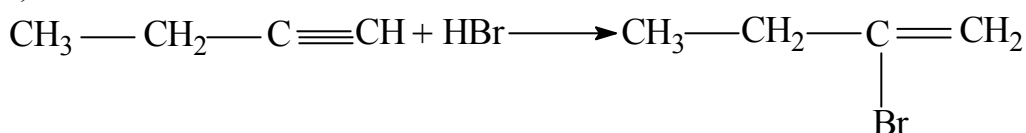
9. a)



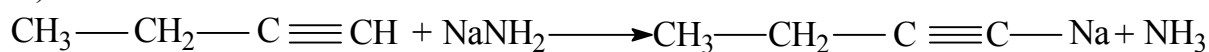
б)



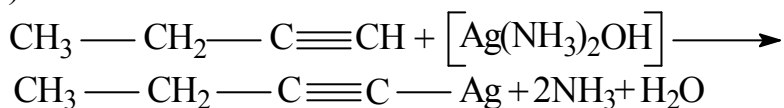
в)



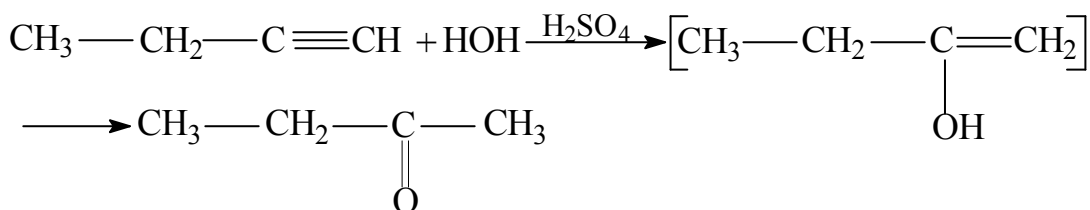
10. a)



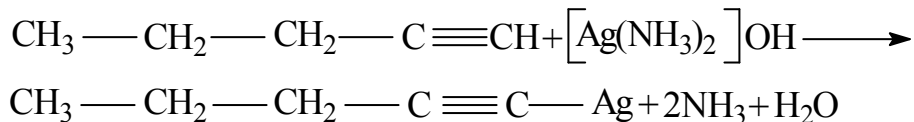
б)



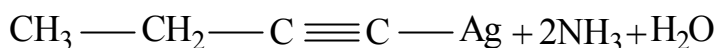
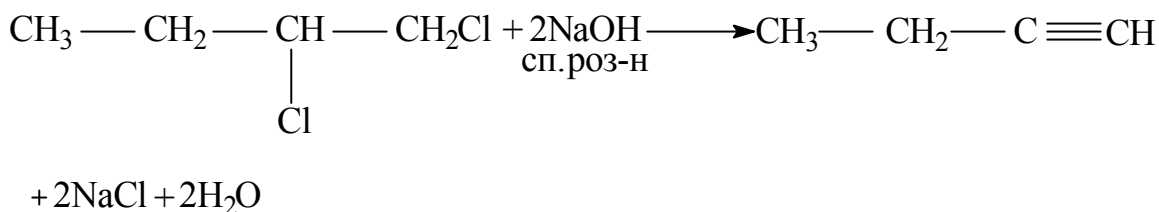
11.



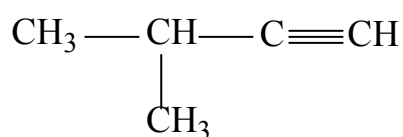
12.



13.



14.



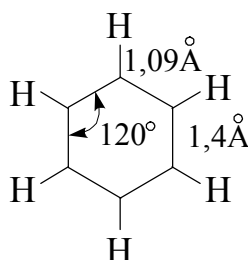
РОЗДІЛ 5. АРЕНИ

Теоретичні основи

В технічній літературі до ароматичних сполук або аренів, відноситься велика група сполук карбоциклічного ряду, молекули яких містять стійке циклічне угруповання (бензольне кільце), якому притаманні особливі фізичні та хімічні властивості. До класу ароматичних вуглеводнів найпростішого типу з загальною формулою C_nH_{2n-6} (при $n \geq 6$) відносяться бензол (бензен) та велика кількість його похідних, а також похідні нафталіну, антрацену і т.ін.

Будова молекули бензолу

Відповідно до сучасних уявлень молекула бензолу має будову плоского шестикутника, сторони якого рівні між собою і складають 1,40 Å. Ця відстань є середнім значенням між величинами 1,54 Å (довжина одинарного зв'язку) і 1,34 Å (довжина подвійного зв'язку). Не лише атоми Карбону, але й пов'язані з ними шість атомів Гідрогену знаходяться у одній площині. Кути, утворені зв'язками Н–С–С та С–С–С, дорівнюють 120°:



Атоми Карбону в молекулі бензолу знаходяться у другому валентному стані (sp^2). Як відомо, в цьому випадку із чотирьох орбіталей атома Карбону гібридизованими є лише три (одна 2s- та дві 2p-), а четверта 2p-орбіталь перекривається з 2p-орбіталями двох сусідніх атомів Карбону (праворуч і ліворуч). Шість делокалізованих π -електронів, що знаходяться на гантелеподібних орбіталах, осі яких перпендикулярні площині бензольного кільця, утворюють єдину стійку замкнуту електронну систему. Супряження π -електронів тут реалізовано в більшій мірі, ніж у бутадієні-1,3.

Енергія утворення молекули бензолу, розрахована виходячи з наявності трьох простих С–С зв'язків, трьох подвійних та шести зв'язків С–Н дорівнює $3 \cdot 81 + 3 \cdot 147 + 6 \cdot 99 = 1278$ ккал/моль. Однак реальна теплота утворення бензолу дорівнює 1314 ккал/моль. Різниця між цими значеннями складає

36 ккал/моль і є *енергією супряження*, або енергією резонансу бензольного ядра. Саме таку кількість енергії необхідно витратити, щоб порушити супряження в бензольному ядрі – цим пояснюється його стійкість.

Поняття “ароматичності”

Проблема ароматичності органічних сполук – одне із головних питань хімічної будови.

Ароматичність – це сукупність властивостей, які повинні мати органічні речовини, якщо вони є ароматичними. Бензол та його багаточисленні похідні відносяться до ароматичних сполук і проявляють особливі властивості:

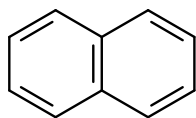
1. Схильність до реакцій заміщення, а не приєднання (не зважаючи на формальну ненасиченість).

2. Висока стійкість ароматичних сполук.

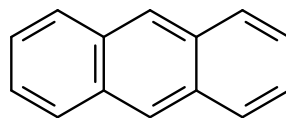
3. Делокалізація π -електронів у системі. Саме наявність єдиної замкнутої системи шести π -електронів в молекулі ароматичної сполуки – головна ознака ароматичності. Це обумовлює всі найважливіші фізичні та хімічні властивості сполук бензолу та його гомологів.

Якщо молекула має неплоску будову (некопланарна), то в ній порушена паралельність між осями р-електронних орбіталей, а це призводить до усунення супряження. Наприклад, молекула циклооктатетраєну має неплоску будову, π -електрони подвійних зв'язків в ній знаходяться у супряженні, а тому така речовина позбавлена ароматичних властивостей. В результаті циклооктатетраєн виявляє властивості ненасиченої сполуки – легко вступає в реакції приєднання, легко окиснюється і т. ін.

4. Підлеглість правилу Е. Хюккеля. Ще в 1931 році Хюккель на основі квантово-механічних розрахунків сформулював правило, яке говорить, що сполука повинна виявляти ароматичні властивості, якщо в молекулі є плоске кільце з $(4n + 2)$ спорідненими електронами, де n може приймати значення 1, 2, 3..., і т.ін. Відповідно до цього правила системи, що містять 6, 10, 14 і т.ін. узагальнених електронів, є ароматичними. Прикладами таких вуглеводнів можуть бути вже розглянутий бензол ($n = 1$), а також нафталін ($n = 2$) і антрацен ($n = 3$)



Нафталін ($n = 2; 4 \cdot 2 + 2 = 10$)



антрацен ($n = 3; 4 \cdot 3 + 2 = 14$)

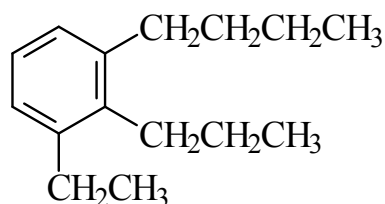
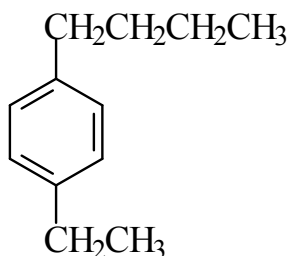
Ці сполуки, як і бензол, виявляють ароматичні властивості і вони легко вступають в реакції заміщення, стійкі до дії окисників і не вступають в реакції приєднання.

Ізомерія. Номенклатура

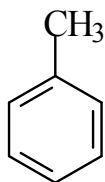
Теорія будови передбачає існування лише однієї сполуки з формулою бензолу C_6H_6 , а також лише одного найближчого гомолога з формулою C_7H_8 (толуол).

За номенклатурою ЮПАК всі ароматичні сполуки розглядаються як похідні бензолу (бензену). У випадку полізаміщених сполук положення замісників вказують цифрою, яка ставиться перед назвою замісника.

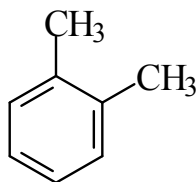
При нумерації бензольного ядра використовують набір найменших локантів. Якщо існує вибір між декількома можливостями, то перший номер отримує група, що йде попереду у алфавіті. Наприклад:



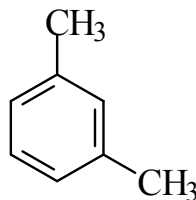
Для ізомерів положення з двома замісниками використовують префікси *орто-* (скорочено *о-*), *мета-* (*м-*) або *пара-* (*п-*).



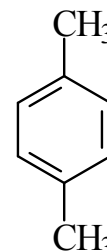
толуол
(метилбензол)



о-ксилол
(1,2- або
о-диметилбензол)



м-ксилол
(1,3- або
м-диметилбензол)



п-ксилол
(1,4- або
п-диметилбензол)

Способи утворення

1. Утворення із кам'яного вугілля.

При сухій перегонці кам'яного вугілля (при 1273-1473К) утворюється декілька продуктів: коксовий газ, кокс, аміачна вода і кам'яновугільна смола (дьоготь). При перегонці кам'яновугільної смоли виділяють такі фракції:

а) легке масло (при нагріванні до 443К). Ця фракція складається переважно із ароматичних вуглеводнів (бензолу, толуолу, ксилолів та ін.);

б) середнє масло (443-503К). Містить феноли, нафталін та піридинові основи;

в) важке масло (503-543К). Із цієї фракції виділяють крезолі, ксилені, нафталін, хінолін;

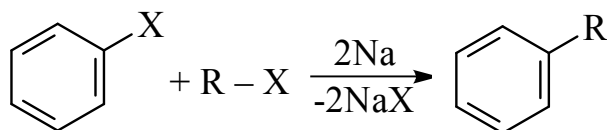
г) антраценове масло (543-613К). Складається із антрацену, фенантрени та інших багатоядерних вуглеводнів.

2. Добування із нафти.

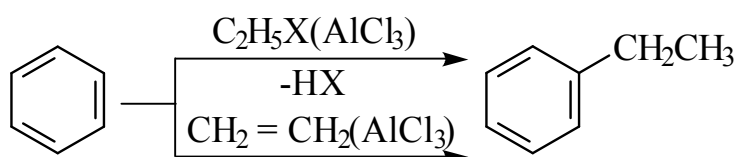
Іншим джерелом добування ароматичних вуглеводнів є нафта. Деякі нафти (наприклад, уральська) містять значні кількості (до 60%) ароматичних вуглеводнів, які виділяють простою перегонкою або піролізом, а також каталітичним крекінгом.

Особливо важливе значення мають дві синтетичні реакції синтезу гомологів бензолу – реакції Вюрца-Фіттіга та Фріделя-Крафтса.

3. Реакція Вюрца-Фіттіга (1863). Аналогічно утворенню алканів реакцією Вюрца можливий синтез алкілбензолів взаємодією галогенпохідних аренив та галогеноалканів з натрієм, наприклад:



4. Реакція Фріделя-Крафтса (1877 р.). В присутності хлориду алюмінію арили алкілюються галогеноалканами або алкенами, наприклад:



Як алкілюючі засоби придатні також спирти та їх ефіри з неорганічними та органічними кислотами. Нарівні з хлоридом алюмінію каталізаторами можуть служити і інші кислоти Льюїса, такі як ферум(III) хлорид, станум(IV) хлорид, бортрифторид або цинк хлорид, а також протонні кислоти (фторидна, сульфатна чи фосфатна кислоти).

5. Декарбоксилювання кислот.

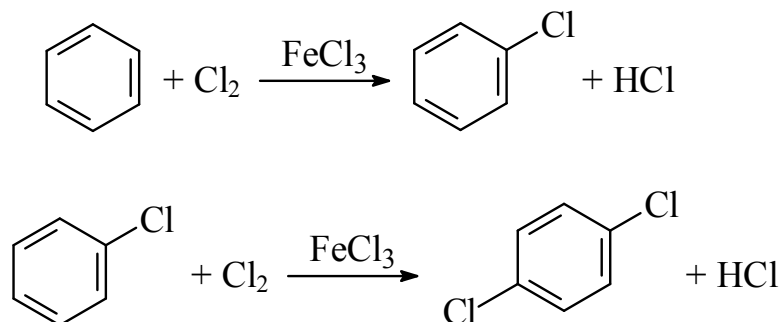
Для отримання чистих ароматичних вуглеводнів часто користуються реакцією відщеплення CO_2 від ароматичних кислот при нагріванні їх солей з їдкими лугами та вапном:



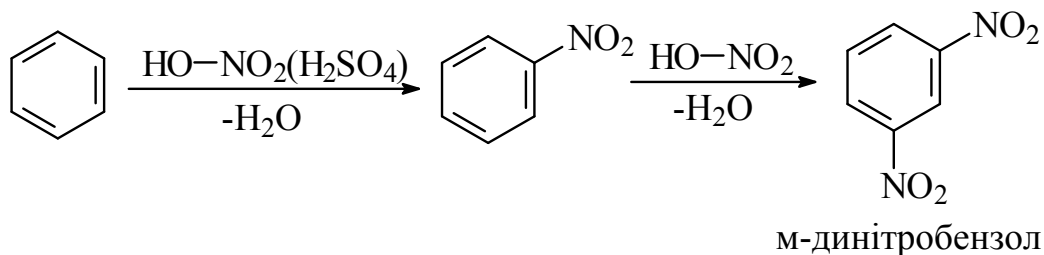
Хімічні властивості

Хімічні властивості ароматичних вуглеводнів, а також їх похідних відрізняються рядом особливостей які об'єднуються під назвою "ароматичного характеру" цих речовин. Найбільш суттєвими рисами ароматичного характеру є особлива схильність до реакцій заміщення, а не приєднання та велика стійкість бензольного ядра. Особливо характерні для ароматичних вуглеводнів і взагалі для ароматичних сполук, реакції заміщення, що легко проходять під дією концентрованих сульфатної та нітратної кислот.

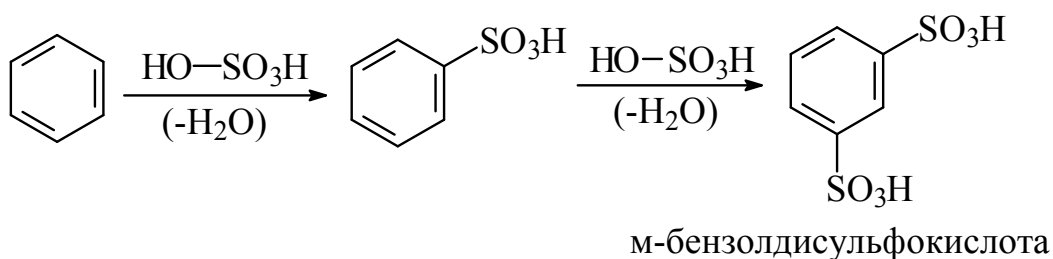
1. При дії на бензол хлору або броду в присутності каталізаторів, наприклад, заліза, відбувається послідовне заміщення атомів Гідрогену галогеном, причому дотримуються так званих правил орієнтації: із хлорбензолу отримують переважно пара-ізомер дихлорбензолу:



2. При дії на бензол нітруючої суміші (суміші нітратної та сульфатної кислот) відбувається заміщення атомів Гідрогену нітрогрупою. При подальшому нітруванні також додержуються правила заміщення: із нітробензолу утворюється мета-ізомер динітробензолу:



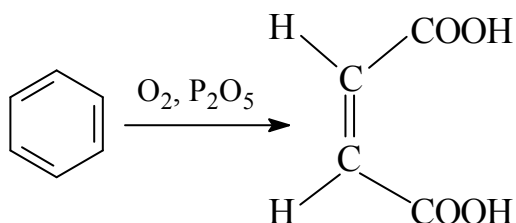
3. При дії на бензол концентрованої сульфатної кислоти йде реакція сульфування: атоми Гідрогену заміщуються сульфогрупою. При цьому утворюється моноссульфо кислота та м-дисульфо кислота:



Ці три реакції відрізняють ароматичні вуглеводні від вуглеводнів інших класів.

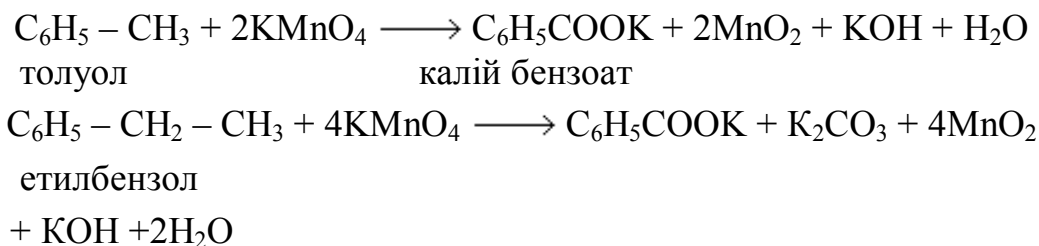
4. Окиснення бензолу та його гомологів. Бензольне кільце з великими труднощами підлягає дії окисників.

При окисненні киснем повітря в присутності каталізатора P_2O_5 бензол утворює малеїнову кислоту.



Гомологи бензолу при дії звичайних окисників перетворюються в ароматичні кислоти. Незалежно від довжини боковий ланцюг дає карбоксильну групу. При декількох замісниках шляхом підбору окисників можна окиснити пос-

лідовно більш довгий або більш короткий ланцюг, або навпаки. Ця реакція слугує для розпізнання будови ароматичних вуглеводнів:



Правила орієнтації у бензольному ядрі

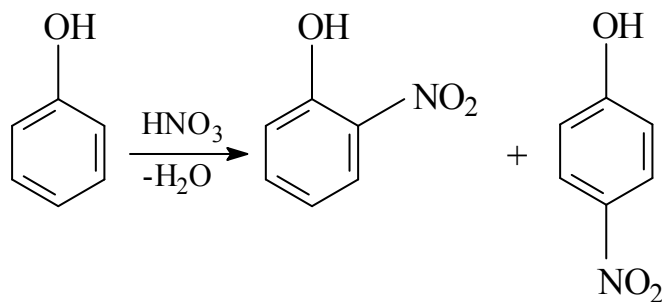
Існує великий експериментальний матеріал відносно орієнтації в бензольне кільце замісників, які входять під впливом різних замісників, що уже знаходяться в бензольному ядрі. Були виведені спеціальні правила орієнтації, в основу яких покладені теоретичні міркування про перерозподіл π -електронної густини у бензольному кільці.

Реакційна здатність атомів Гідрогену бензольного кільця при наявності одного замісника визначається такими факторами: положенням та природою вже існуючого замісника, природою діючого другого реагенту та умовами проведення реакції. Виходячи із цього розрізняють два роди замісників.

Замісники I роду – це радикали або атоми, здатні віддавати електрони, тобто електронодонори. Їх вхід в молекулу викликає так би мовити відштовхування електронів від атому Карбону, до якого вони приєднались, що супроводжується збільшенням електронної густини δ^{\ominus} біля атомів Карбону бензольного кільця, що знаходяться в орто- та пара-положеннях до того Карбону, у якого знаходиться перший замісник, та зменшення її δ^{\oplus} в мета-положенні. Такі замісники полегшують входження електрофільних реагентів у бензольне кільце і називаються орто- та пара-орієнтантами. При дії нуклеофільних реагентів реакція заміщення йде з труднощами, а реагент стає в мета-положення. Перерозподіл електронної густини під дією замісника першого роду зображається таким чином:



Наведемо приклад таких реакцій:

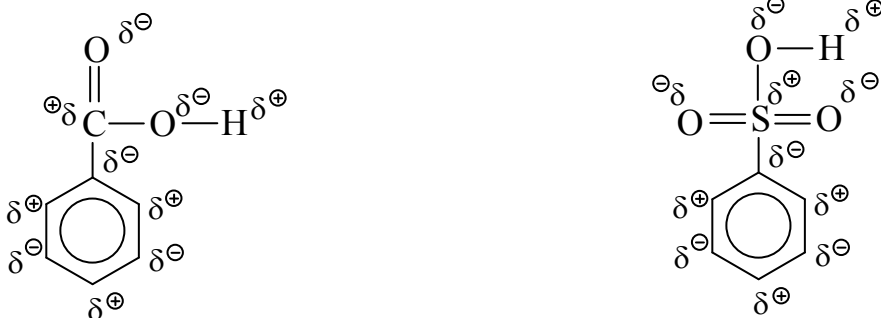


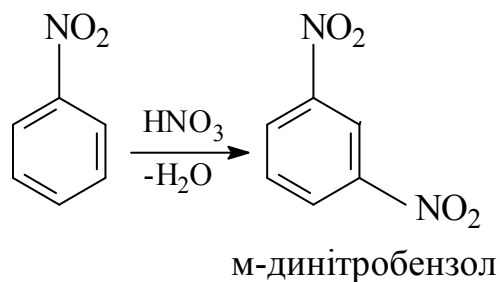
о-нітрофенол

п-нітрофенол

Замісники I роду можна розташувати по силі їх орієнтуючої дії в такий **ряд (Голлеман):** $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{OR} > \text{NHCOCH}_3 > \text{OCOCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$.

Замісники II роду – радикали, здатні відтягувати на себе електрони, тобто приймати електрони від реагуючої з ними речовини, наприклад, бензольного кільця. Це – електронно-акцептори, їх наявність в молекулі ускладнює реакції з електрофільними реагентами і, навпаки, полегшує реакції з нуклеофільними. Вплив замісників II роду на розподіл електронної густини виражається в тому, що, відтягуючи електрони на себе, вони тим самим зменшують електронну густину δ^{\oplus} у атомів Карбону, що знаходяться в орто- та пара-положеннях до першого і збільшують її δ^{\ominus} у мета-Карбонів:

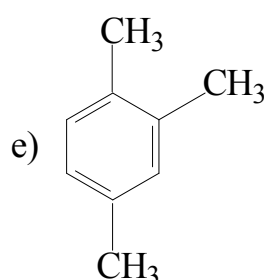
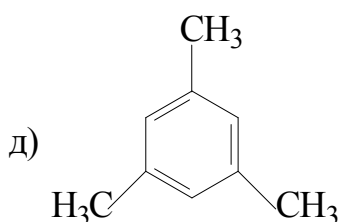
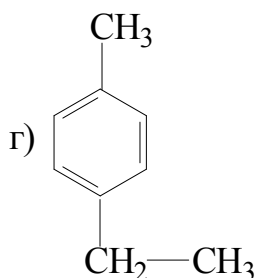
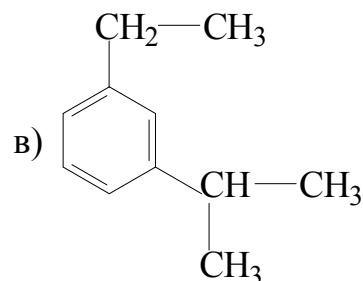
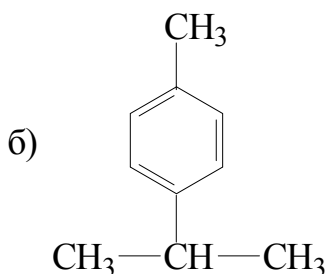
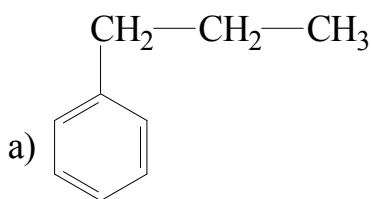




Замісники II роду можна розмістити по силі їх дії в такий ряд (**Голлеман**):
 $\text{COOH} > \text{SO}_3\text{H} > \text{NO}_2$.

Приклади вирішення завдань

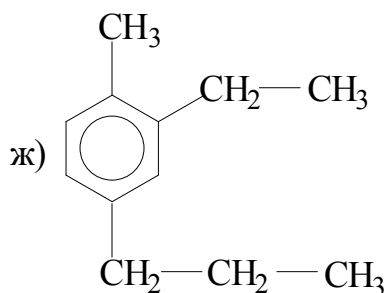
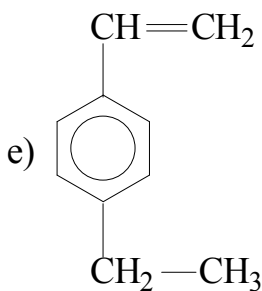
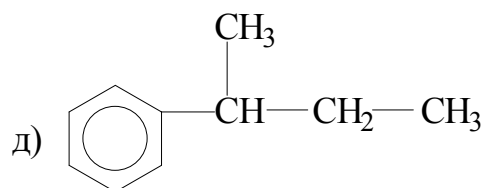
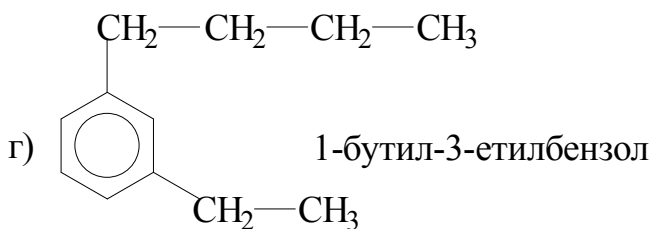
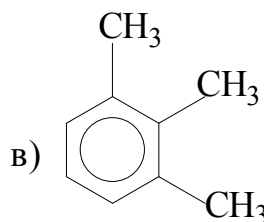
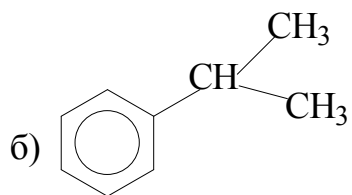
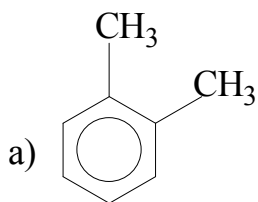
Приклад 1. Назвіть наступні сполуки:



Вирішення: а) пропілбензол; б) 1-метил-4-ізопропілбензол; в) 1-етил-3-ізопропілбензол; г) 1-метил-4-етилбензол; д) 1,3,5-триметилбензол; е) 1,2,4-триметилбензол.

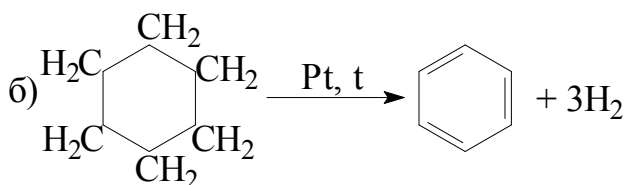
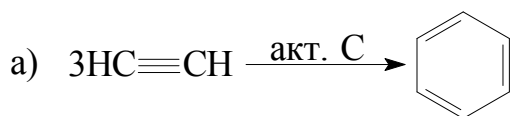
Приклад 2. Напишіть структурні формули наступних сполук: а) о-ксилол; б) ізопропілбензол; в) 1,2,3-триметилбензол; г) 1-бутил-3-етилбензол; д) втор-бутилбензол; е) п-етилстирол; ж) 1-метил-2-етил-4-пропілбензол.

Вирішення:



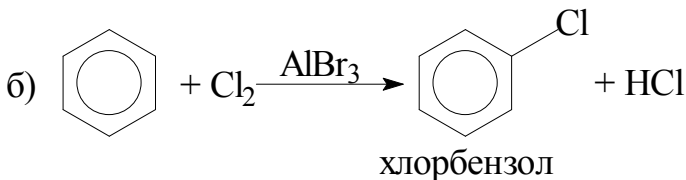
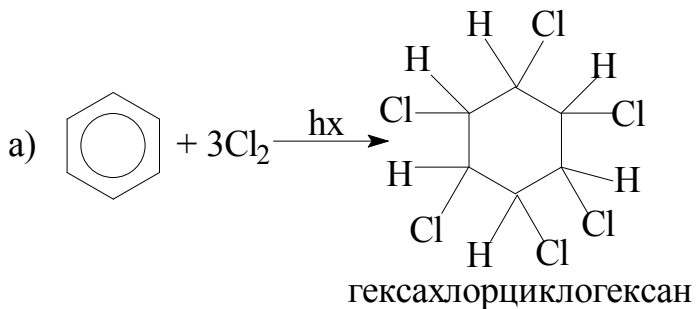
Приклад 3. Напишіть схеми отримання бензолу з наступних вихідних речовин: а) ацетилену; б) циклогексану.

Вирішення:

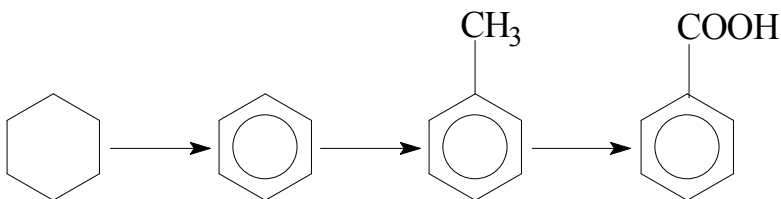


Приклад 4. Закінчіть рівняння реакцій між бензолом і хлором, що відбуваються за таким типом реакцій: а) приєднання; б) заміщення.

Вирішення:

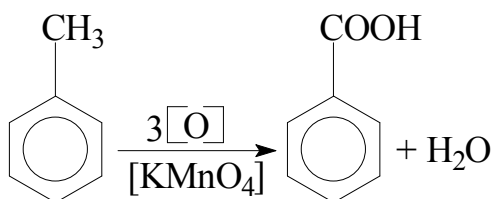
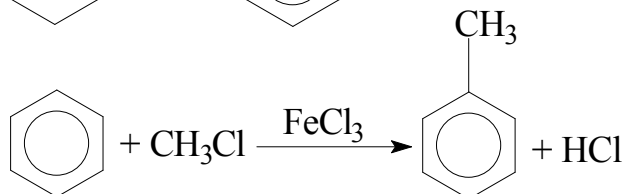
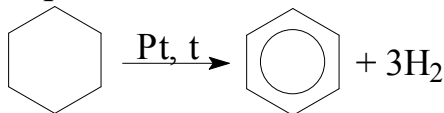


Приклад 5. Напишіть рівняння реакцій, які треба провести для здійснення таких перетворень:



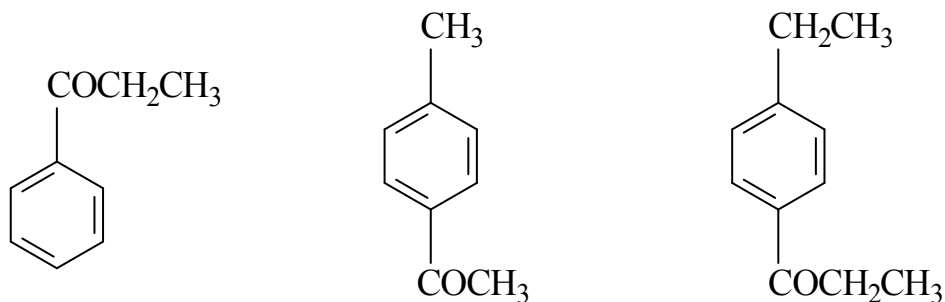
Вкажіть умови перебігу реакцій.

Вирішення:

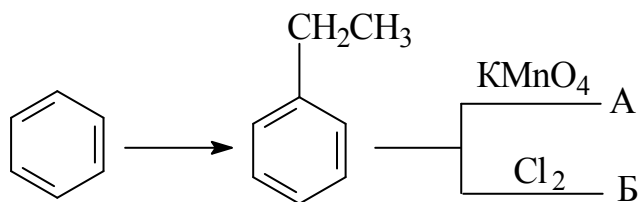


Практичні завдання

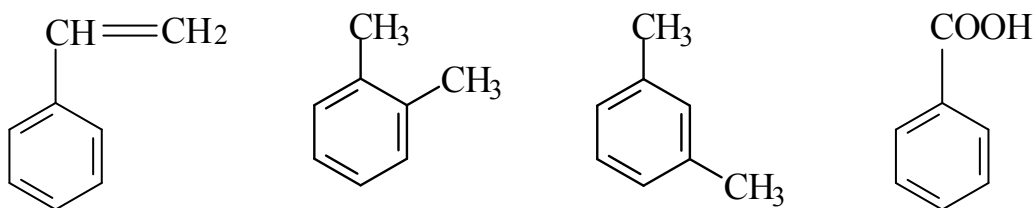
- Отримайте реакцією Вюрца-Фіттіга: а) *n*-етилтолуол; б) ізобутилбензол.
- Які ароматичні вуглеводні утворюються при відновленні кетонів, що мають будову:



3. Здійснить перетворення:



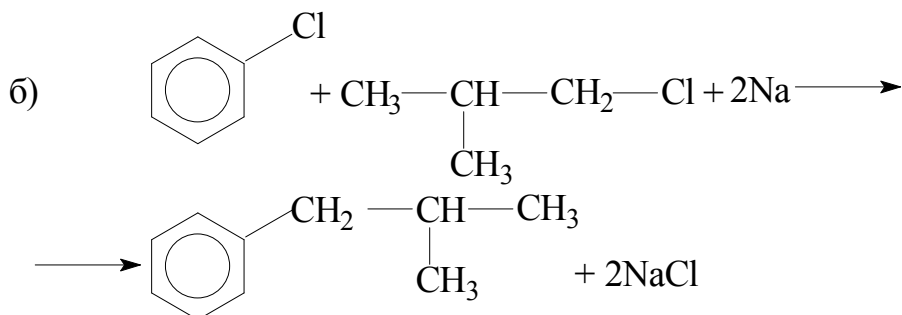
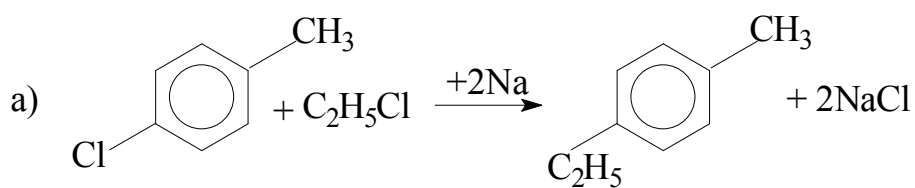
4. Назвіть сполуки:



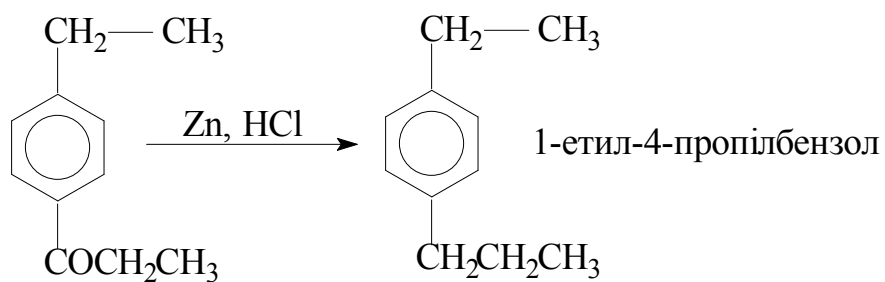
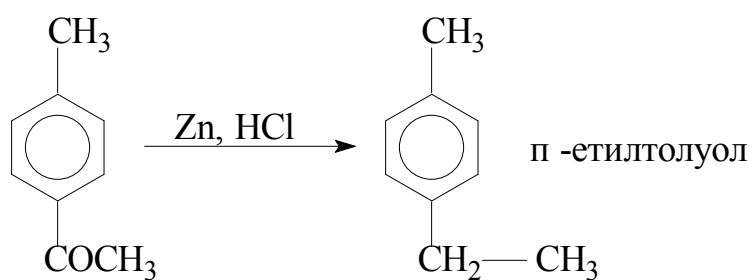
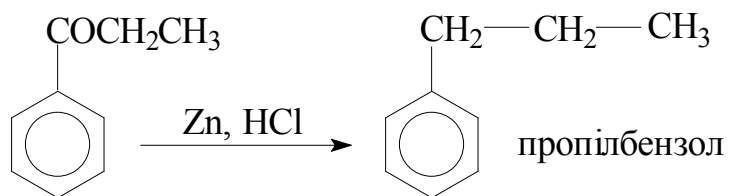
5. Які вуглеводні утворяться при дії металічного натрію на суміш галогенопохідних: а) бромбензолу та бромистого ізопропілу; б) п-бромтолуолу та бромистого етилу.
6. Проведіть реакцію Фріделя-Крафтса для: а) бензолу та бромистого етилу; б) толуолу та бромистого ізопропілу; в) бензолу та етилену.
7. Проведіть нітрування: а) фенолу; б) бромбензолу; в) толуолу; г) кумолу.
8. Проведіть сульфування; а) етилбензолу; б) бензойної кислоти; в) ізопропілбензолу.
9. Подіяти на бензол надлишком хлору (під впливом ультрафіолетового випромінювання) та водню. Скласти відповідні рівняння реакцій та назвати продукти реакцій.
10. Провести реакцію бромовання толуолу. Назвати продукти реакцій.

Відповіді на практичні завдання

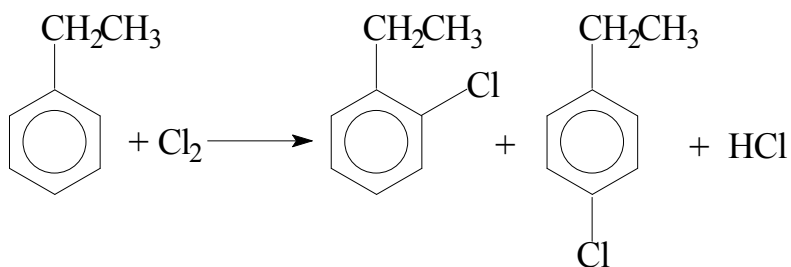
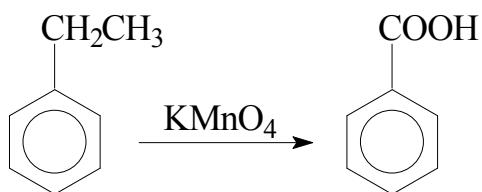
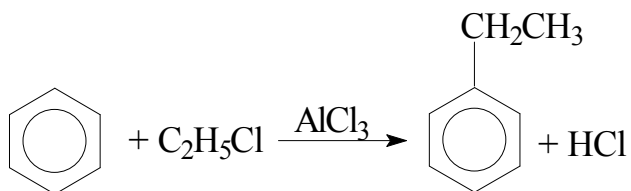
1.



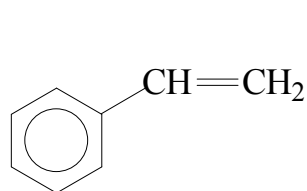
2.



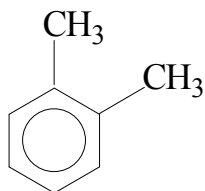
3.



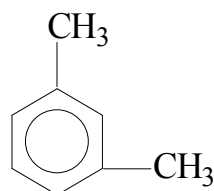
4.



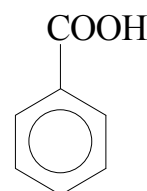
стирол



о-ксилол

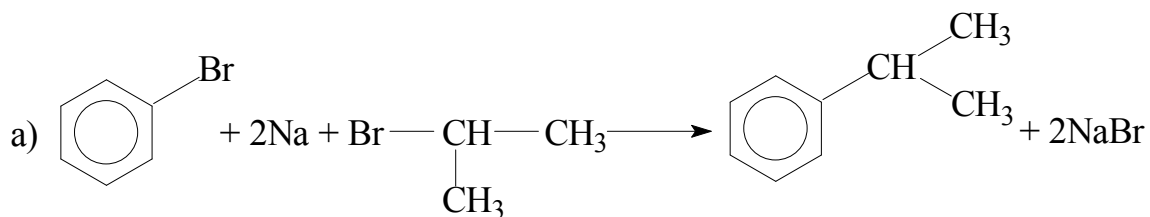


м-ксилол

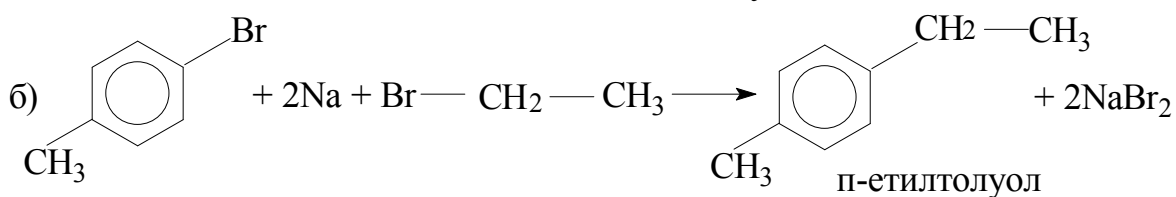


бензойна кислота

5.

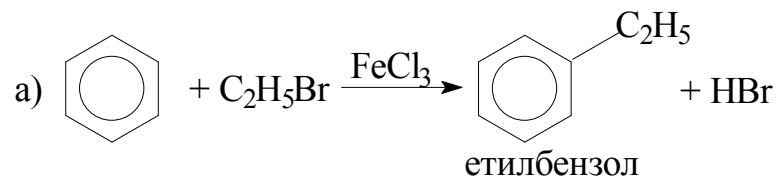


кумол

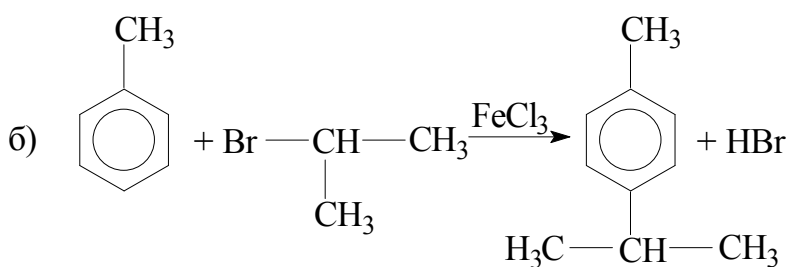


п-этилтолуол

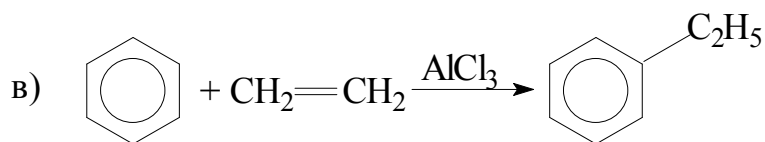
6.



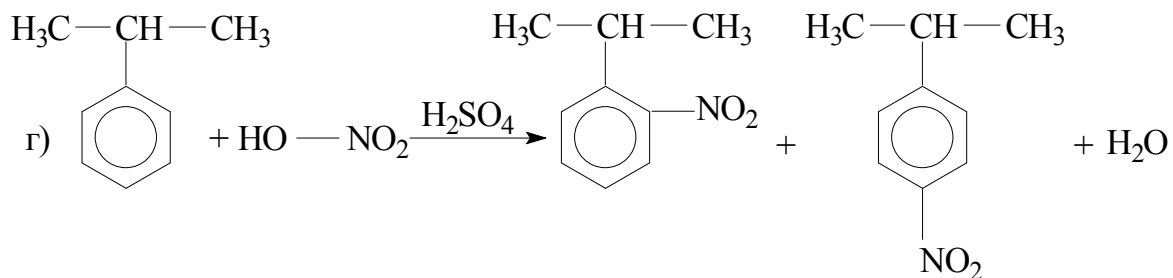
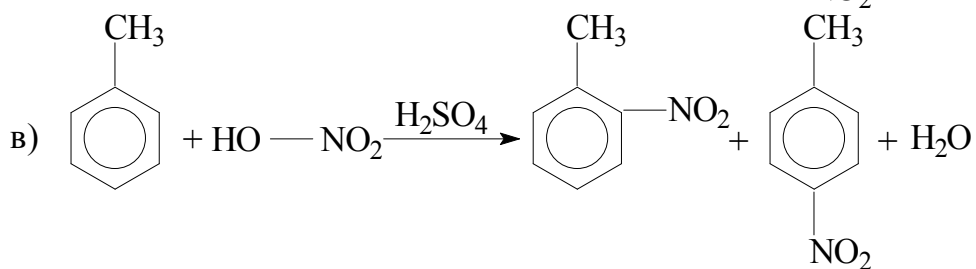
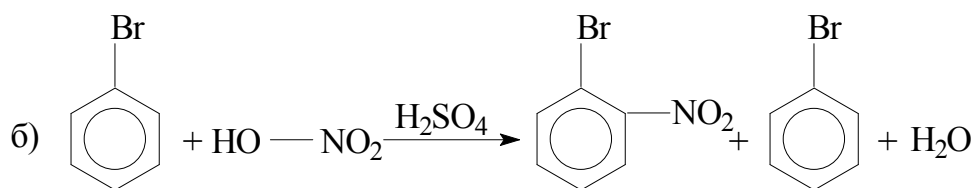
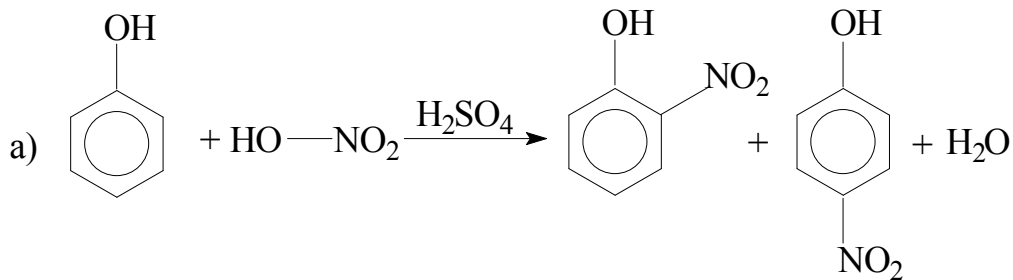
этилбензол



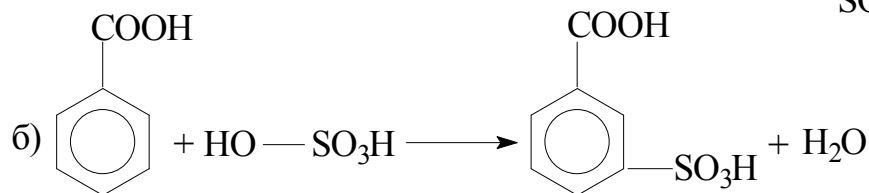
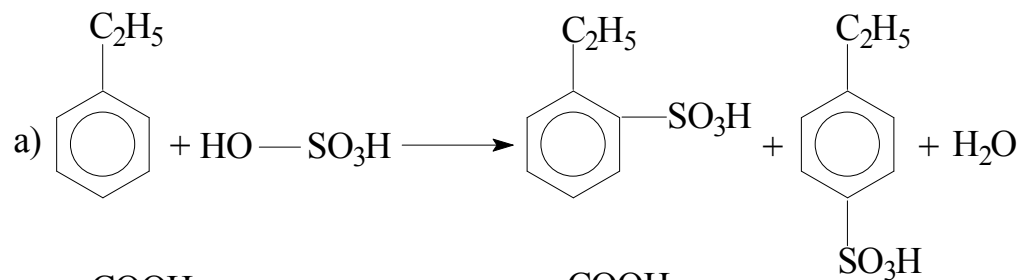
6.



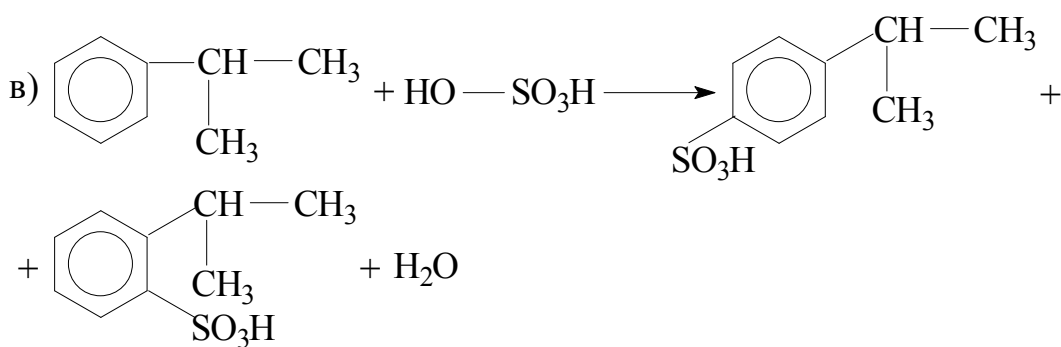
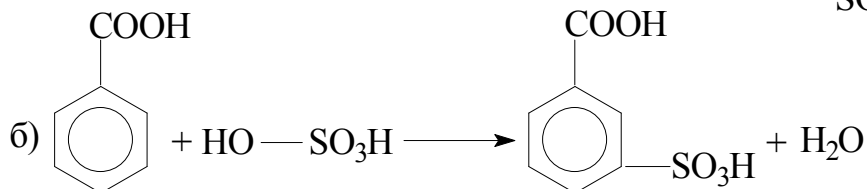
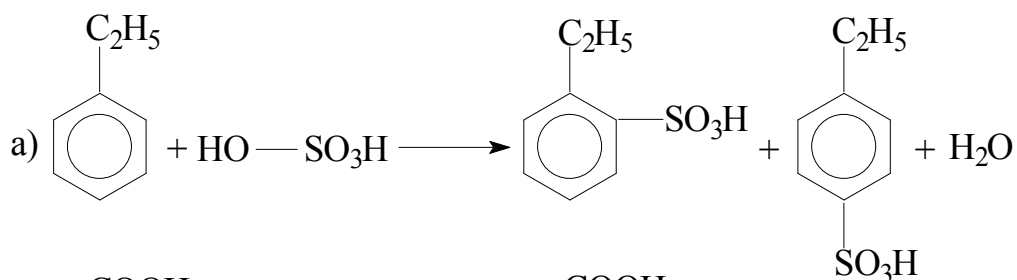
7.



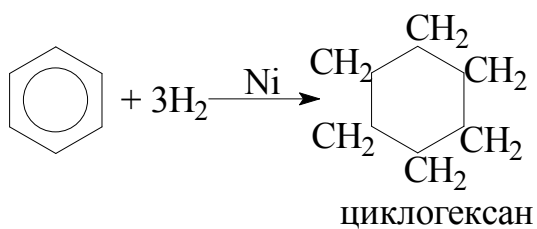
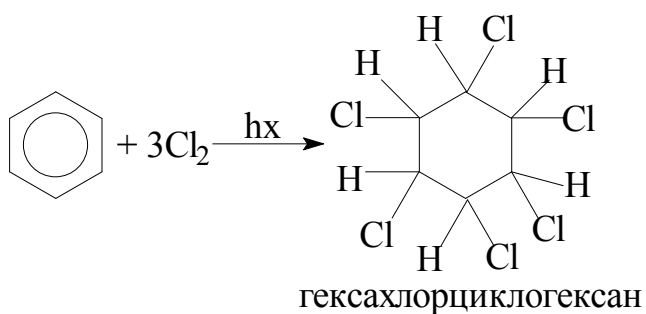
8.



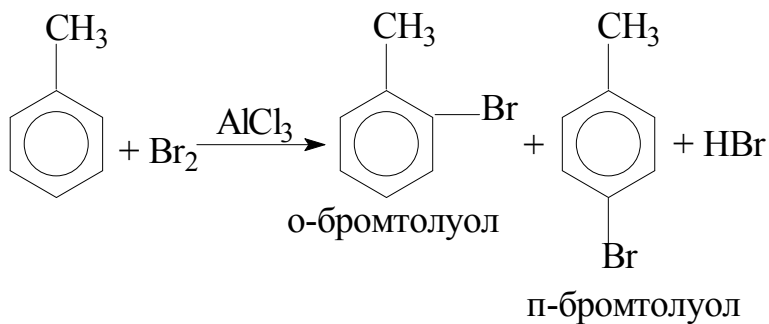
8.



9.



10.

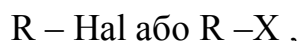


РОЗДІЛ 6. ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ

Теоретичні основи

Галогенопохідними вуглеводнів називаються продукти заміщення одного або декількох атомів Гідрогену в молекулі вуглеводню на галогени.

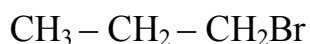
Органічні сполуки можуть містити в собі атоми будь-якого галогену (флуору, хлору, броду, йоду) у різних кількостях. Загальна формула галогенопохідних може бути зображена таким чином:



де Hal або X – атом галогену. Галогенопохідні входять до складу будь-якого класу органічних сполук.

Ізомерія

Ізомерія галогенопохідних залежить від двох факторів: від будови карбонового ланцюга та від положення в ньому галогену. Тому число ізомерів у них набагато більше, ніж у відповідних їм вуглеводнів. Наприклад, ізомерія галогенопохідних починається з третього члена гомологічного ряду – пропану (у парафінів, як відомо, з бутану). При заміщенні в ньому атома Гідрогену на галоген, отримуємо два ізомерних галогенопохідних:



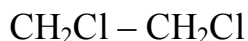
первинний бромистий
пропіл; 1-бромпропан



вторинний бромистий
пропіл; 2-бромпропан

Номенклатура

Назви простих двовалентних радикалів, які утворюються відщепленням двох атомів Гідрогену від двох сусідніх атомів Карбону, звичайно отримують від назв відповідних алканів, додаючи до них закінчення *-ен*:



хлористий етилен



хлористий пропілен

Назви радикалів, які утворюються відщепленням двох атомів Гідрогену від крайнього атома Карбону, мають закінчення *-іден*:



хлористий етиліден



йодистий пропіліден

Вуглеводневий радикал дигалогенопохідних, в яких атоми галогену знаходяться біля двох крайніх атомів Карбону, складаються з ряду залишків – CH₂– або метиленів, відповідно утворюються і їх назви:

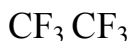


хлористий триметилен

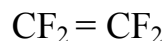


бромистий пентаметилен

Галогенопохідні, в яких усі атоми Гідрогену, що входять до складу молекули, заміщені на галогени, називаються пергалогенопохідними:



перфлуоретан



перфлуоретилен

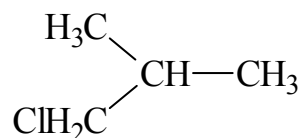
Номенклатура IUPAC утворює назви галогенопохідних сполук від назв вуглеводнів, причому попереду ставляться назва галогену і цифра, що позначає, при якому атомі Карбону від початку ланцюга знаходиться галоген:



2-хлорпропан

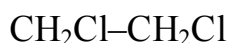


4-бромбутен-1



1-хлор-2-метилпропан

Ди- та полігалогенопохідні називаються за тими ж правилами, що і моногалогенопохідні:



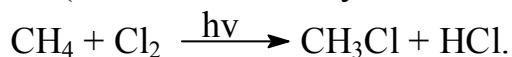
1,2-дихлоретан



1,1-дихлоретан

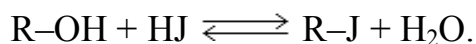
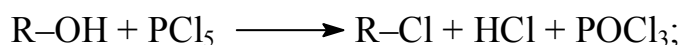
Способи утворення

1. Реакція металенсії (дія на насичені вуглеводні галогеном та світлом):

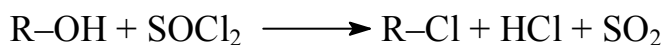


Заміщення може йти і далі з утворенням полігалогідних сполук. Із галогенів енергійніше за інших діє фтор, однак, ця реакція проходить досить бурхливо і часто супроводжується вибухами і обвуглюванням речовини, тому цей спосіб застосовується для препаративних цілей тільки в особливих, ретельно розроблених умовах. Вельми енергійно діє хлор, менш енергійно – бром і йод.

2. Синтез зі спиртів. Заміщення гідроксилу в спиртах на галоген:

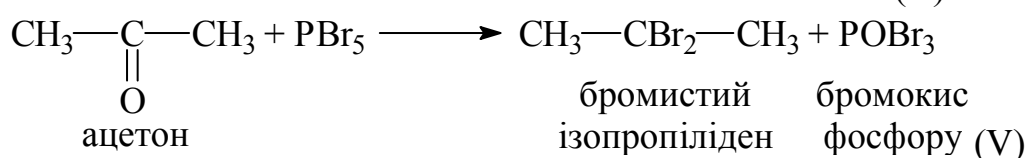
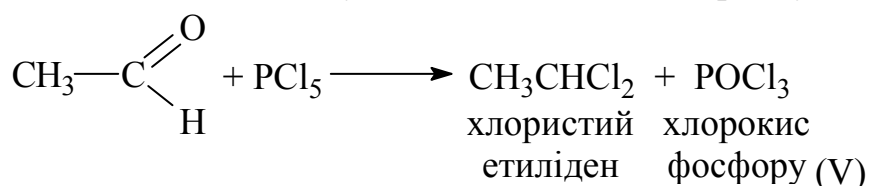


Остання реакція – оборотна. Щоб змістити рівновагу праворуч, використовують концентровані кислоти і насичують спирт газоподібними галогеноводнями. Добрі результати отримують, діючи на спирти хлористим тіонілом SOCl_2 :

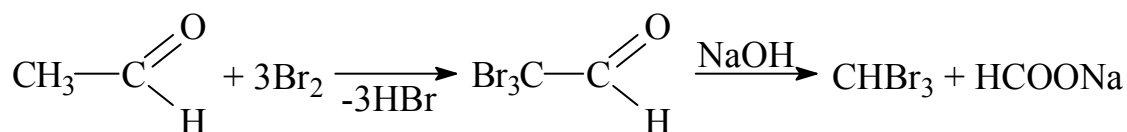


У цьому випадку всі побічні речовини являють собою газоподібні сполуки, добре розчинні у воді і тому легко відділяються від утвореного галогеналкілу.

3. Синтез із альдегідів і кетонів. Це загальний метод синтезу дигалогенопохідних з двома атомами галогену біля одного атома Карбону:

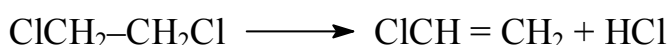


Дією відповідного галогену в лужному розчині на ацетальдегід отримують галоформи (CHCl_3 – хлороформ, CHBr_3 – бромформ, CHI_3 – йодоформ):



4. Утворення ненасичених галогенопохідних вуглеводнів:

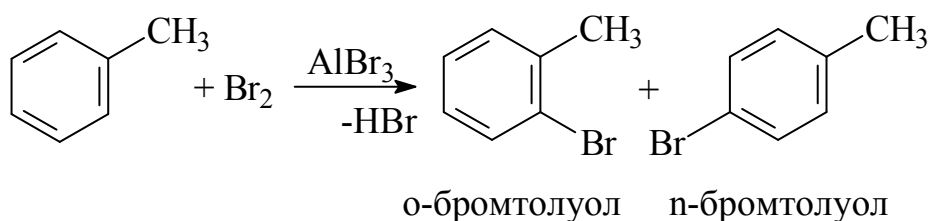
а) крекінгом дихлоретану (каталізатор Al_2O_3):



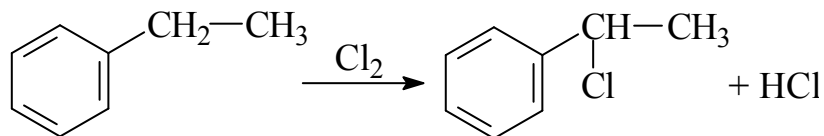
б) приєднанням гідроген хлориду до ацетилену:



5. Синтез ароматичних галогенопохідних. В алкілбензолах у залежності від умов реакцій заміщення водню галогеном може відбуватись як у ядрі, так і в боковому ланцюзі. Розглянемо галогенування толуолу. При дії на нього бром у присутності каталізаторів (Fe, Al та ін.) при низьких температурах бромовання йде переважно у ядро:



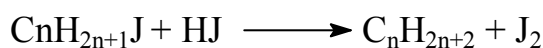
Якщо процес проводити при відсутності каталізаторів при температурах вище 373 К, при опромінуванні УФ-світлом або в присутності пероксидів, то галоген направляється завжди в α -положення бокового ланцюга:



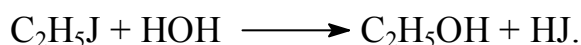
Хімічні властивості

Галоїдні алкіли є одними з найбільш реакційно-здатних органічних сполук, тому ними користуються в лабораторіях і в техніці для великої кількості синтезів. Більша частина реакцій галоїдних алкілів полягає в обміні атомів галогену на різноманітні радикали, причому частіше всього атом галогену з'єднується з атомом металу або з атомом Гідрогену, а алкіл – з другою частиною молекули реагенту.

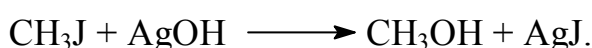
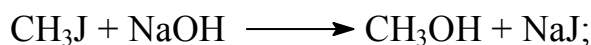
1. Відновлення. Галогенопохідні відновлюються у парафінові вуглеводні:



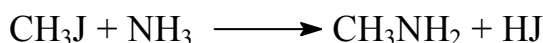
2. Гідроліз. Дією води на галогеналкани утворюються спирти:



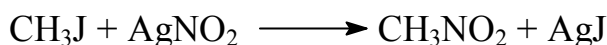
Реакції з їдким лугом або аргентум гідроксидом можна зобразити як реакції обміну:



3. Дія амоніаку (амоніліз). Дією амоніаку можна утворити аміни:



4. Дія аргентум нітрити. При нагріванні з аргентум нітритом утворюються нітросполуки:



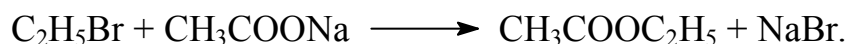
5. Дія ціанідів. З ціанідами металів утворюються органічні ціанідні сполуки – нітрили та ізонітрили:



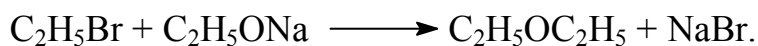
Приклади вирішення завдань

Приклад 1. Скласти рівняння реакцій взаємодії бромистого етилу з речовинами: а) натрій ацетатом; б) натрій етилатом; в) металічним магнієм.

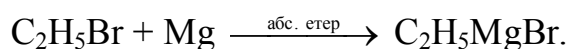
Вирішення: При взаємодії бромистого етилу з натрій ацетатом утворюється складний ефір (естер) – етилацетат і виділяється натрій бромід:



При взаємодії бромистого етилу з натрій етилатом утворюється простий етер – діетиловий етер і виділяється натрій бромід:

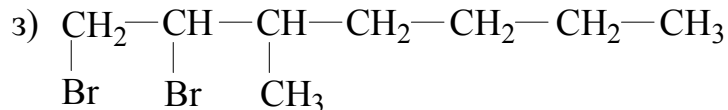
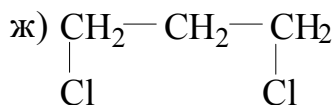
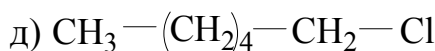
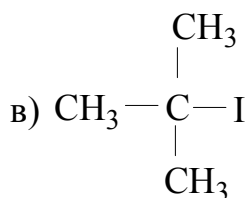
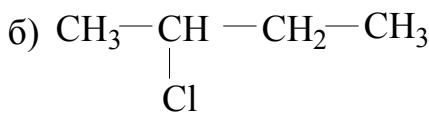
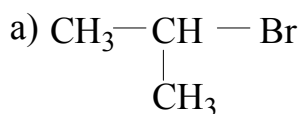


Реакція взаємодії бромистого етилу з металічним магнієм протікає у середовищі абсолютного етеру і призводить до утворення магнійорганічної сполуки (реактив Гриньяра) – бромистого етил-магнію:



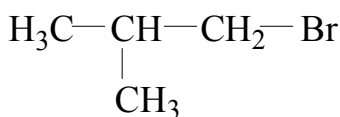
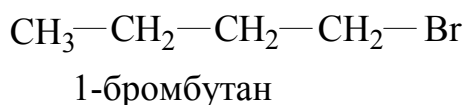
Приклад 2. Напишіть структурні формули наступних сполук: ізопропілброміду; втор-бутилхлориду; трет-бутильодиду, йодистого амілу, хлористого гексилу; 1,3-дихлорпропану; 1,2-дибром-3-метилгептану.

Вирішення:

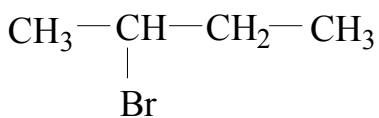


Приклад 3. Напишіть структурні формули усіх ізомерних сполук $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$. Назвіть їх за номенклатурою ІУРАС.

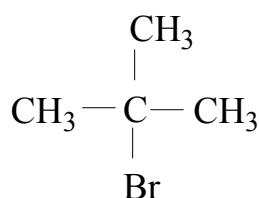
Вирішення:



1-бром-2-метилпропан

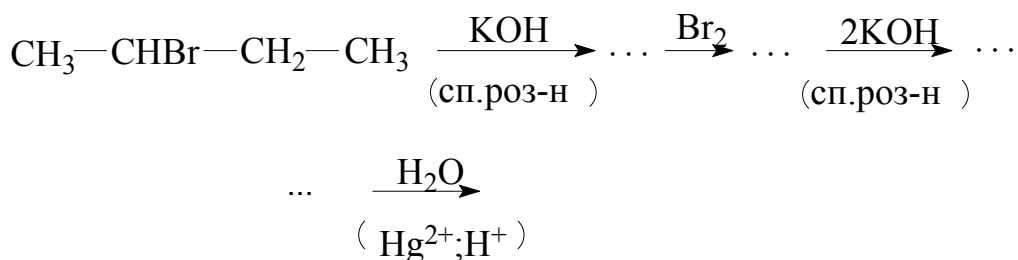


2-бромбутан

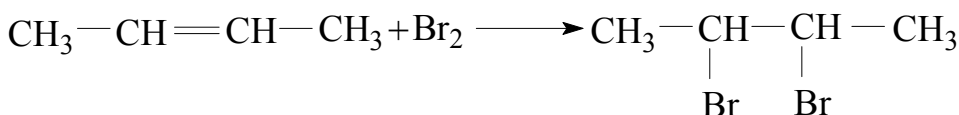
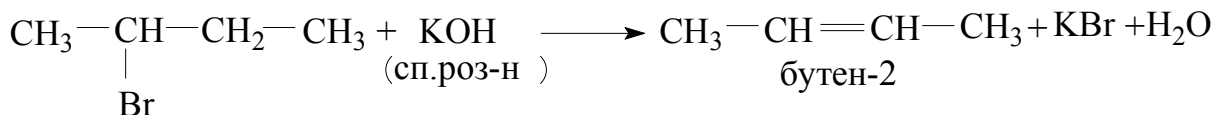


2-бром-2-метилпропан

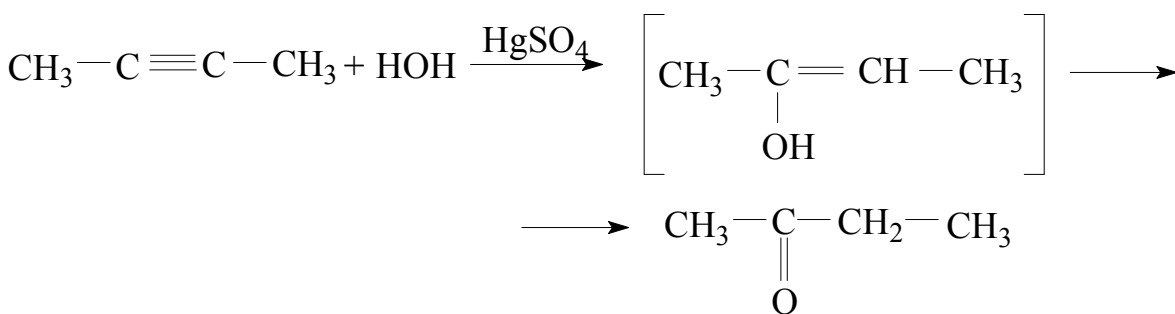
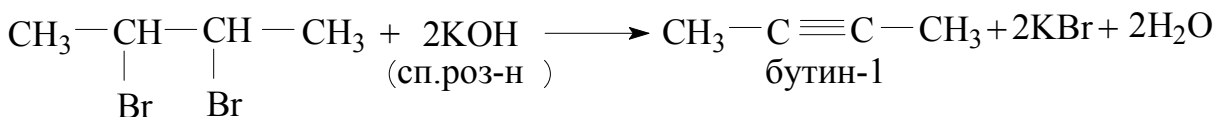
Приклад 4. Заповніть наступну схему перетворень:



Вирішення:



2,3-дибромбутан

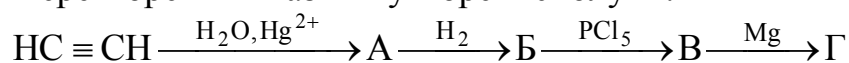


бутанон-2

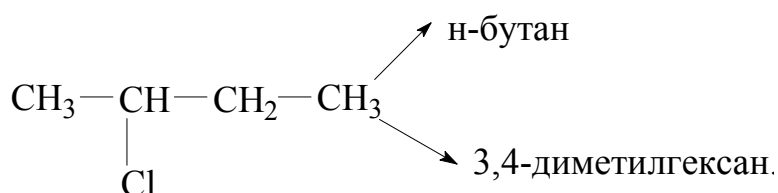
Практичні завдання

1. Напишіть структурні формули сполук: а) бромистий бутиліден; б) 3-хлор-2,2-диметилгексан; в) хлористий тетраметилен; г) йодистий пропілен.

- Напишіть структурні формули сполук: а) бромистий вініл; б) 2-хлор-3-метил-гексен-1; в) о-бромтолуол; г) йодистий втор-бутил; д) фтористий ізопентил.
- Написати структурні формули усіх ізомерних галогенопохідних вуглеводнів складу C_4H_9Br та назвати їх за міжнародною номенклатурою.
- Отримайте 2-хлорбутан виходячи з: а) алкану; б) алкену; в) спирту.
- Перетворіть хлористий ізобутил у насичений вуглеводень: а) з тією ж будовою карбонового скелету; б) з подвійним числом атомів Карбону.
- Здійсніть перетворення і назвіть утворені сполуки:

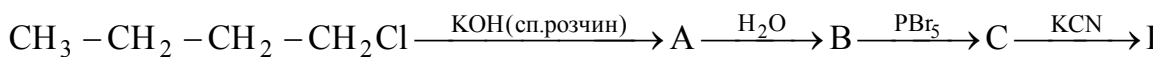


- Здійснити перетворення:



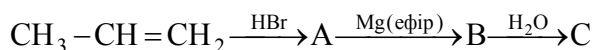
Скласти відповідні рівняння реакцій.

- Провести реакції взаємодії бромистого ізобутилу з речовинами: а) металічним натрієм; б) водним розчином лугу; в) спиртовим розчином лугу; г) металічним магнієм; д) етилатом натрію. Назвати продукти реакції.
- Отримати 1-бромбутан виходячи із: а) бутилового спирту; б) бутену-1. Скласти відповідні рівняння реакцій.
- Здійснити перетворення:



Назвати проміжні та кінцевий продукти реакцій.

- Здійснити перетворення:

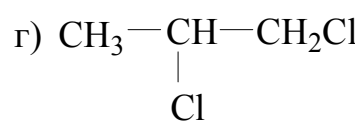
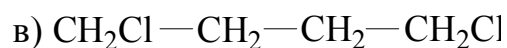
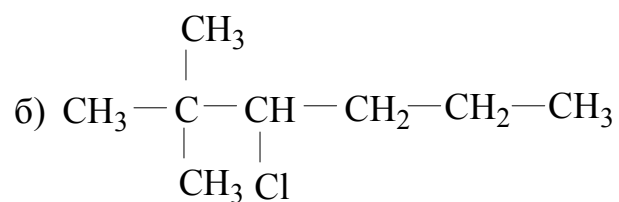
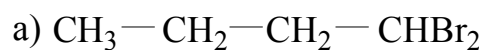


Назвати проміжні та кінцевий продукти реакцій.

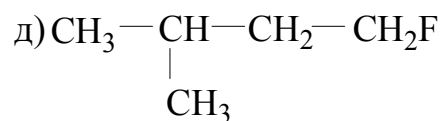
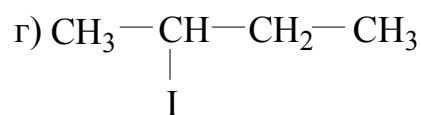
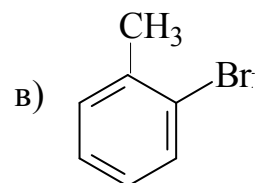
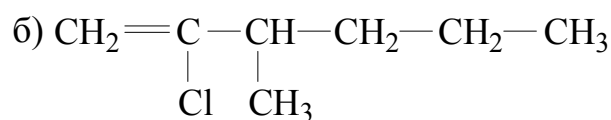
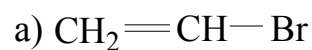
- Які ароматичні галогенопохідні утворюються при дії броду на толуол: а) в присутності кислот Льюїса; б) під дією ультрафіолетового випромінювання? Скласти відповідні рівняння реакцій.

Відповіді на практичні завдання

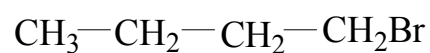
1.



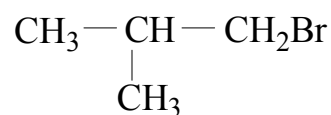
2.



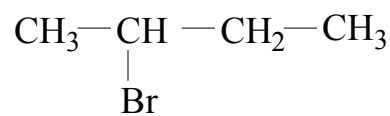
3.



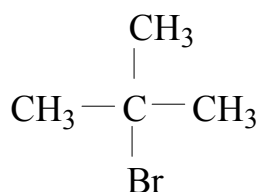
1-бромбутан



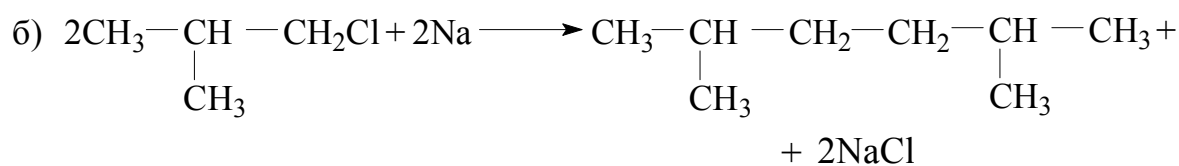
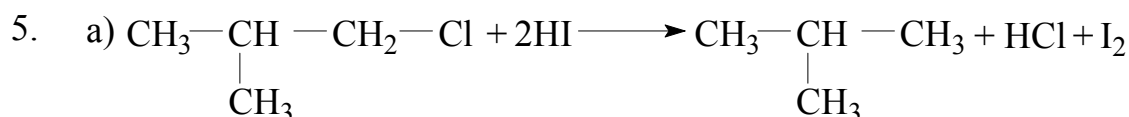
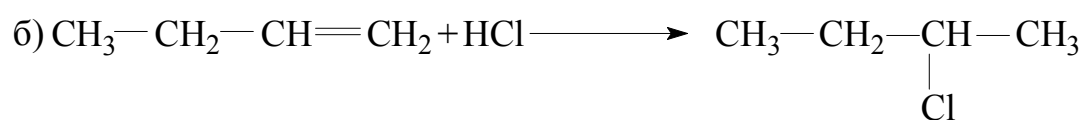
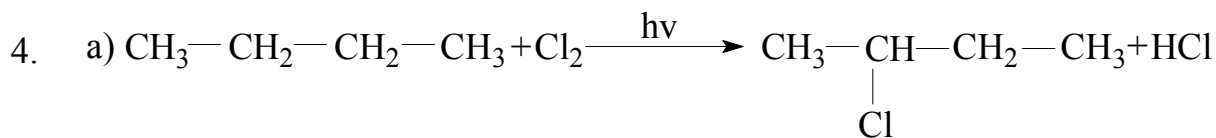
1-бром-2-метилпропан



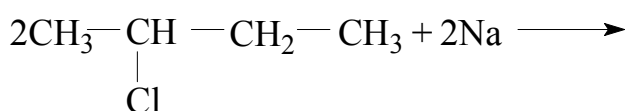
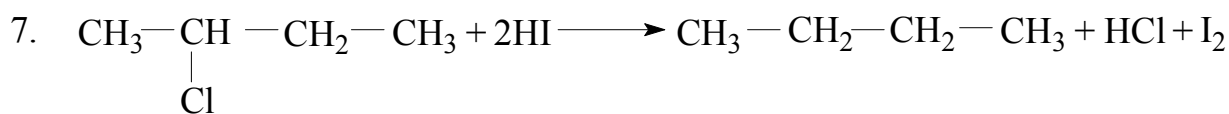
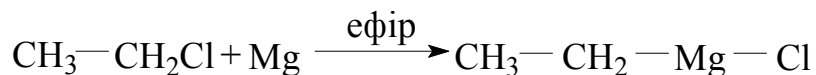
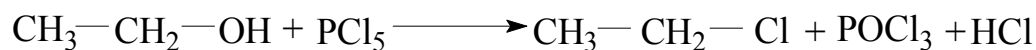
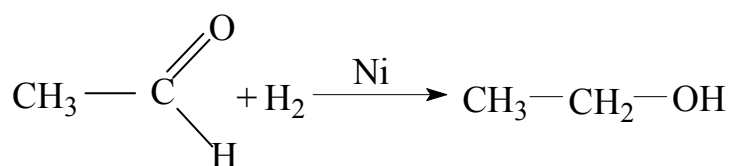
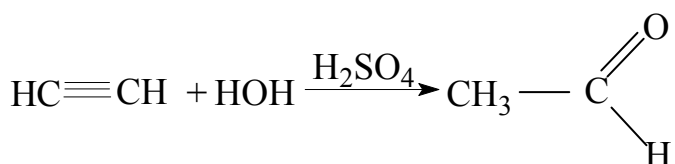
2-бромбутан

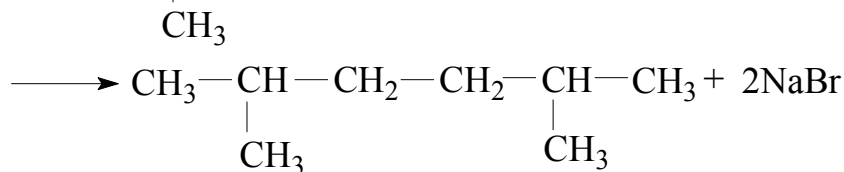
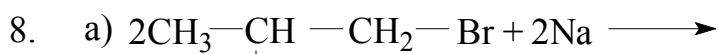
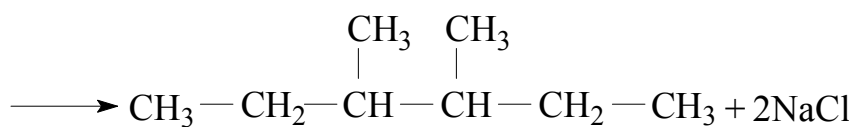


2-бром-2-метилпропан

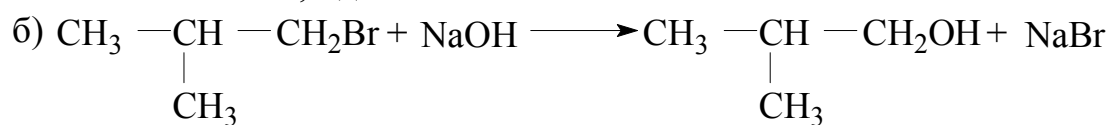


6.

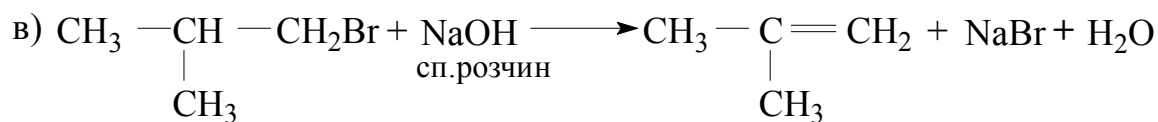




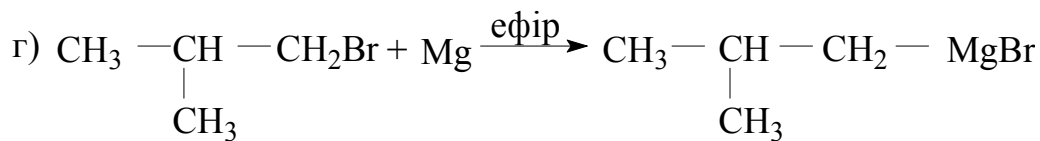
2,5-диметилгексан



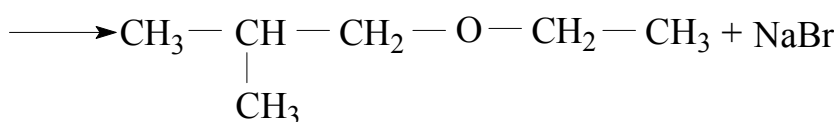
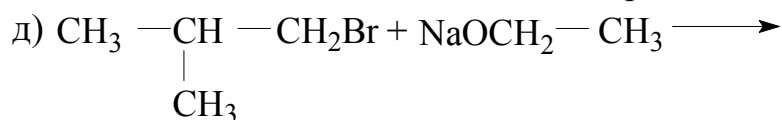
ізобутиловий спирт



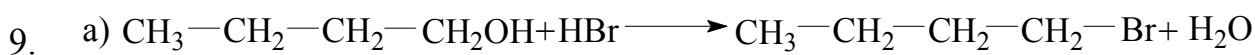
ізобутен



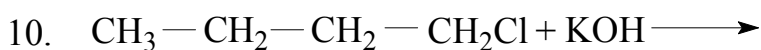
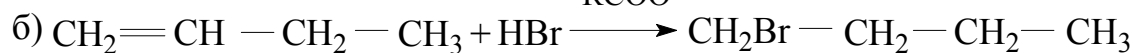
бромистий ізобутил-магній



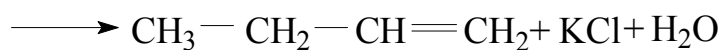
етилізобутиловий етер



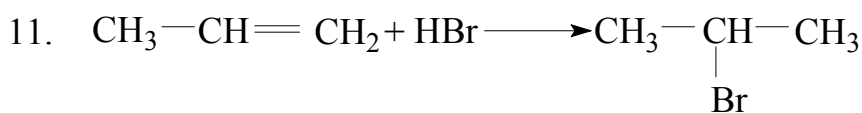
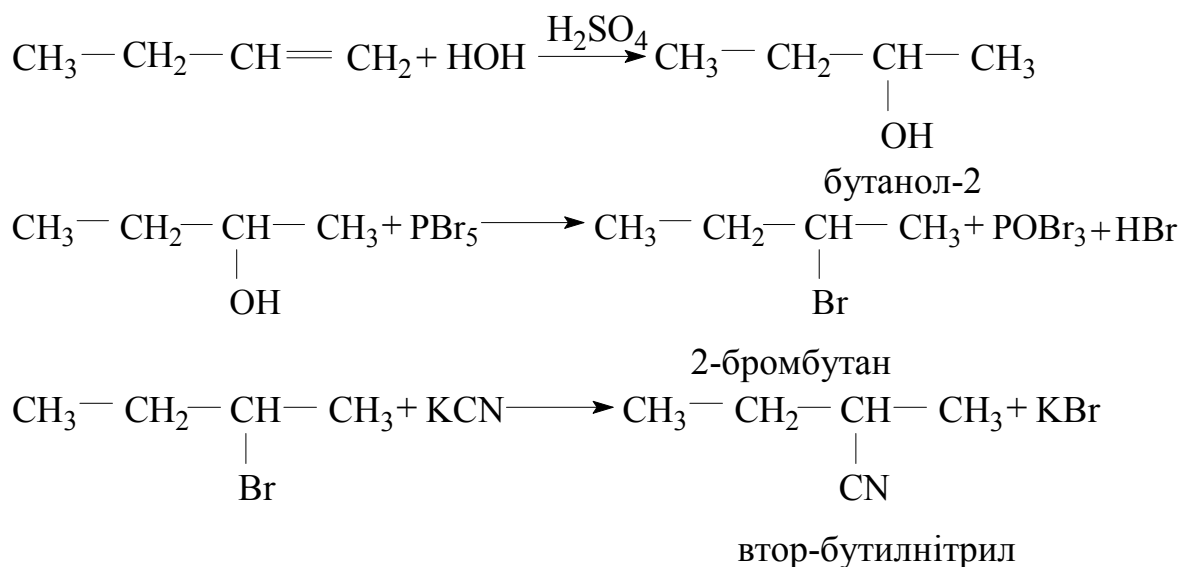
RCOO·



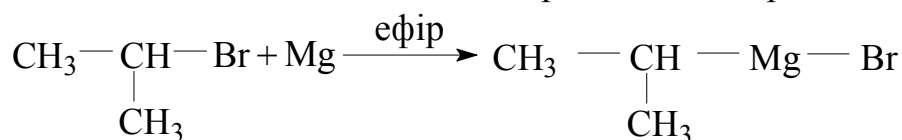
сп. роз-н



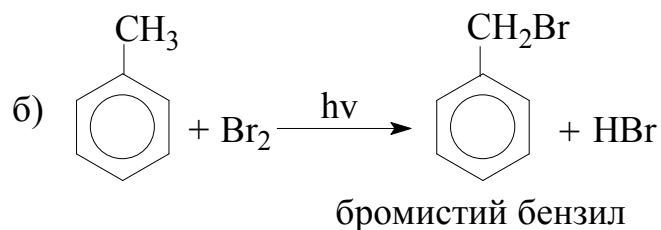
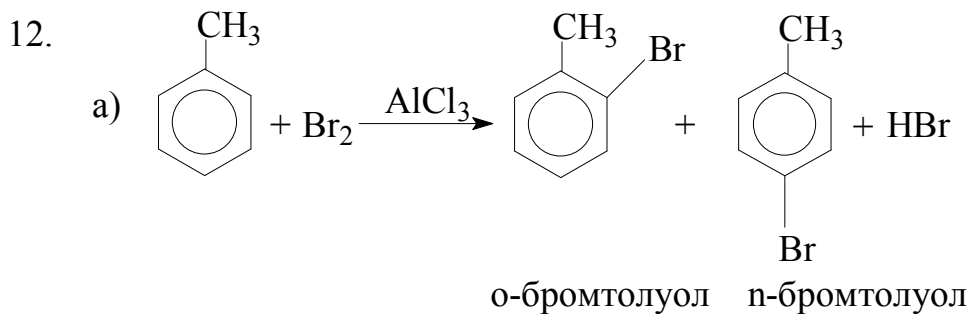
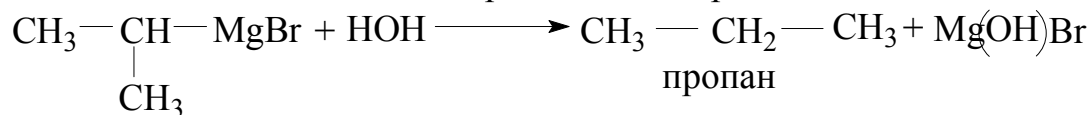
бутен-1



бромистий ізопропіл



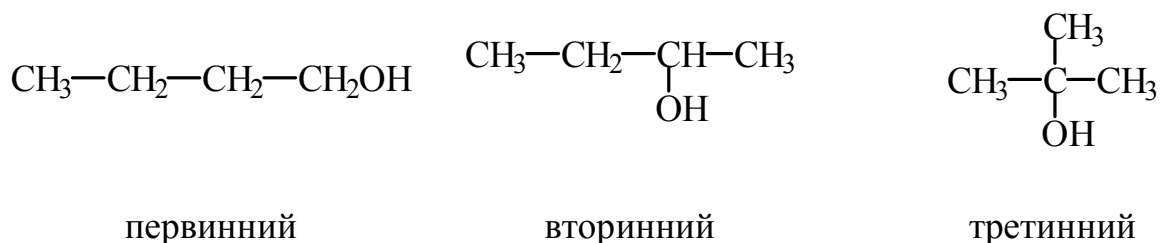
бромистий ізопропіл-магній



РОЗДІЛ 7. НАСИЧЕНІ ОДНОАТОМНІ СПИРТИ

Теоретичні основи

Спиртами називаються похідні вуглеводнів, що містять групу чи декілька груп $-\text{OH}$, яка називається гідроксильною групою, або гідроксилем. В залежності від кількості гідроксильних груп у молекулі розрізняють одно-, дво-, три- і багатоатомні спирти. Число ізомерів і характер ізомерії у спиртів такі ж, як і в моногалогеналкілів. Спирти можна також класифікувати за органічним радикалом, пов'язаним з гідроксилем, тобто таким же чином, як і вуглеводні: насичені спирти; ненасичені (ациклічні і циклічні); ароматичні спирти і т. ін. Крім того, спирти класифікують за характером атома Карбону, з яким пов'язаний гідроксил, тобто первинні, вторинні і третинні спирти:



Номенклатура

За історичною тривіальною номенклатурою назви спиртів походять від назв радикалів. Власне тому CH_3-OH називається метиловим спиртом, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$ – етиловим, $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{OH}$ – аміловим, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ – третбутиловим спиртами.

За номенклатурою IUPAC назви спиртів будуються за назвою вуглеводню з відповідним числом атомів Карбону, до яких додається закінчення *-ол*. При наявності у сполуці більш старших груп гідроксильна група позначається префіксом *гідрокси-* (*окси-*). За основний ланцюг обирається найдовший нерозгалужений ланцюг атомів Карбону, до складу якого входить атом Карбону, пов'язаний із гідроксильною групою; якщо сполука є ненасиченою, то до цього ланцюга включається і кратний зв'язок. Слід зазначити, що при визначенні початку нумерації гідроксильна функція має переваги перед галогеном, подвійним зв'язком та алкілом, отже, нумерацію розпочинають з того кінця ланцюга, ближче до якого розташована гідроксильна група:

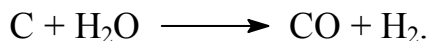


1-хлор-4-оксибутанон-2

4-хлор-2-етилбутен-2-ол-1

Способи утворення

1. Нагрівання під тиском карбон (II) оксиду і водню. При газифікації кам'яного вугілля іноді до повітря, необхідного для газифікації, додають водяну пару – при цьому відбувається його взаємодія з вуглецем:

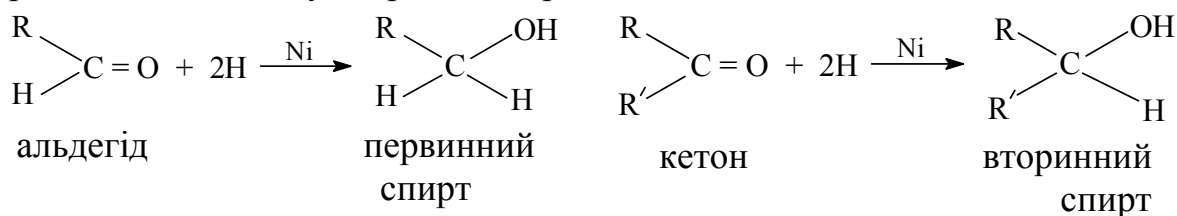


Такий газ називається **водяним**. Це чудова сировина для синтезу спиртів та інших органічних сполук. У присутності каталізаторів (Fe, Co) утворюється суміш спиртів, що називається **синтолом**:

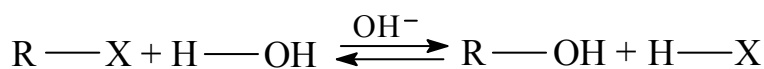


Змінюючи умови процесу, можна одержувати переважно ті чи інші спирти.

2. Відновлення альдегідів і кетонів. Альдегіди перетворюються в первинні, а кетони – у вторинні спирти:

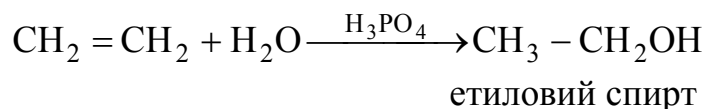


3. Гідроліз моногалогенопохідних водними розчинами лугів – один із загальних способів введення гідроксильної групи в молекули органічних сполук:

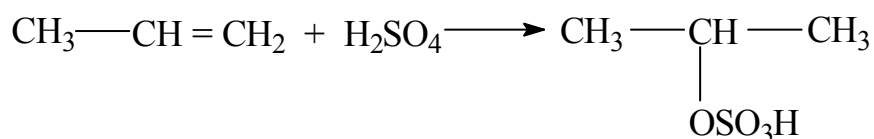


де X – галоген (Cl, Br, J).

4. Каталітична гідратація алкенів є основним методом одержання найпростіших спиртів (етилового, ізопропілового); каталізаторами можуть слугувати мінеральні кислоти (фосфатна, сульфатна):

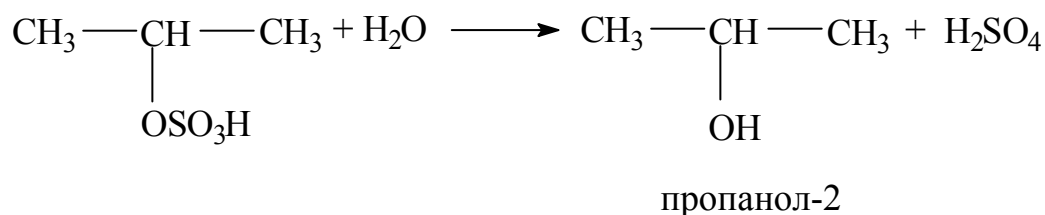


Реакція відбувається шляхом приєднання до алкена елементів кислоти; у відповідності з правилом Марковникова, складний ефір мінеральної кислоти (естер), що утворюється:



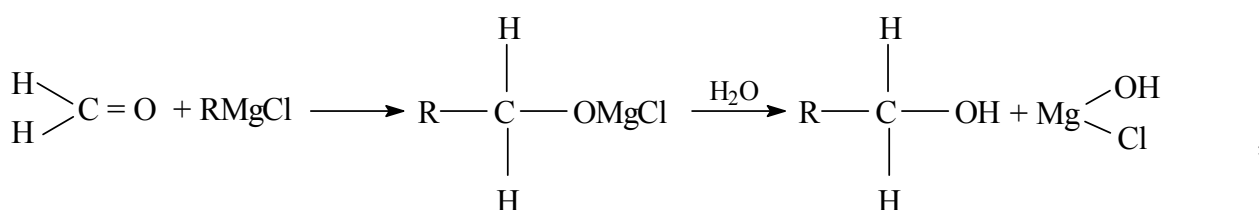
ізопропілсульфатна кислота

при гідролізі, дає спирт і сульфатну кислоту:

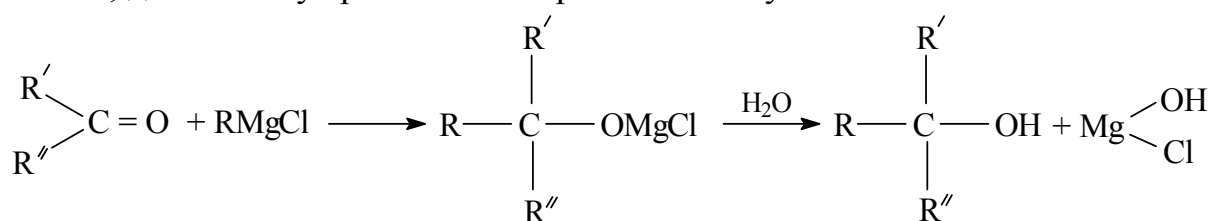


5. Синтез спиртів з використанням магнійорганічних сполук.

Приєднання магнійорганічних сполук (реактив Гриньяра) до альдегідів і кетонів дає можливість одержувати первинні, вторинні і третинні спирти. Для синтезу первинних спиртів на реактив Гриньяра діють формальдегідом:



для синтезу вторинних спиртів одним із альдегідів (але не формальдегідом), зрештою, для синтезу третинних спиртів застосовують кетони:

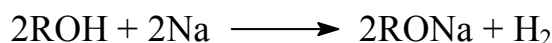


Хімічні властивості

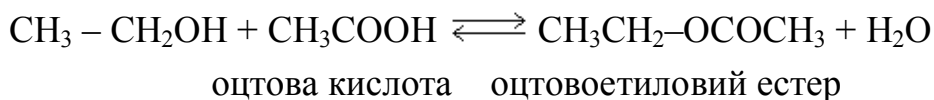
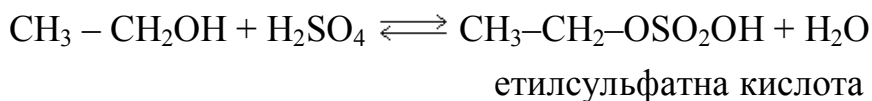
Спирти не мають яскраво виражених кислотних або основних властивостей; оскільки алкільна група є донором електронів, то електронна густина на атомі Оксигену підвищена і дисоціація зв'язку –ОН проходить у ще меншій мірі, ніж у молекулі води (для спиртів $pK_a = 18$). Реакції, у які вступають спирти, можна розбити на такі групи:

1. Реакції, які здійснюються за участю лише одного атома Гідрогену гідроксильної групи. Атом Гідрогену гідроксилу має певну рухливість і здатен до легкого заміщення.

1.1. Утворення алкоголятів металів. При дії на спирти лужних металів відбувається, хоч і менш бурхливо, взаємодія, подібна до взаємодії натрію з водою:

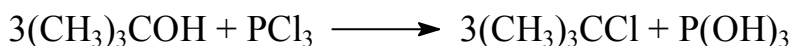


1.2. Утворення складних ефірів (реакція етерифікації). При нагріванні спиртів з мінеральними чи органічними кислотами утворюються складні ефіри (естери):

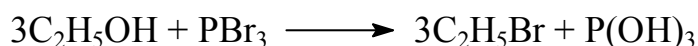


2. Реакції, що відбуваються за участю гідроксильної групи. Гідроксильна група спирту в деяких реакціях має відому рухливість і може заміщуватися або відщеплюватися.

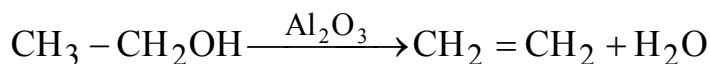
2.1. Взаємодія з неорганічними галогенангідритами. При дії неорганічних хлорангідридів на третинні і вторинні спирти відбувається в основному обмін гідроксилу на галоген:



Обмін гідроксилу на галоген відбувається і при дії PBr_3 і PI_3 на первинні спирти:

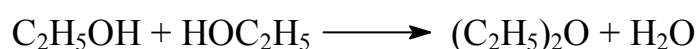


2.2. Дегідратація спиртів в олефіни. Всі спирти (крім метилового) при пропусканні їх парів над нагрітим до 648К алюміній оксидом відщеплюють воду й утворюють олефін:



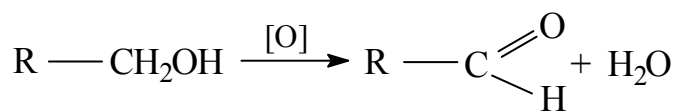
Особливо легко відщеплюється (елімінується) вода від третинних спиртів. Перетворення в олефін відбувається і при нагріванні спиртів з кислотами (щавлевою, фталевою, сульфатною). При цьому попередньо утворюється естер, який при нагріванні до високої температури розкладається до кислоти і олефіну.

2.3. Міжмолекулярна дегідратація. При нагріванні надлишку спирту з сульфатною кислотою або при пропусканні парів спирту крізь порошкоподібний безводний алюміній сульфат при 473 °К поряд із етиленовими вуглеводнями утворюється і простий ефір (етер):

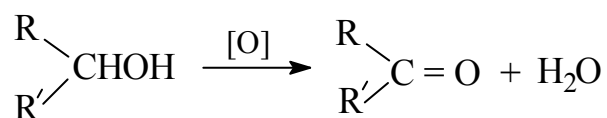


3. Реакції окиснення. Реакція окиснення у рідкій фазі цікава як метод синтезу альдегідів, кетонів і карбонових кислот. Застосовується для

встановлення будови спиртів. Первинні спирти при окисненні перетворюються на альдегіди і далі на кислоти:



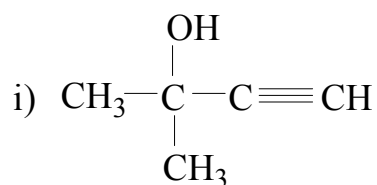
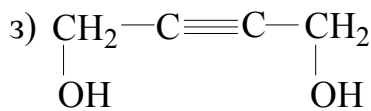
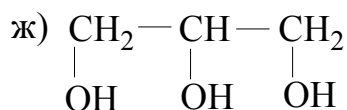
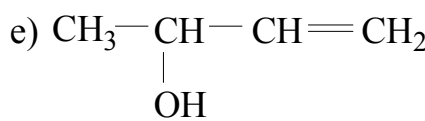
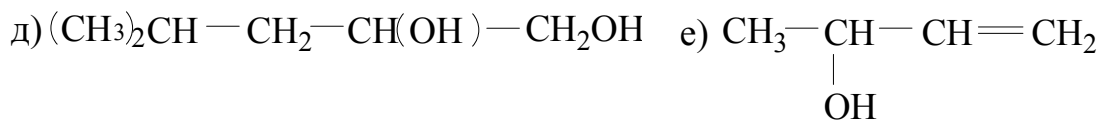
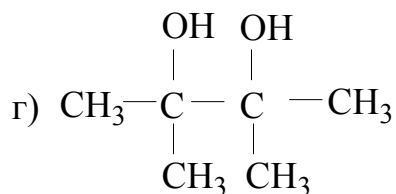
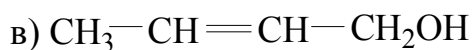
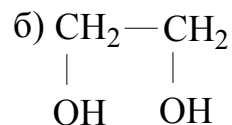
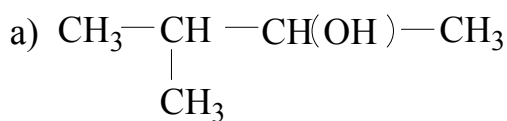
Вторинні – в кетони з тією ж кількістю атомів Карбону, що і в вихідному спирті:



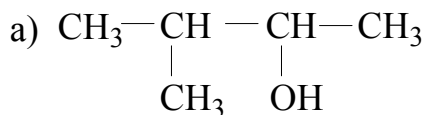
Окиснення третинних спиртів супроводжується руйнуванням карбонового ланцюга й утворенням карбонових кислот. Окисниками є хромова суміш, розчини калій перманганату або кисень повітря за участю мідного каталізатора.

Приклади вирішення завдань

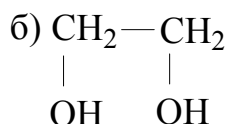
Приклад 1. Назвіть за номенклатурою IUPAC наступні спирти:



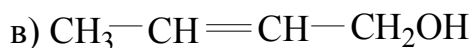
Вирішення:



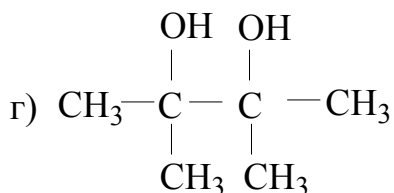
3-метилбутанол-2



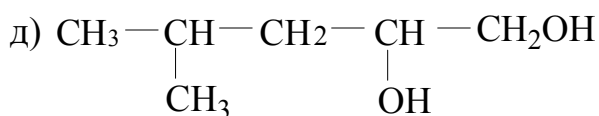
етиленгліколь



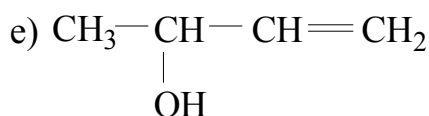
2-бутенол-1



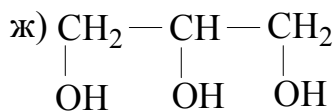
2,3-диметилбутандіол-2,3



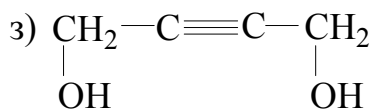
4-метилпентадіол-1,2



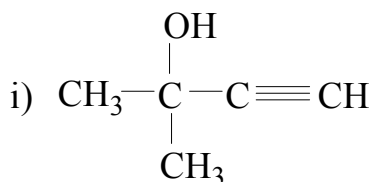
3-бутенол-2



гліцерин



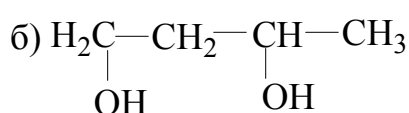
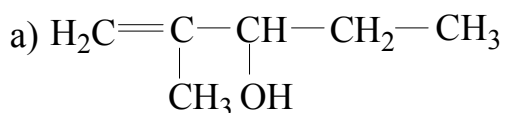
2-бутиндіол-1,4



2-метил-3-бутинол-2

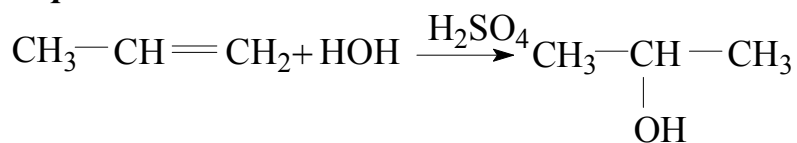
Приклад 2. Напишіть структурні формули сполук: а) 2-метил-1-пентен-3-олу; б) 1,3-бутандіолу.

Вирішення:

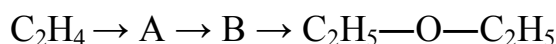


Приклад 3. Напишіть схему гідратації пропілену в присутності сульфатної кислоти.

Вирішення:

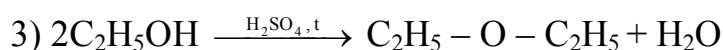
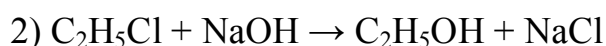
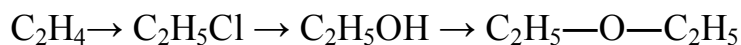


Приклад 4. Написати рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:



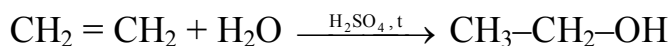
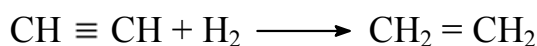
Вирішення:

Кінцевий продукт – діетиловий ефір – добувають із етанолу, отже, речовина В – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Від етилену до спирту можна перейти через галогенопохідне – А.



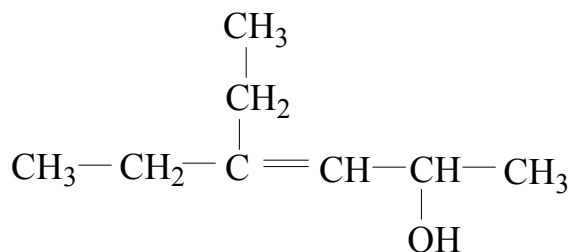
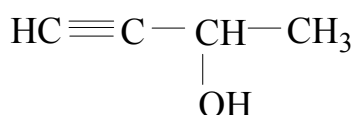
Приклад 5.

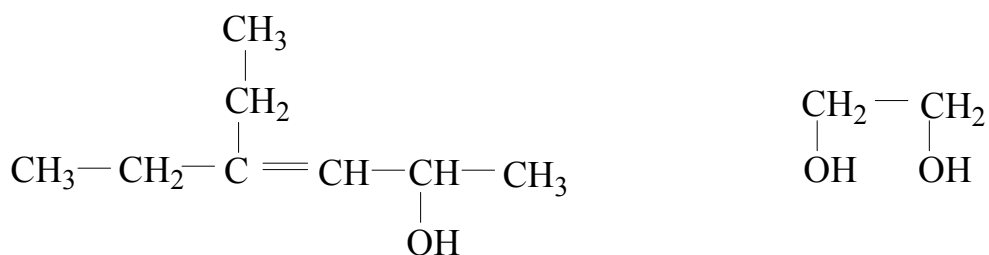
Вирішення: Здійснити перетворення: ацетилен \rightarrow А \rightarrow етанол.



Практичні завдання

1. Напишіть структурні формули спиртів: а) 2,3-диметилбутанол-2; б) трет-бутиловий спирт; в) вініловий спирт; г) гліцерин; д) етиленгліколь; ж) 2-метилбутанол-2; з) 2-пропінол-1; к) 2,3-диметилпентадіол-2,3; л) ізопропіловий спирт.
2. Назвіть сполуки:

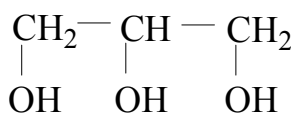
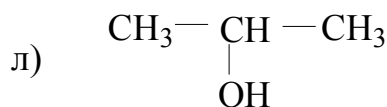
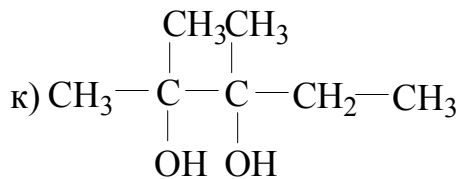
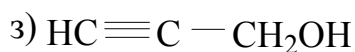
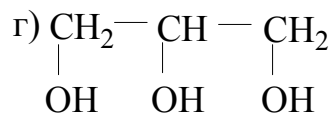
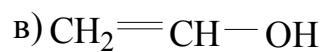




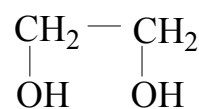
- Написати структурні формули усіх ізомерних насичених одноатомних спиртів складу $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ та назвати їх за міжнародною номенклатурою.
- Який спирт утвориться при дії на бутанон-2 йодистого втор-бутилмагнію. Скласти відповідне рівняння реакції.
- Отримайте спирт реакцією Гриньяра, виходячи з формальдегіду та бромистого ізопропіл-магнію.
- Отримайте спирт реакцією Гриньяра, виходячи з оцтового альдегіду та хлористого пропіл-магнію.
- Напишіть схему перетворення хлористого бутилу в бутанол-2.
- На ізопропіловий спирт подійте: а) ще однією молекулою ізопропілового спирту; б) мурашиною кислотою; в) металічним натрієм; г) п'ятибромистим фосфором. Назвіть продукти реакції.
- На етиловий спирт подійте: а) метанолом; б) оцтовою кислотою; в) металічним натрієм; г) амоніаком. Назвіть продукти реакції.
- Напишіть схеми реакцій окиснення: а) бутанолу-1; б) ізопропанолу. Назвати продукти реакцій.

Відповіді на практичні завдання

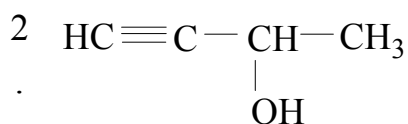
- | | |
|---|---|
| <p>а) $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \text{CH}_3 \end{array}$</p> <p>б) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$</p> | <p>д) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{OH} \qquad \text{OH} \end{array}$</p> <p>ж) $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$</p> |
|---|---|



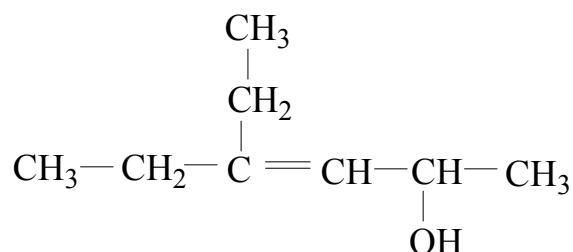
глицерин



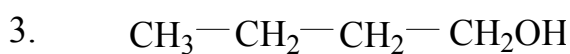
етиленгліколь



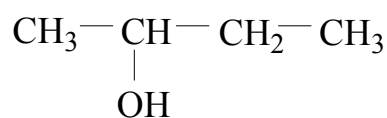
3-бутінол-2



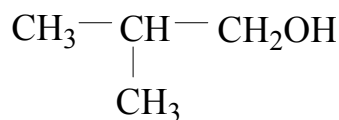
4-етилгексен-3-ол-2



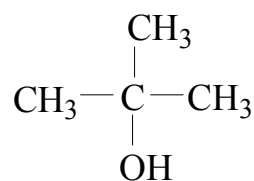
бутанол-1



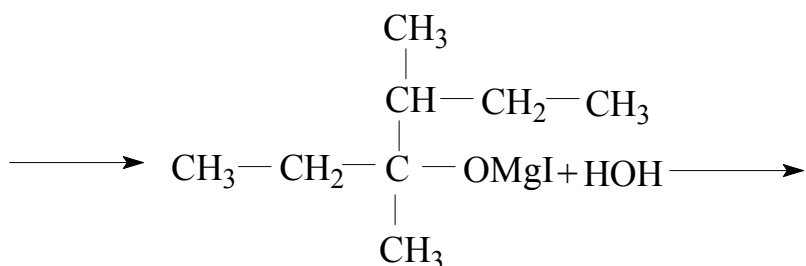
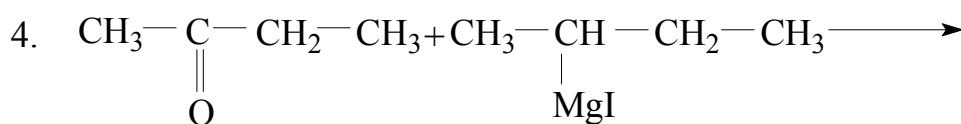
бутанол-2

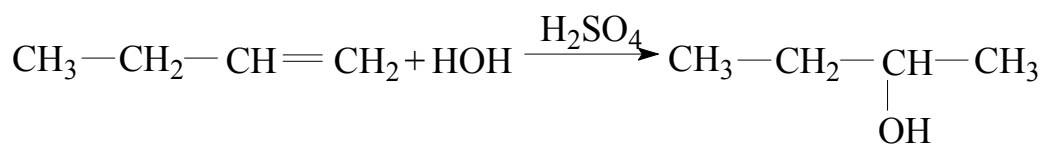
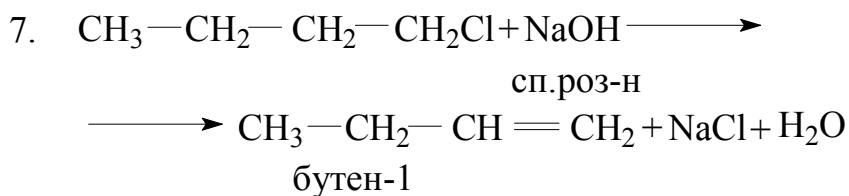
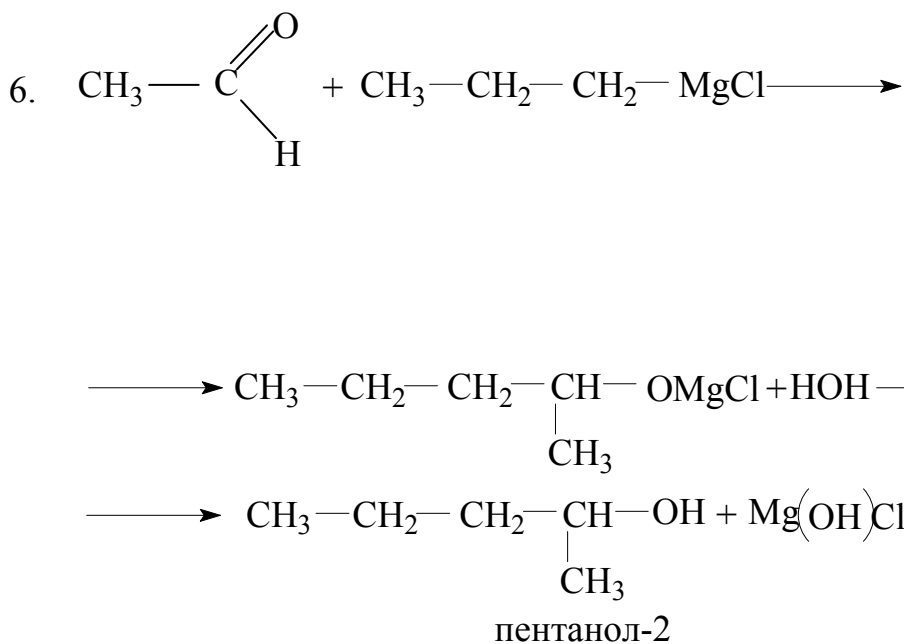
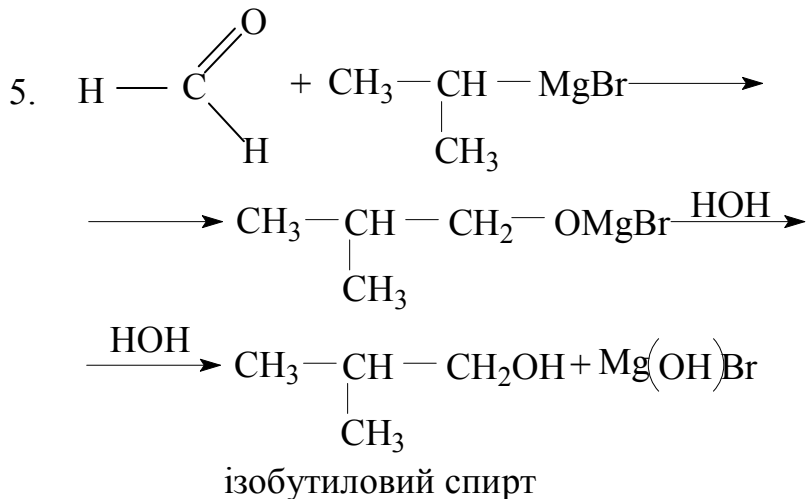


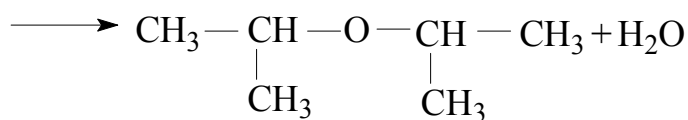
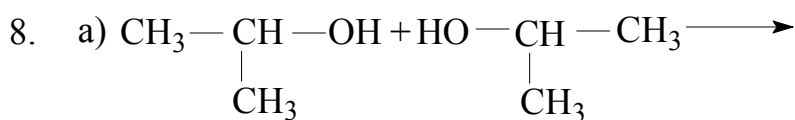
2-метилпропанол-1



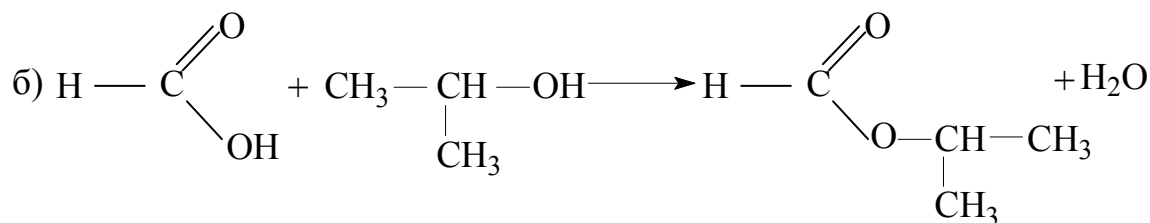
2-метилпропанол-2



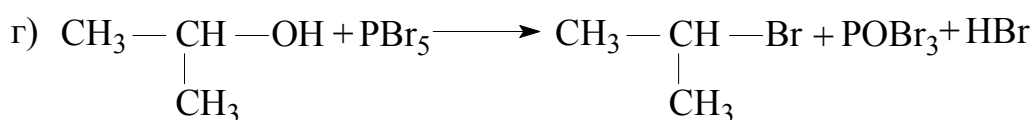
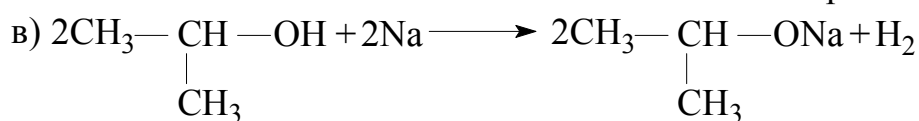




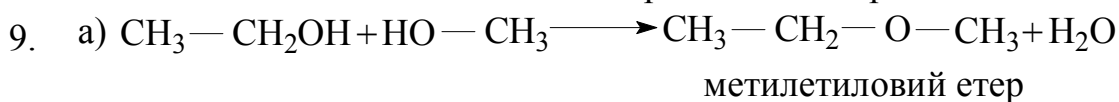
диізопропіловий етер



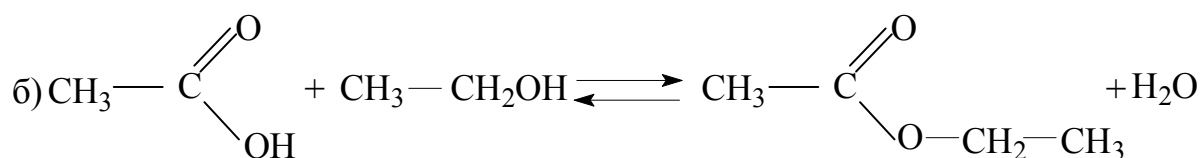
ізопропілформіат



бромистий ізопропіл



метилетіловий етер



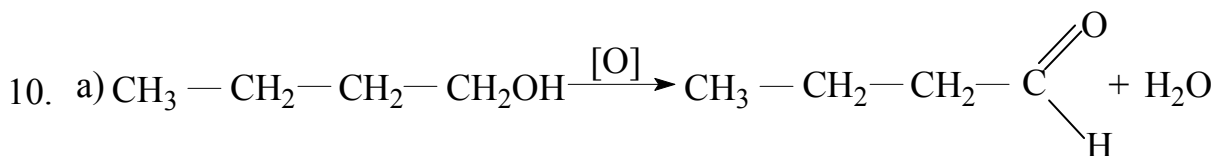
етилацетат



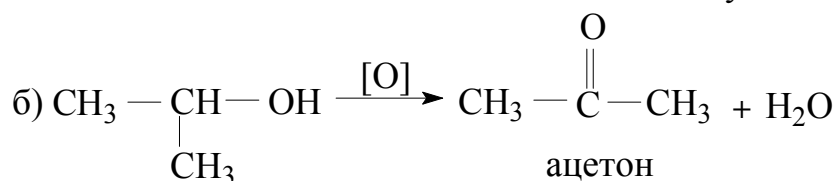
натрій етилат



етиламін



бутаналь



ацетон

РОЗДІЛ 8. ДВО- ТА ТРИАТОМНІ СПИРТИ

Теоретичні основи

Двоатомні насичені спирти, або гліколі, – похідні алканів, у молекулах яких два атоми Гідрогену біля двох атомів Карбону заміщені на гідроксигрупи. Загальна формула – $C_nH_{2n}(OH)_2$. Гомологічний ряд: CH_2OH-CH_2OH , $CH_2OH-CH_2-CH_2OH$ тощо.

Алкантріоли – похідні алканів, у молекулах яких три атоми Гідрогену біля різних атомів Карбону заміщені на гідроксигрупу – OH,

Загальна формула триатомних насичених спиртів – $C_nH_{2n-1}(OH)_3$. Найпростішим представником триатомних спиртів є гліцерин (пропантріол-1,2,3): $CH_2OH-CHON-CH_2OH$.

Гомологічний ряд:



Номенклатура та ізомерія

За основу раціональної номенклатури гліколей беруть тривіальну назву алкену, до якої додають слово “*гліколь*” (грец. *glykys* – солодкий). Наприклад, CH_2OH-CH_2OH – етиленгліколь. За номенклатурою IUPAC до назви відповідного алкану додають суфікс *-діол*, перед назвою цифрами вказують місце розміщення спиртових груп у ланцюзі:



1,3-бутандіол

Для найменування триатомних спиртів частіше всього використовується номенклатура IUPAC. Називаючи спирт, до найменування вуглеводню додають суфікс *-тріол*, перед яким цифрами вказують місце розміщення спиртових груп у карбоновому ланцюзі. Згідно з цим наведені вище перші дві формули спиртів за номенклатурою IUPAC називаються так: 1,2,3-пропантріол, 1,2,3-бутантріол, 1,2,4-бутантріол.

Для гліколів характерна ізомерія карбонового радикала і розміщення в карбоновому ланцюзі груп –OH:



пропандіол-1,2



пропандіол-1,3

За положенням гідроксильних груп гліколіз поділяються на α-гліколі (гідроксильна група знаходиться біля сусідніх атомів Карбону), β-гліколі (гідроксильні групи розташовані через один атом Карбону), γ-гліколі (гідроксильні групи відділені двома атомами Карбону) і т.ін.:

α-гліколь – $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ – етиленгліколь, етандіол;

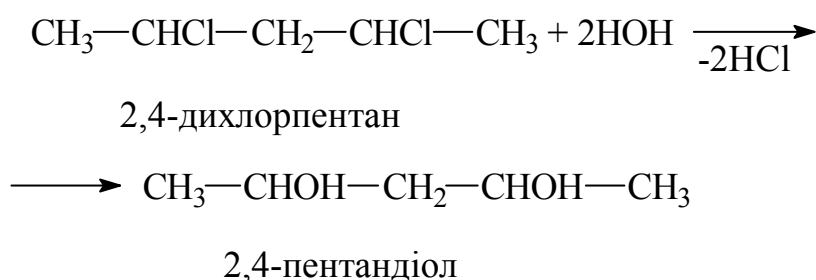
β-гліколь – $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ – β-пропіленгліколь, пропандіол-1,3;

Для триатомних спиртів характерна ізомерія розташування спиртових груп у карбоновому ланцюзі. Наприклад, молекулярній формулі $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ відповідають два різних спирти, формули яких наведені вище.

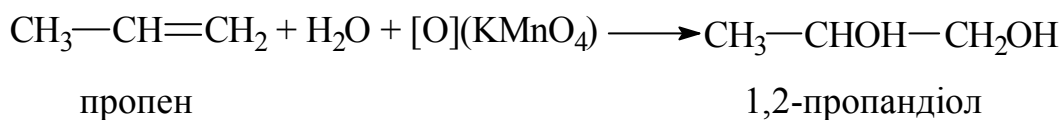
Способи отримання

Гліколі можуть бути отримані за аналогією одноатомних спиртів чи іншими способами.

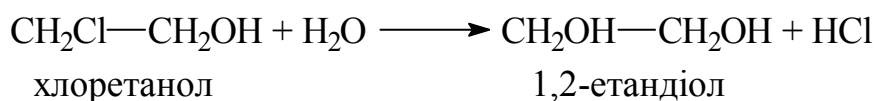
1. Гідроліз дигалогенопохідних алканів:



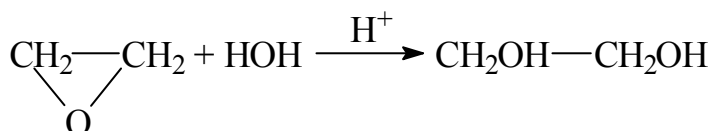
2. Гідратація алкенів (реакція Вагнера):



3. Гідроліз галогеногідринів:

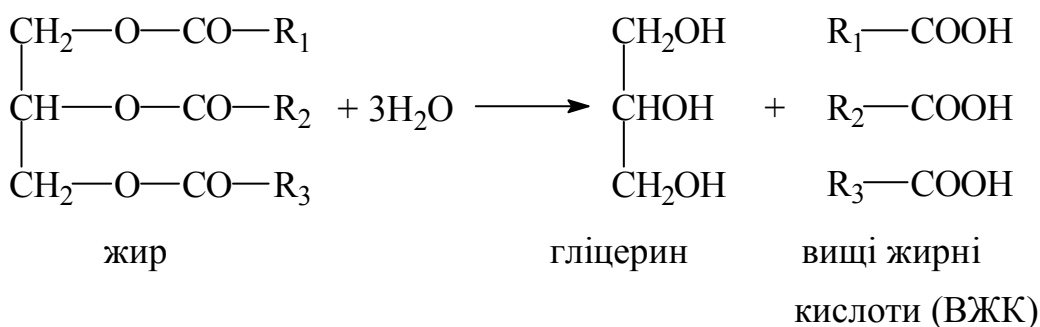


4. Гідратація α-оксидів:

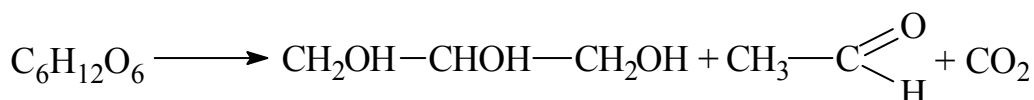


До основних методів одержання триатомних спиртів належать наступні:

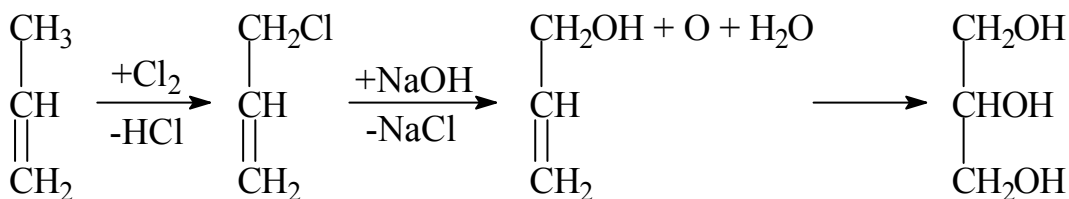
5. Гідроліз жирів (одержання гліцерину). Отримують гліцерин омиланням рослинних або тваринних жирів у присутності лужних чи кислих каталізаторів:



6. Гліцеринове бродіння моносахаридів. Джерело – вуглеводи, виробники – мікроорганізми, в яких синтезуються ферменти гліцеринового бродіння:

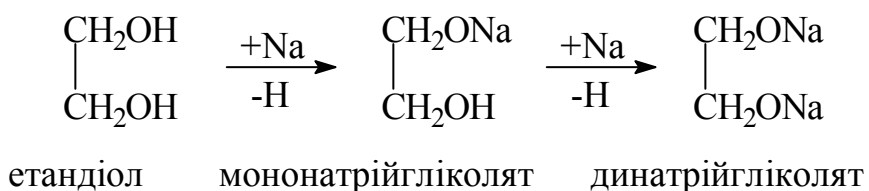


7. Синтетичний спосіб. Вихідною речовиною є пропілен (спосіб Казанського). Процес відбувається при високих температурах (723K) і в присутності каталізатора (Cu_2O) через утворення проміжної сполуки – алілового спирту:

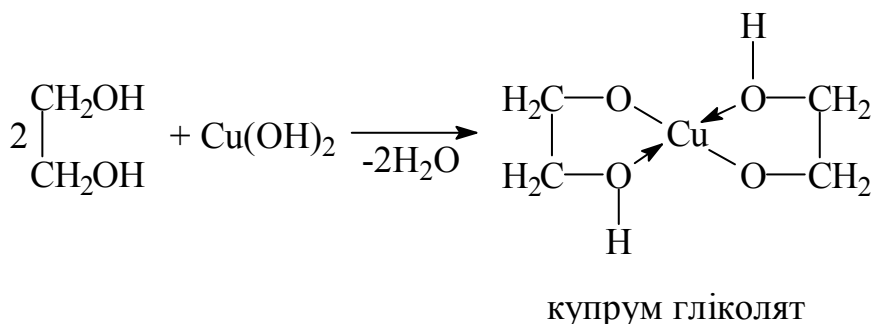


Хімічні властивості

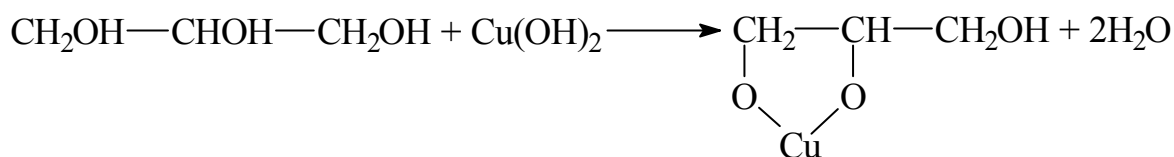
1. Утворення гліколятів та гліцератів. Як і одноатомні спирти, гліколі з лужними металами і навіть із лугами утворюють сполуки типу алканолятів:



Крім цього, гліколі легко вступають в реакцію заміщення Гідрогену з гідроксидами важких металів, оскільки наявність другої групи —OH збільшує рухливість атомів Гідрогену в першій:

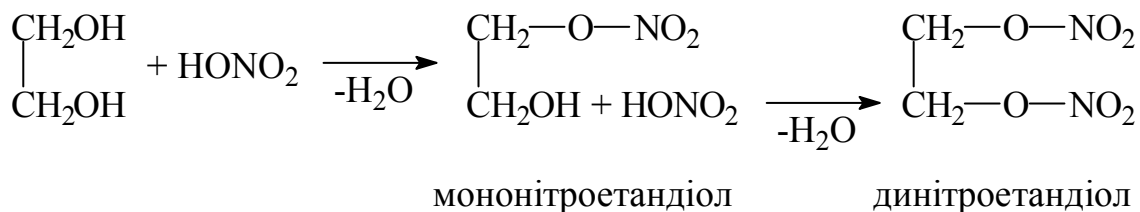


Гліцерин, як і гліколи, утворює металічні похідні з лужними металами та з гідроксидами важких металів:



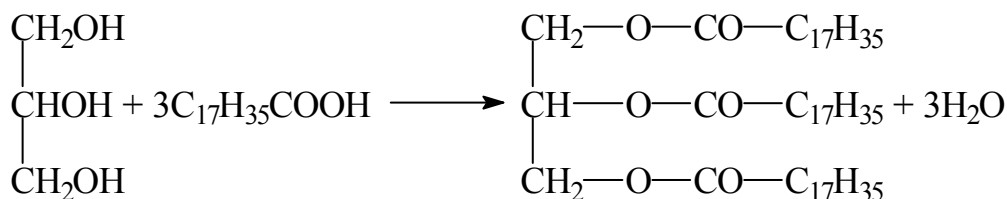
купрум гліцерат

2. Утворення естерів. Гліколи легко взаємодіють з органічними та мінеральними кислотами, утворюючи неповні та повні естери:



Динітроетандіол – вихідна речовина для виготовлення вибухових речовин.

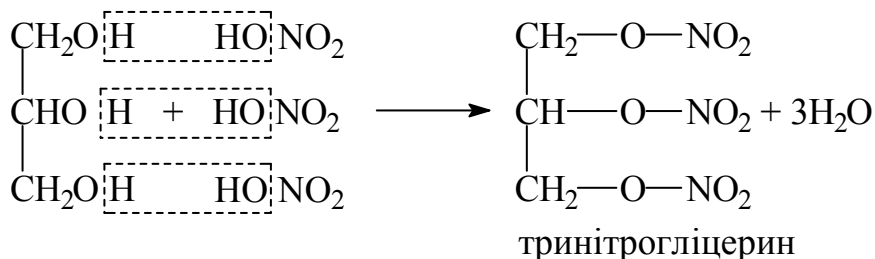
При взаємодії з жирними кислотами тріоли утворюють тригліцериди (жири, олії):



стеаринова кислота

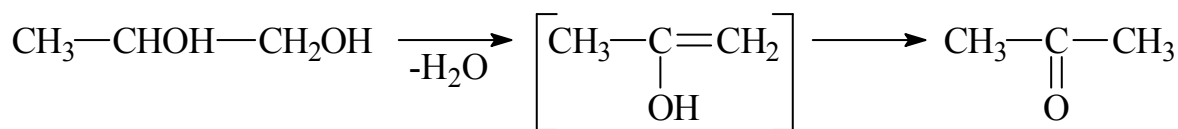
тристеарин

Вони можуть взаємодіяти з мінеральними кислотами. Наприклад, при взаємодії з нітратною кислотою утворюється тринітрогліцерин – хімічна основа динаміту. Для того, щоб запобігти вибуху продукту нітрування, реакцію необхідно проводити при температурі не вище 298К і з водовід'ємним засобом – сульфатною кислотою:



3. Утворення продуктів дегідратації. Розрізняють внутрішньо- і міжмолекулярну дегідратацію. Тип дегідратації залежить від умов перебігу реакцій.

Прикладом внутрішньомолекулярної дегідратації може бути утворення ацетону з пропандіолу:

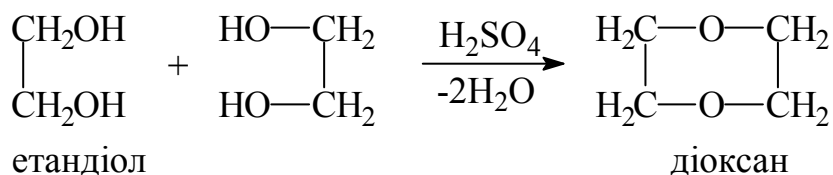


1,2-пропандіол

пропен-1-ол-2

ацетон

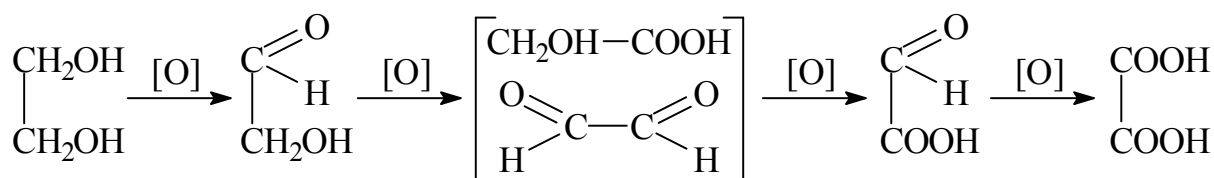
Приклад міжмолекулярної дегідратації – утворення діетиленового етеру – діоксану (реакція Фаворського):



4. Утворення етерів:



5. Реакції окиснення. Гліколі, беручи участь у реакції окиснення, можуть бути джерелом одержання низки важливих органічних речовин:



етандіол

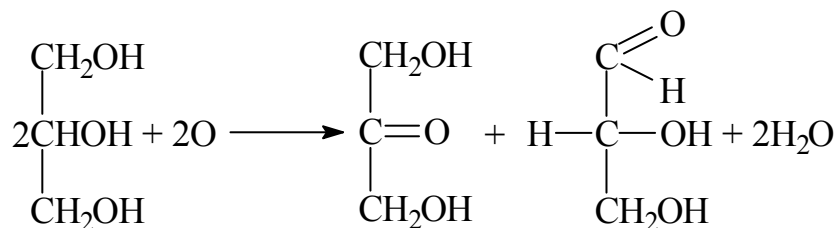
гліколевий альдегід

гліколева кислота
гліоксаль

гліоксалева кислота

оксалатна кислота

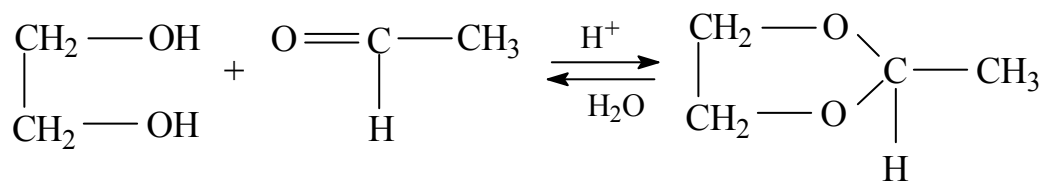
При дії окисників (хромової суміші, бертолетової солі, калій перманганату) тріоли окиснюються:



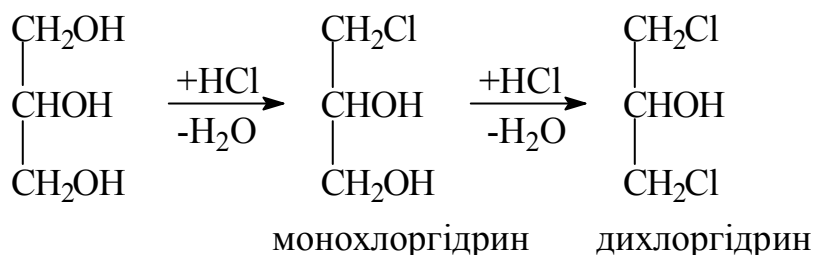
діоксіацетон

гліцериновий альдегід

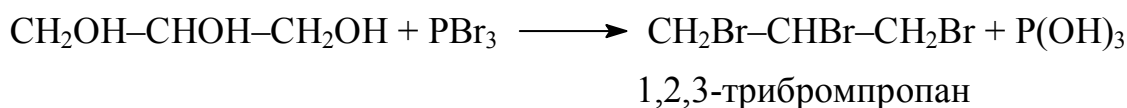
6. Реакція ацилювання. Альдегіди у кислому середовищі ацилюють 1,2-гліколи, утворюючи циклічні ацетали (у кислому, але не лужному середовищі в результаті гідролізу ацетали регенеруються у вихідні речовини):



7. Утворення галогенопохідних. При взаємодії молекул триатомних спиртів із галогеноводнями утворюються моно- і дигалогенопохідні тріолів:



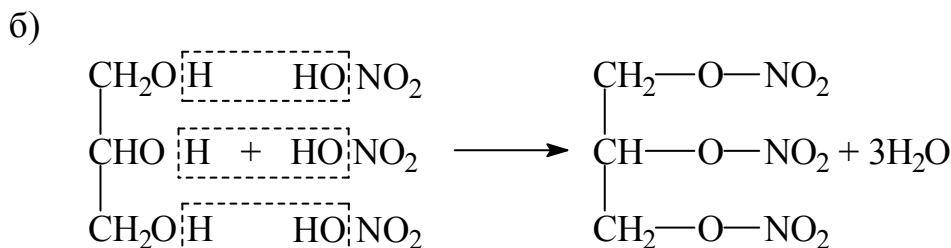
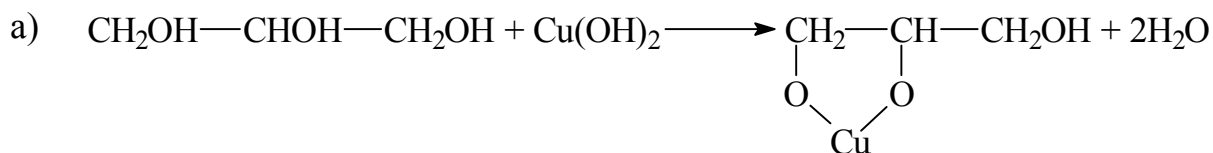
8. Взаємодія з галогенідами фосфору. При дії галогенідів фосфору заміщуються галогеном усі три гідроксильні групи в триатомних спиртах:

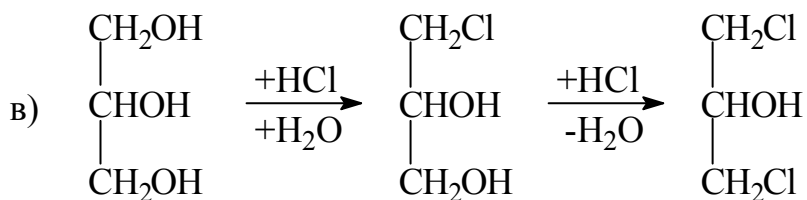


Приклади вирішення завдань

Приклад 1. Подіяти на гліцерин речовинами: а) купрум(II) гідроксидом; б) надлишком нітратної кислоти; в) надлишком гідроген хлориду.

Вирішення:

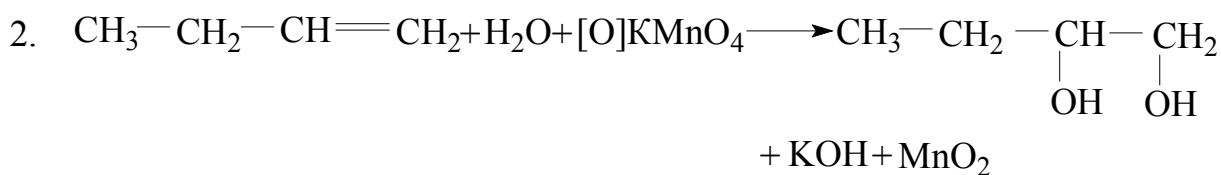
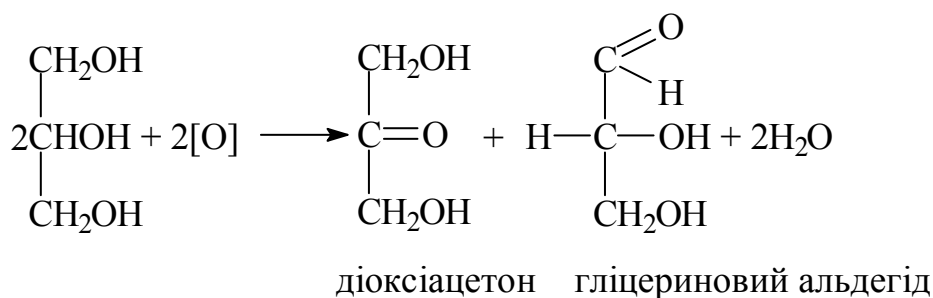
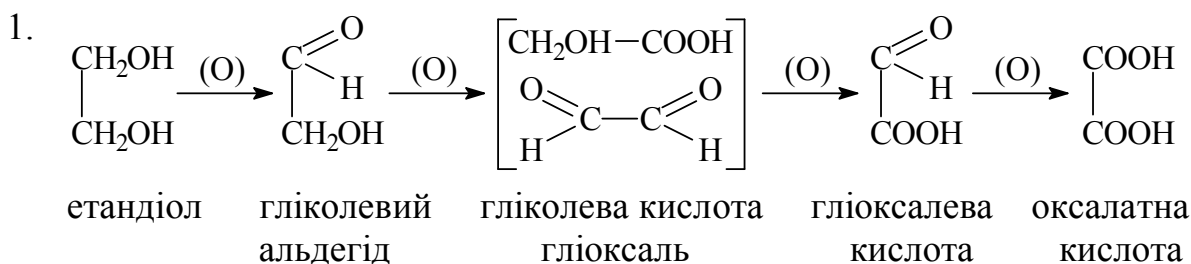


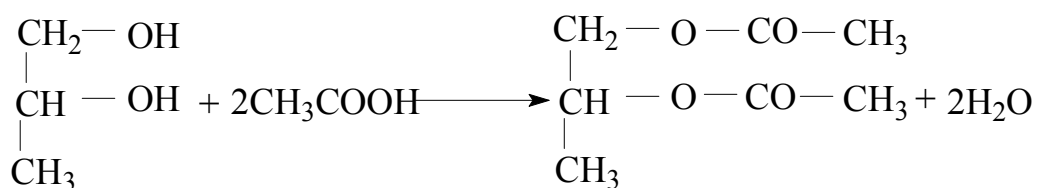
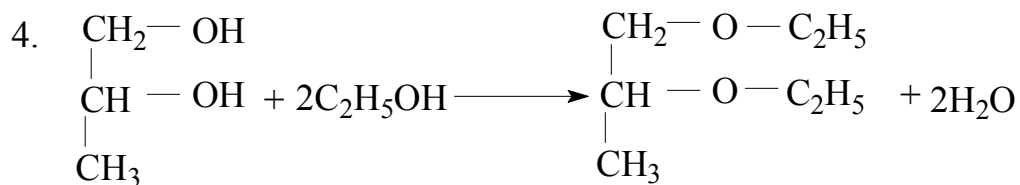
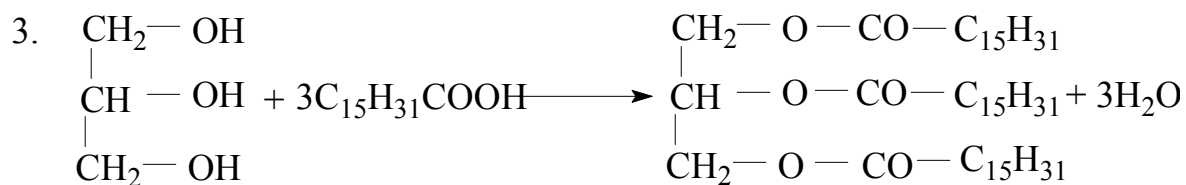


Практичні завдання

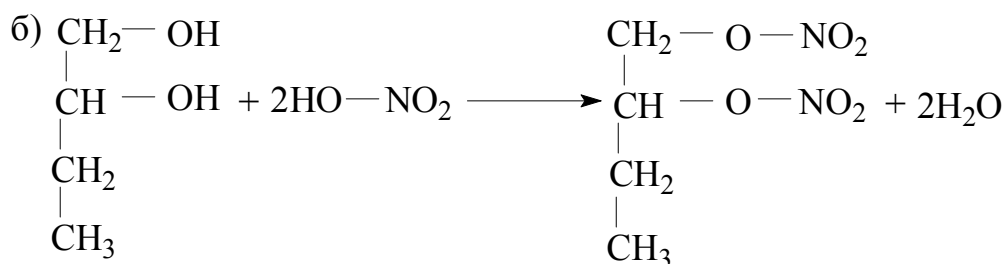
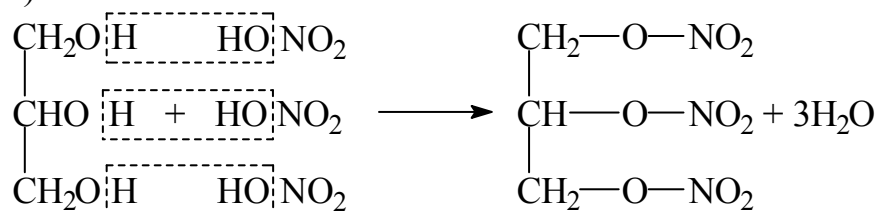
- Які продукти утворюються при окисненні: а) етиленгліколю; б) гліцерину? Складіть відповідні рівняння реакцій.
- Отримати бутандіол-1,2 за допомогою реакції Вагнера із відповідного ненасиченого вуглеводню.
- Провести реакцію взаємодії гліцерину з пальмітиноювою кислотою. Назвати продукт реакції.
- Напишіть схеми отримання наступних похідних пропандіолу-1,2: а) діетилового етеру; б) діацетату.
- Напишіть схеми отримання: а) тринітрату гліцерину; б) динітрату бутандіолу-1,2.

Відповіді на практичні завдання





5. a)



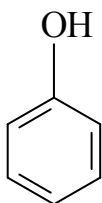
РОЗДІЛ 9. ФЕНОЛИ

Теоретичні основи

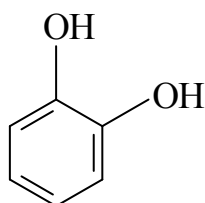
Велика група синтетичних і природних сполук, в яких одна або декілька гідроксильних груп безпосередньо з'єднані з ароматичним ядром, називаються ароматичними оксисполуками або фенолами.

Класифікація та номенклатура

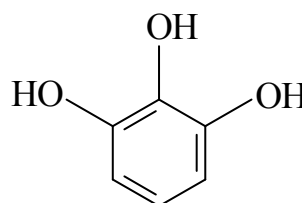
Феноли класифікують, як і спирти, за числом гідроксилів в молекулі на одноатомні, двоатомні, триатомні і багатоатомні.



фенол

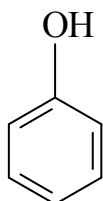


пірокатехін (пірокатехол)

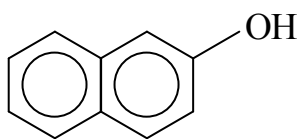


пірогалол

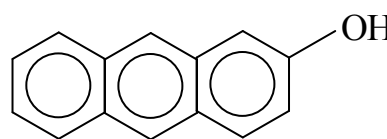
Крім того, вони поділяються за числом конденсованих ядер у арильному радикалі на феноли, нафтоли, оксіантрацени і т.ін.



Фенол



нафтол-2 (або 2-нафтол;
β-нафтол)

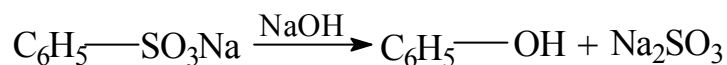


2-антрол

Називають феноли як правило за тривіальним принципом, але іноді і за числом і місцем гідроксильних груп у вуглеводневому радикалі, наприклад, фенол або оксибензол, паракрезол або параокситолуол, гідрохінон або параоксибензол. За номенклатурою IUPAC до назви основи відповідної сполуки додається префікс *окси-* (*гідрокси-*). Прості ефіри фенолів називають, додаючи до назви вуглеводню префікс *арилокси-* (ArO).

Способи утворення

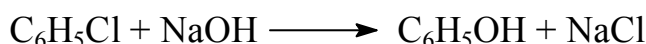
1. Сплавлення солей сульфокислот з лугами:



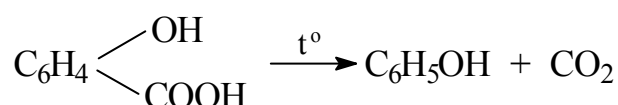
2. **Дія нітритної кислоти на первинні ароматичні аміни.** Ця реакція аналогічна синтезу спиртів із амінів жирного ряду, але тут проміжними продуктами є діазосполуки, при кип'ятінні яких з водою і утворюються феноли.



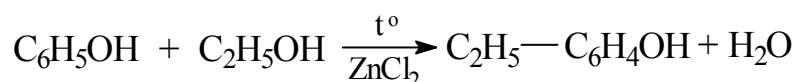
3. **Синтез із ароматичних галоїдних сполук.** Феноли можна отримати дією лугів на ароматичні галогенопохідні, а також дією водяної пари в присутності каталізаторів (наприклад, силікагель з домішками солей металів):



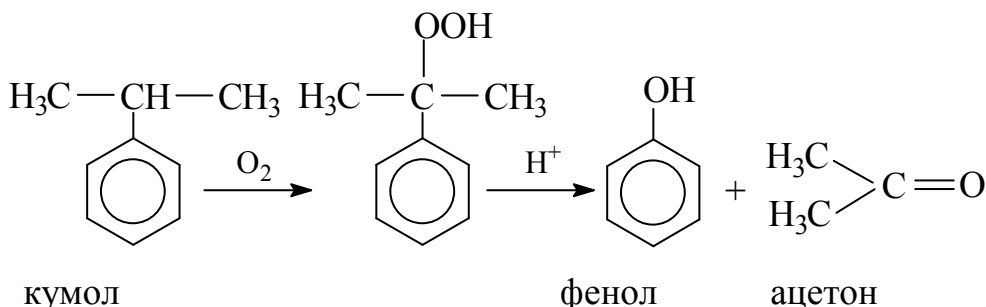
4. **Нагрівання ароматичних оксикислот.** Наприклад:



5. **Утворення вищих фенолів із нижчих.** Вищі феноли можна отримати нагріванням фенолів зі спиртами в присутності цинк хлориду:



6. **Із кумолу:**

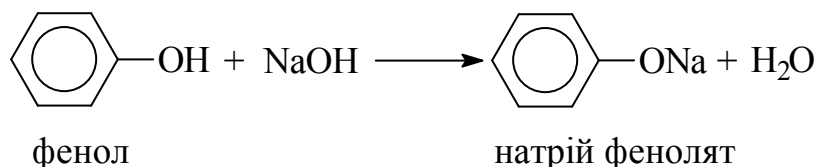


Хімічні властивості

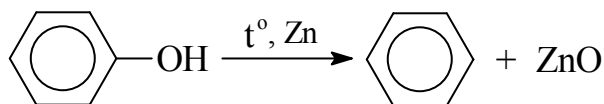
Хімічні властивості фенолів визначаються вельми реакційно-здатною гідроксильною групою і активованим бензольним кільцем.

Реакції фенольного гідроксилу

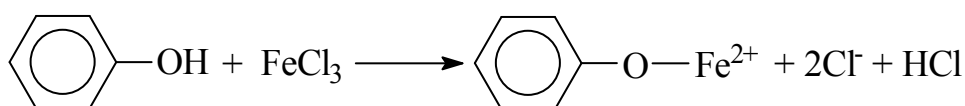
1. **Взаємодія з лугами.** На відміну від спиртів, які утворюють алкоголяти тільки при взаємодії з лужними металами, феноли внаслідок особливого стану їх гідроксилу, взаємодіють з розчинами лугів і утворюють феноляти, подібно тому, як кислоти з лугами утворюють солі:



2. Реакція відновлення. При нагріванні фенолів з цинковим пилом вони відновлюються до відповідного ароматичного вуглеводню:

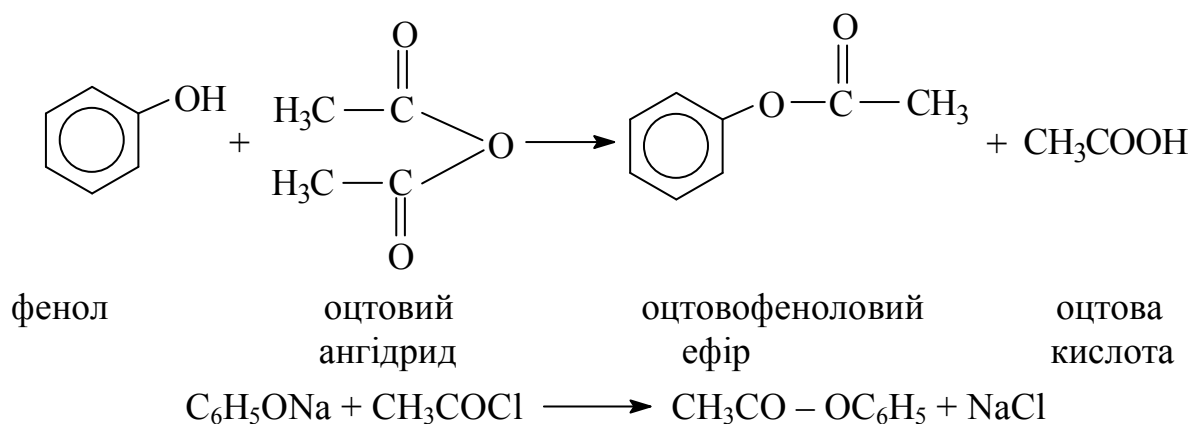


3. Якісна реакція на феноли. Цікава реакція фенолів з ферум(III) хлоридом, бо утворюються забарвлені сполуки. Кольорова реакція здійснюється з свіжоприготовленою сіллю (негідролізованою) у зв'язку з утворенням забарвленого іона:

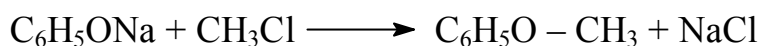


Фенол дає червоно-фіолетове забарвлення, крезоли – блакитне, а інші – зелене. Ароматичні спирти з ферум(III) хлоридом забарвлених сполук не утворюють.

4. Утворення складних ефірів (естерів). При дії кислот складні ефіри фенолів утворюються з незадовільними виходами. Тому їх синтезують дією на феноли або феноляти хлорангідридів або ангідридів кислот:

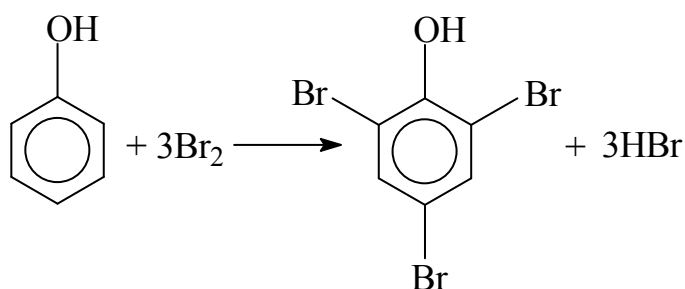


5. Утворення простих ефірів (етерів). При дії алкілюючих агентів на феноляти утворюються жирноароматичні прості ефіри фенолів:



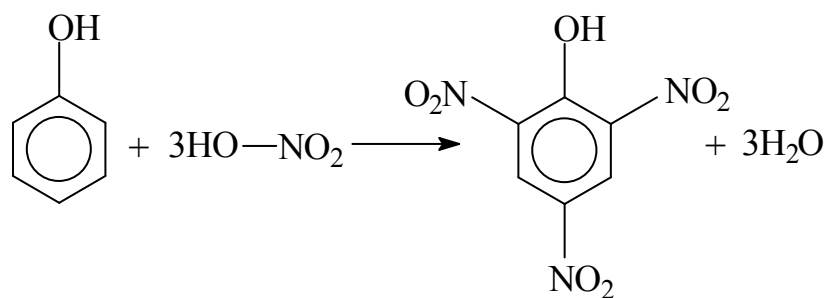
Реакції бензольного ядра. Завдяки ефекту супряження гідроксильна група надає атомам Гідрогену бензольного ядра здатність надзвичайно легко заміщуватись на галоген, нітрогрупу бо сульфогрупу; Гідроксил є одним із замісників, найбільш сильно орієнтуючих електрофільні реагенти у орто- і пара-положення:

5. Дія галогенів. При дії галогенів (навіть бромної води) в молекулі фенолу надзвичайно легко заміщуються на галоген послідовно три атоми Гідрогену. Кінцевим продуктом галогенування є трибромфенол:



2,4,6-трибромфенол

6. Нітрування. При дії на фенол дуже розбавленої нітратної кислоти утворюється суміш орто- і пара-нітрофенолів. Менш розбавлена кислота дає динітрофеноли і тринітрофенол (пікринову кислоту):



2,4,6-тринітрофенол
(пікринова кислота)

7. Сульфування. В результаті сульфування концентрованою сульфатною кислотою утворюється суміш орто- і пара-фенолсульфокислот:



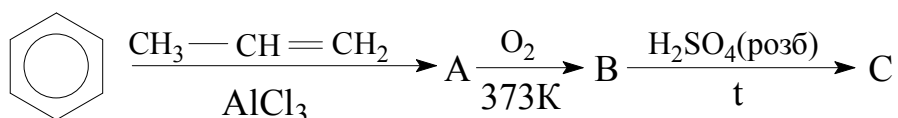
Приклади вирішення завдань

Приклад 1. Запропонуйте схему утворення фенолу із аніліну

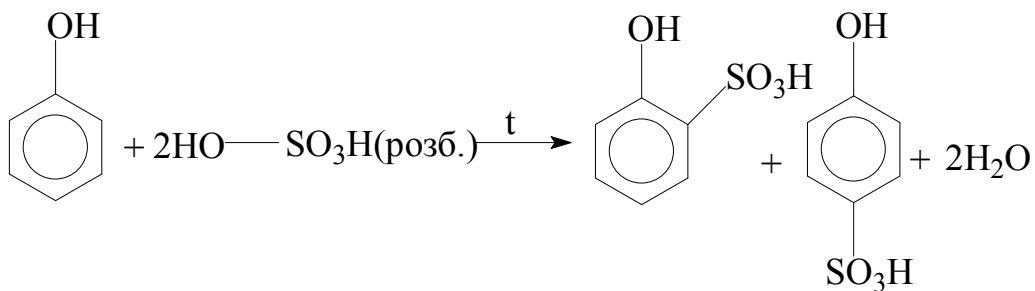
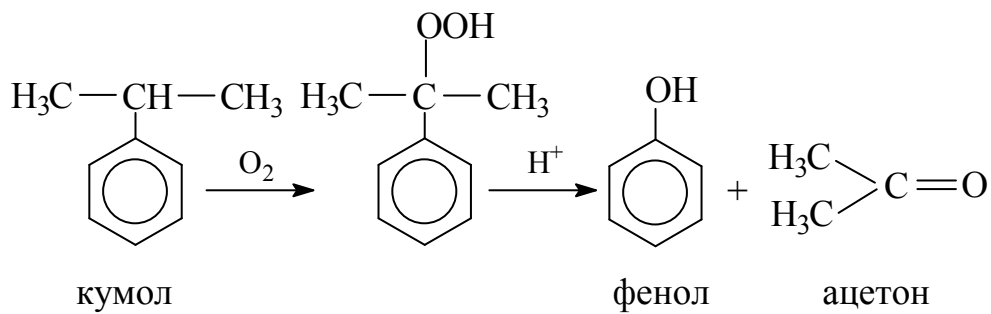
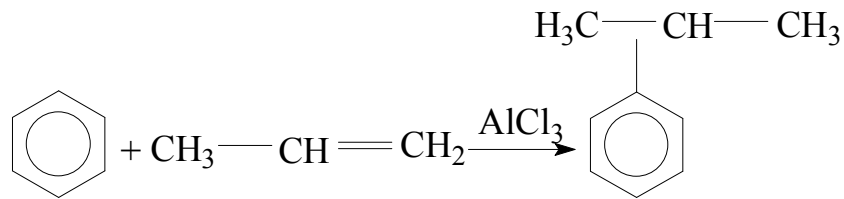
Вирішення:



Приклад 2. Здійснити перетворення:

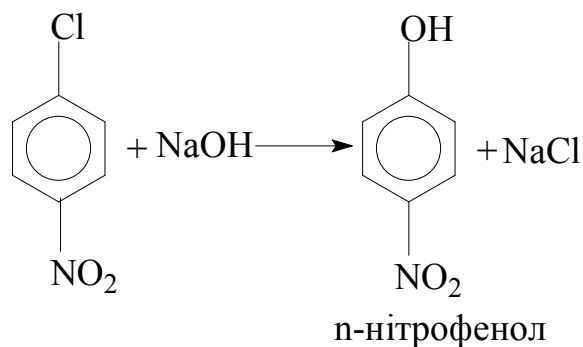


Вирішення:



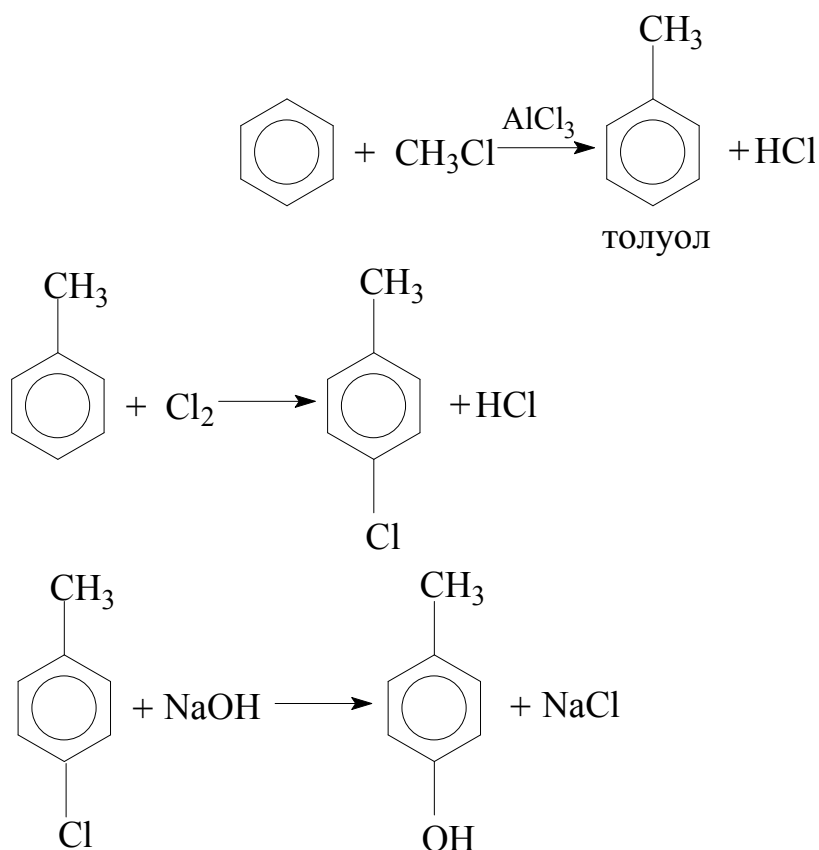
Приклад 3. Яка сполука утвориться в результаті лужного гідролізу п-нітрохлорбензолу?

Вирішення:



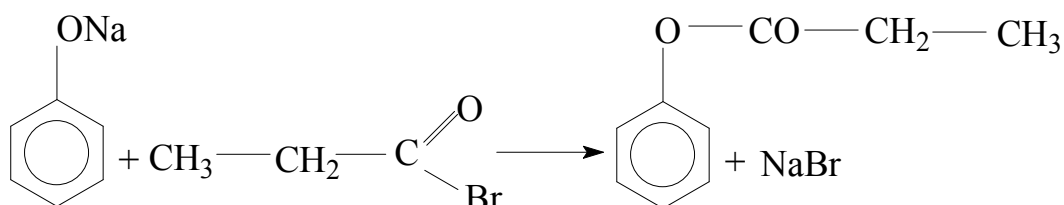
Приклад 4. Наведіть схему утворення п-крезолу із бензолу.

Вирішення:



Приклад 5. Провести реакцію взаємодії натрій феноляту з бромангідридом пропіонової кислоти.

Вирішення:



Практичні завдання

1. Напишіть структурні формули сполук: а) α -нафтол; б) β -антрол; в) фенолят натрію; г) пікринова кислота; д) 3-бромфенол; ж) гідрохінон; з) флороглюцин; к) п-диоксибензол; л) несиметричний триоксибензол.
2. Напишіть структурні формули сполук: а) м-крезол; б) резорцин; в) симетричний триоксибензол; г) β -антрол; д) α -нафтол; ж) пірокатехін; к) натрій фенолят.
3. Утворіть фенол із речовин: а) бензолу; б) кумолу. Скласти відповідні рівняння реакцій.
4. Наведіть приклади відомих вам дво- та триатомних фенолів.
5. Напишіть рівняння реакцій взаємодії фенолу з: а) надлишком нітратної

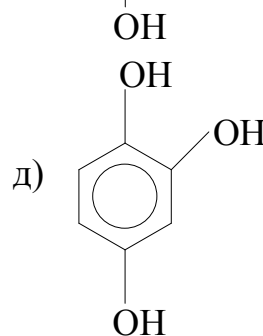
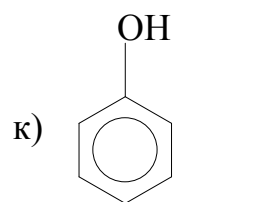
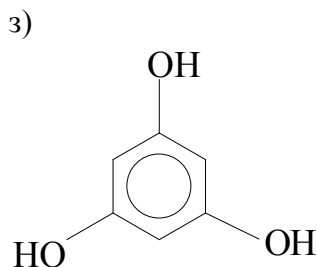
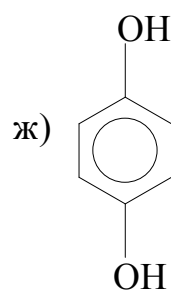
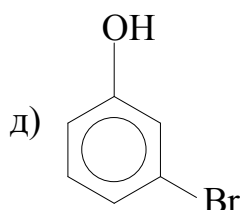
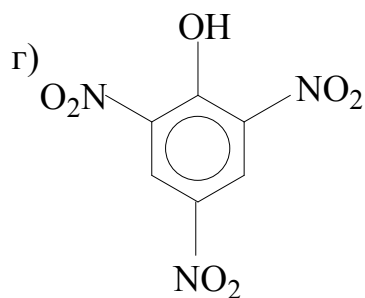
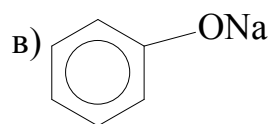
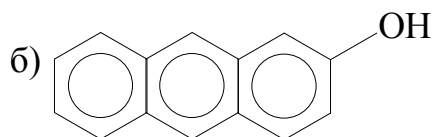
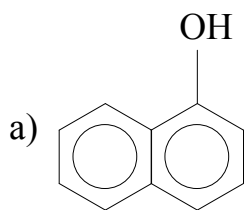
- кислоти; б) надлишком бромом; в) ферум(III) хлоридом; г) розчином лугу.
- Отримайте фенол із кумолу. Подіяти на фенол: а) лугом; б) бромом; в) нітратною кислотою.
 - Подійте на о-крезол сполуками: а) йодистим метилом; б) бромангідридом оцтової кислоти; в) ангідридом оцтової кислоти.
 - Провести реакції сульфування, нітрування та гідрування фенолу. Назвати продукти реакцій.
 - Навести схему утворення феноло-формальдегідної смоли.
 - Здійснити перетворення:



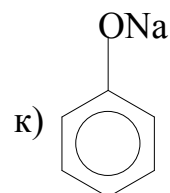
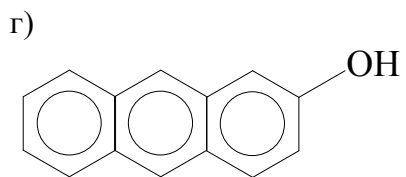
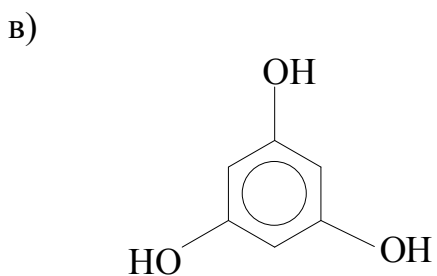
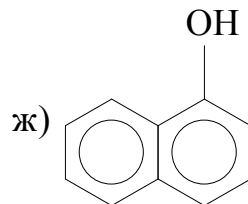
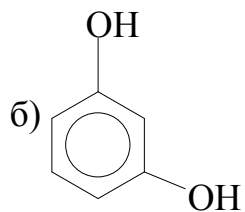
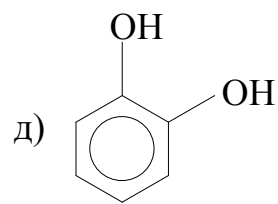
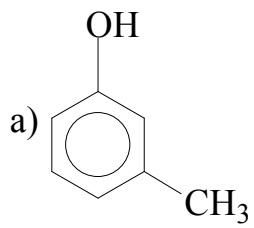
Назвати проміжні та кінцевий продукти реакцій.

Відповіді на практичні завдання

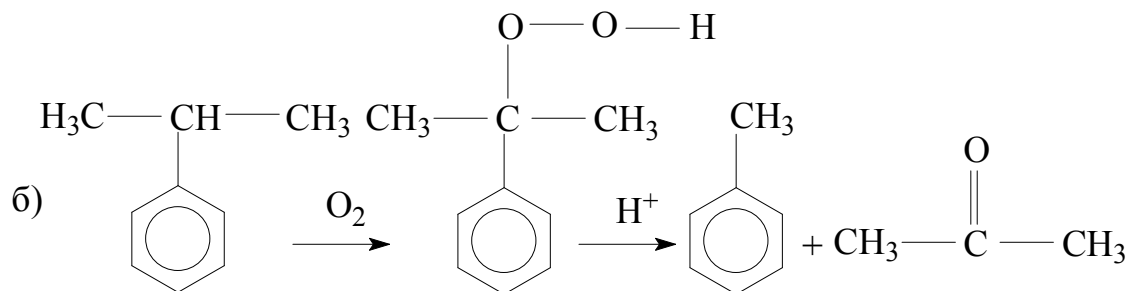
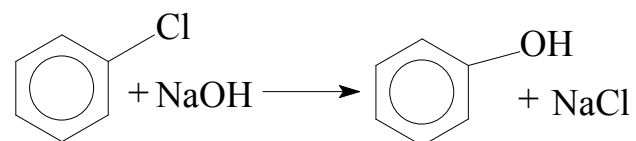
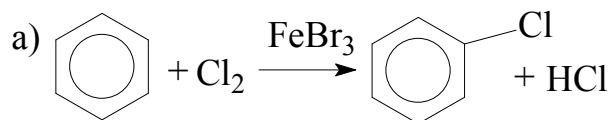
1.



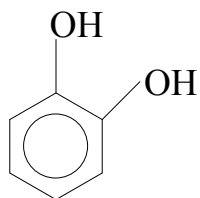
2.



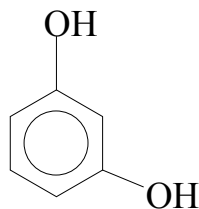
3.



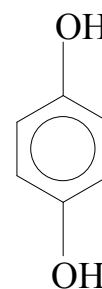
4.



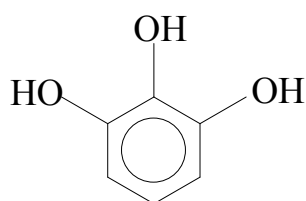
пірокатехін



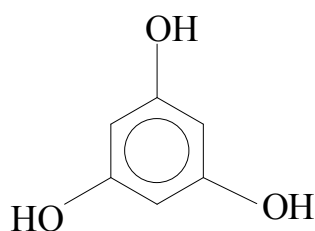
резорцин



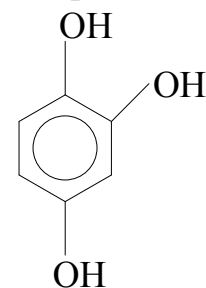
гідрохінон



пірогалол

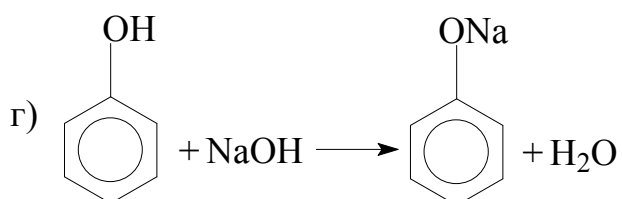
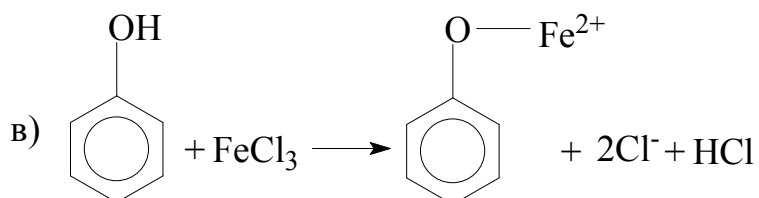
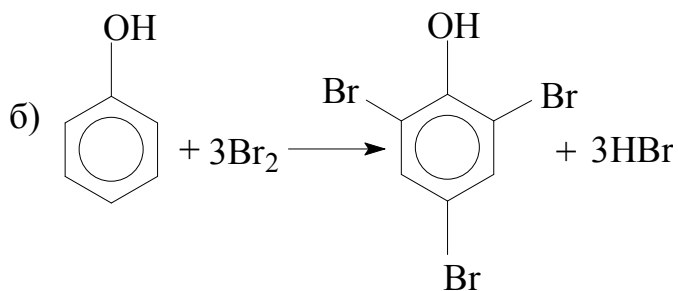
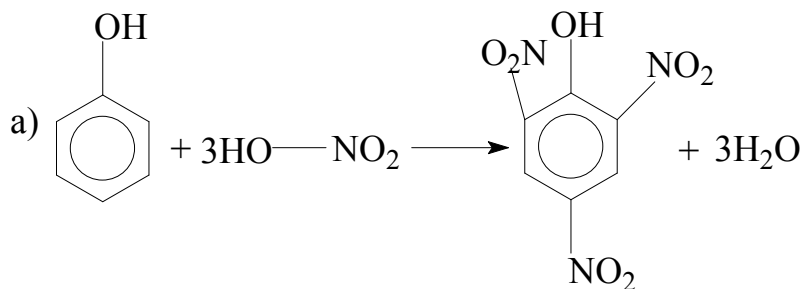


флороглюцин

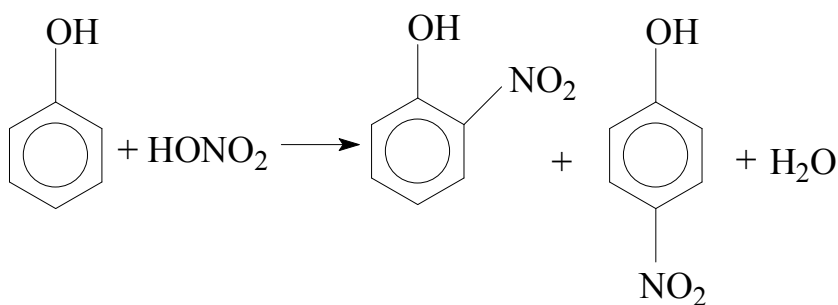
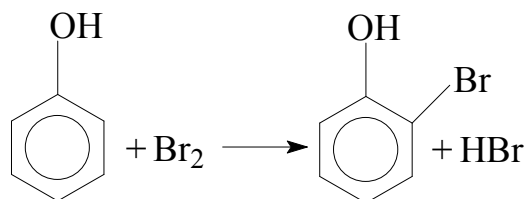
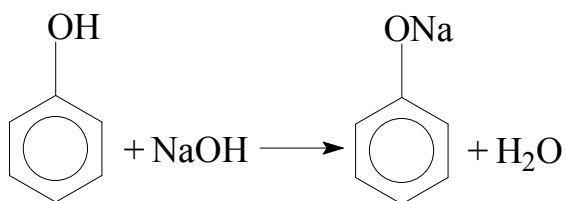
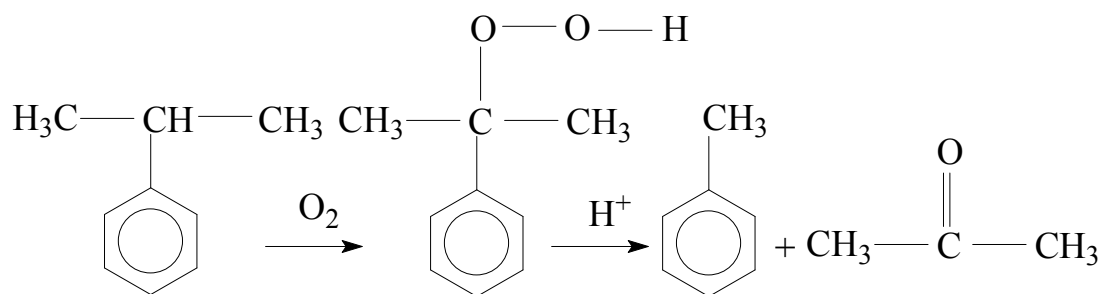


оксигідрохінон

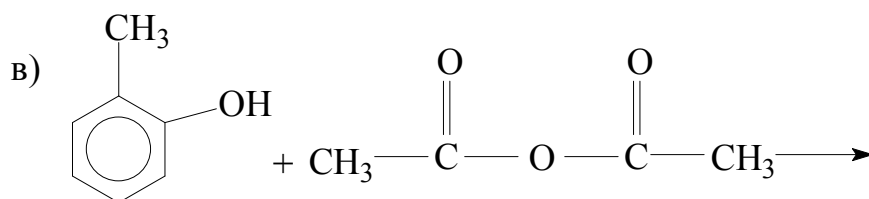
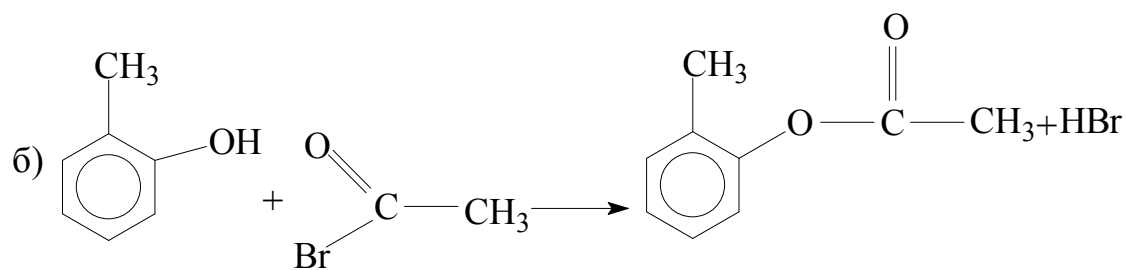
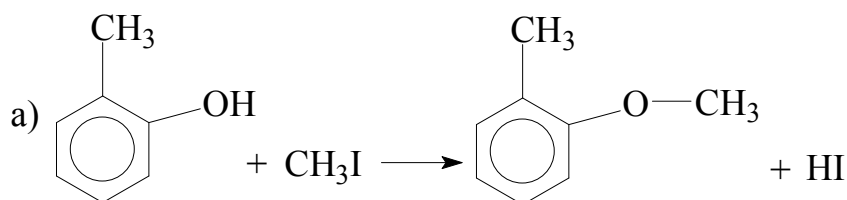
5.

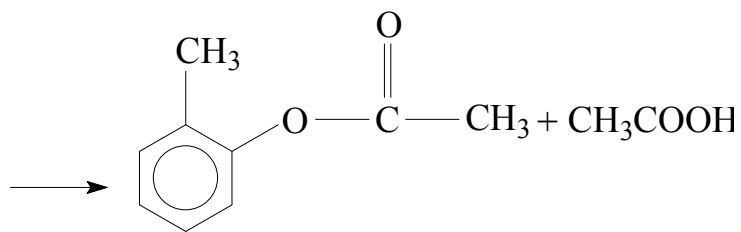


6.

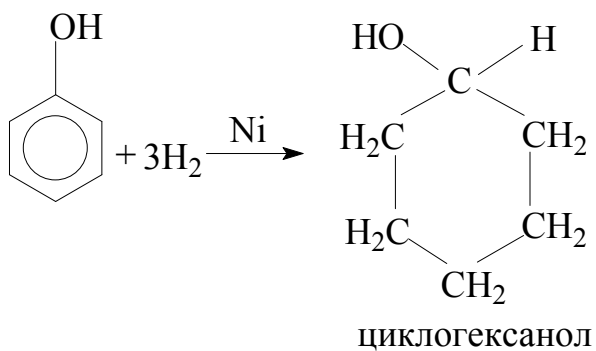
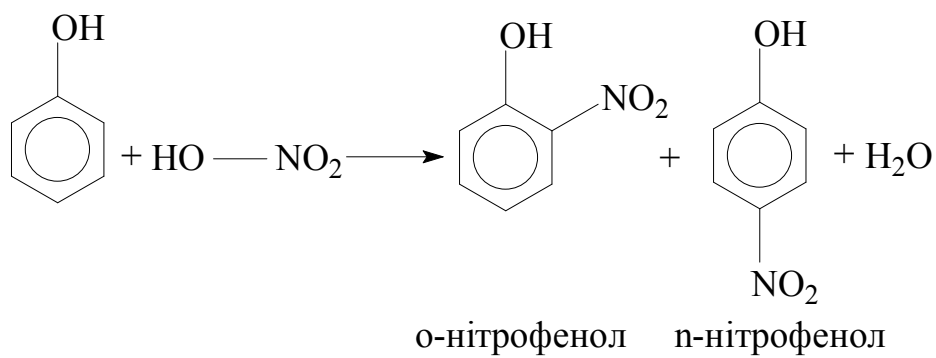
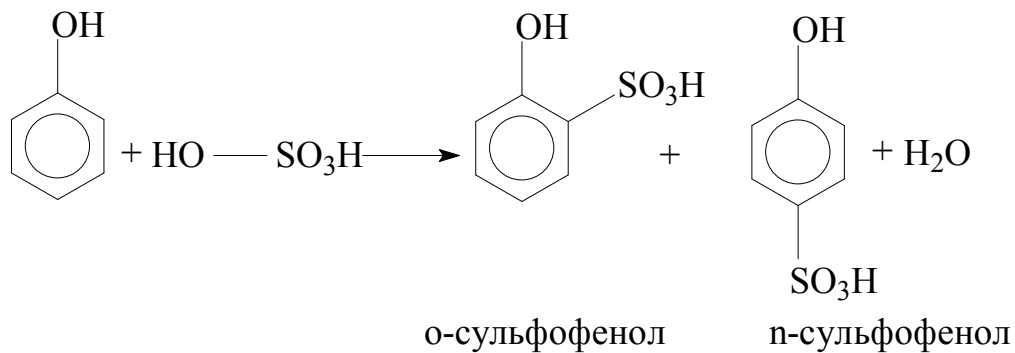


7.

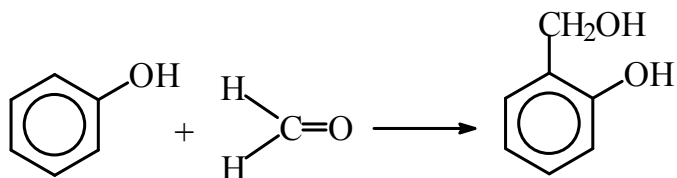


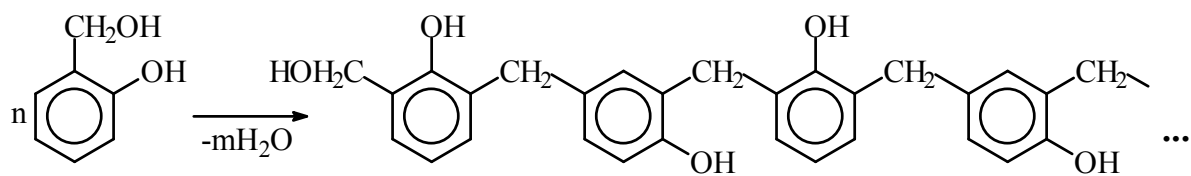


8.

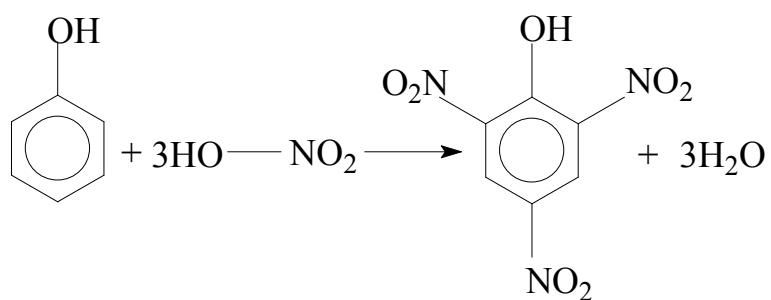
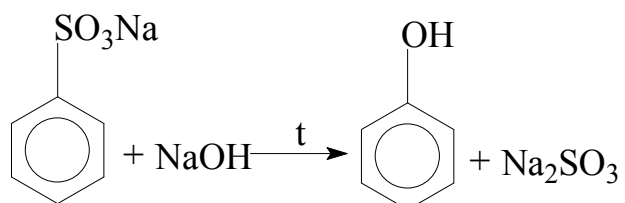
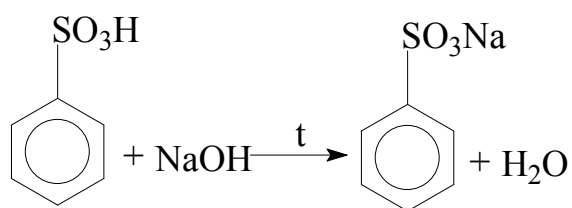
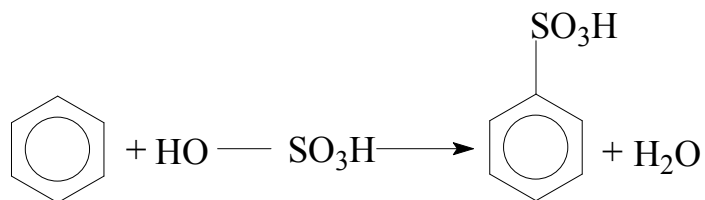


9.





10.



РОЗДІЛ 10. АЛЬДЕГІДИ ТА КЕТОНИ

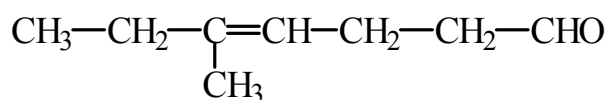
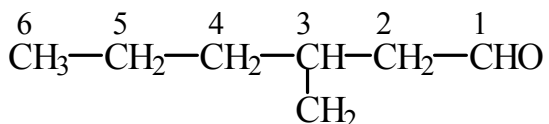
Теоретичні основи

Альдегідами називають органічні сполуки, молекула яких має будову R-CHO, а кетонами відповідно R-CO-R. Спільним для сполук обох класів є вміст карбонілу; різним є те, що у альдегідів карбоніл зв'язаний з одним органічним радикалом, а у кетонів – обидві валентності карбонілу витрачені на зв'язок з двома органічними радикалами.

Альдегіди та кетони дуже поширені в живій природі і їх похідні відіграють важливу роль в процесах життєдіяльності. Реакції альдегідів і кетонів дуже подібні, що дозволяє розглядати їх в загальному класі сполук. Загальна формула гомологічного ряду насичених аліфатичних альдегідів і кетонів однакова $C_nH_{2n}O$.

Номеклатура

Аліфатичні альдегіди називають за найдовшим карбоновим ланцюгом, додаючи до назви аліфатичного вуглеводню закінчення *-аль*. Наявність в сполуці двох альдегідних груп позначається закінченням *-діаль*. Нумерацію ланцюга починають з атома Карбону, який належить альдегідній групі. В назві номер при альдегідній групі, як правило, не ставлять:



3-метилгексаналь

5-метилгептен-4-аль

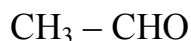
(або 5-метил-4-гептеналь)

Для альдегідів допускаються тривіальні назви, якщо відповідна кислота має тривіальну назву:

формальдегід



ацетальдегід



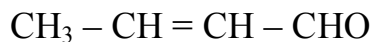
пропіональдегід



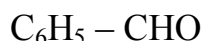
акролеїн (акриальдегід)



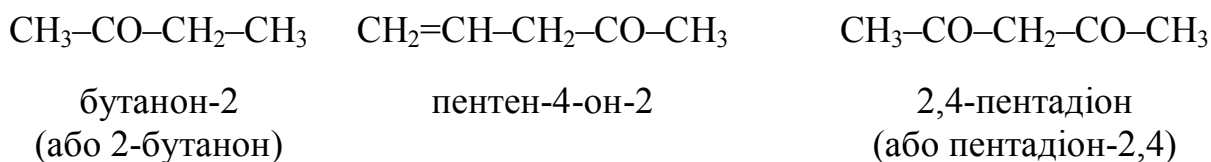
кротональдегід



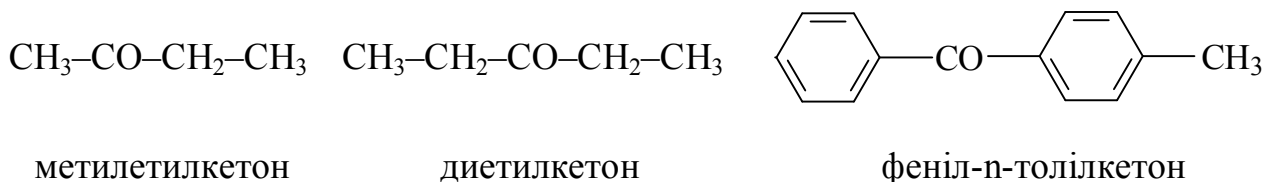
бензальдегід



Є винятки, наприклад, гліоксаль $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$. Назви аліфатичних і аліциклічних кетонів утворюють, додаючи закінчення *-он* або *-діон* до назви родоначального вуглеводню:

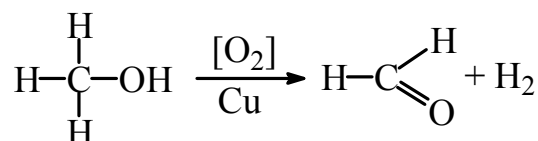


Допускаються назви кетонів за радикальним принципом, причому називають радикали біля кетогрупи в порядку зростання складності і в кінці назви ставлять слово “кетон”:

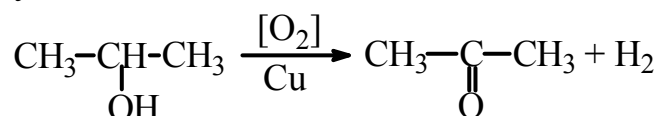


Способи утворення

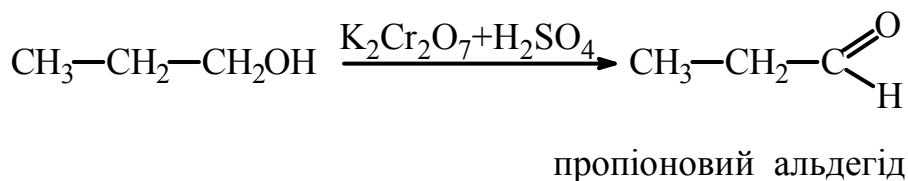
1. Каталітичне дегідрування спиртів. В газовій фазі відбувається шляхом відокремлення водню від молекули спирту в присутності каталізатора (мідна сітка). Частину водню спалюють киснем, спеціально пропускаючи повітря для підтримки необхідної температури 523К. За цим методом у промисловості добувають мурашиний альдегід із метанолу:



і ацетон із пропанолу-2:

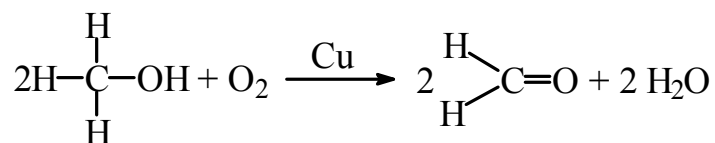


2. Окиснення спиртів. Альдегіди і кетони можуть бути отримані окисненням спиртів, причому при окисненні первинних спиртів утворюються альдегіди, а при окисненні вторинних – кетони. Окиснення може відбуватись в рідкій та газовій фазах. Під час окиснення в рідкій фазі широко використовують хромові кислоти, хромову суміш, а також водні та лужні розчини калій перманганату.

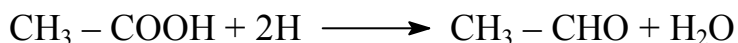


Альдегіди легко окиснюються у карбонові кислоти, тому при їх добуванні потрібно чітко дотримуватись умов реакції. Окиснення спиртів можливо про-

водити каталітично – киснем повітря над мідним каталізатором. Цим шляхом у промислового масштабі отримують головну масу формальдегіду із метанолу:

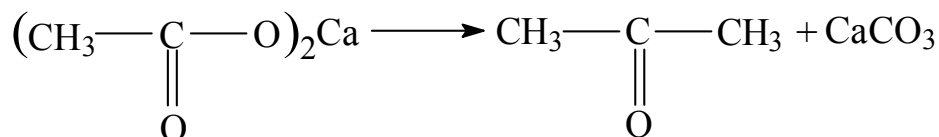


3. Утворення із одноосновних карбонових кислот. Альдегіди можна отримати відновленням кислот:



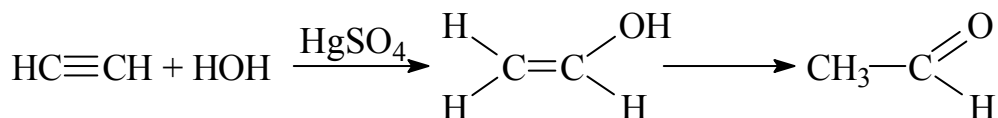
Частіше відновлюють не самі кислоти, а їх похідні, наприклад, хлорангідриди. Для цього застосовують частково отруєну сірчистими сполуками платинову чернь (відновлення хлорангідридів за Розенмундом).

4. Піроліз карбонових кислот. Цей метод розвивався із стародавнього методу Пірія – сухої перегонки кальцієвої солі кислоти (або суміші кислот). У свій час метод сухої перегонки ацетату кальцію був єдиним промисловим способом добування ацетону, звідси й назва “ацетон”:

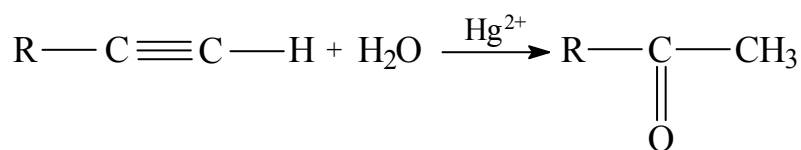


В залежності від будови солі можна отримати симетричні кетони (якщо $\text{R}=\text{R}'$), або несиметричні ($\text{R} \neq \text{R}'$). Якщо одна з кислот – мурашина ($\text{R}=\text{H}$), тоді утворюються альдегіди. При добуванні несиметричних кетонів із суміші RCOOH і $\text{R}'\text{COOH}$ утворюються три кетони: RCOR , RCOR' , $\text{R}'\text{COR}'$.

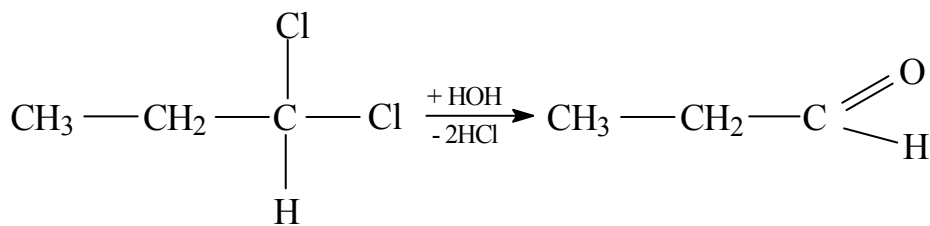
5. Гідратація алкінів. Ацетилен і його гомологи при дії води в присутності каталізатора (солей двовалентної ртуті) перетворюються в оксосполуки. При цьому тільки ацетилен утворює альдегід, а саме ацетальдегід (реакція Кучерова). Цей спосіб є одним із головних промислових способів добування ацетальдегіду:



Усі гомологи ацетилену утворюють кетони у відповідності з правилом Марковникова:



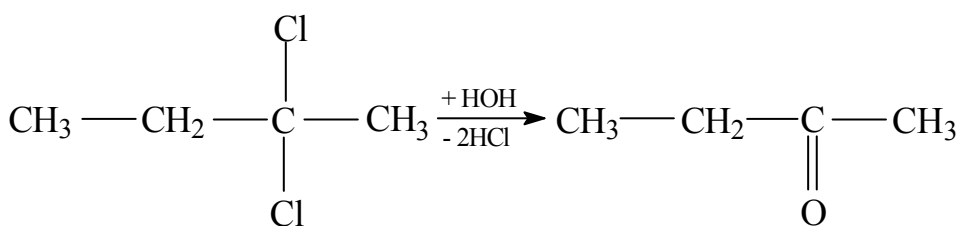
6. Гідроліз гемінальних дигалогеналканів. Гідроліз дигалогеналканів (в присутності лугів), у яких обидва атоми галогену стоять біля первинного Карбону, дає альдегід:



1,1-дихлорпропан

пропаналь

Якщо атоми галогену знаходяться біля вторинного Карбону, тоді при гідролізі утворюється кетон:



2,2-дихлорбутан

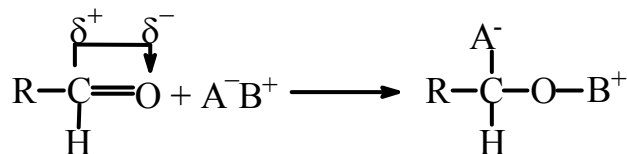
бутанон-2

Хімічні властивості

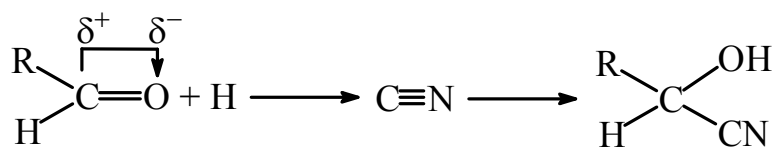
Хімічні властивості альдегідів і кетонів обумовлені:

- 1) розривом зв'язку карбонілу і приєднанням до Карбону негативно зарядженої частини реагенту, а до Оксигену – позитивно зарядженої;
- 2) повним заміщенням карбонільного Оксигену;
- 3) заміщенням атома Гідрогену альдегідної групи (явище, що відрізняє альдегіди і кетони);
- 4) реакціями органічного радикала, пов'язаного з карбонілом.

1. Реакції з розривом подвійного зв'язку карбонілу. Реакції схематично можна зобразити таким чином:

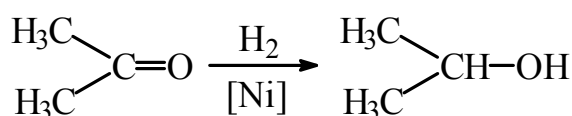
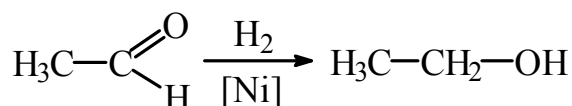


1.1. Взаємодія з ціанідною кислотою. Альдегіди і кетони приєднують ціанідну (синильну) кислоту в присутності слідів лугів з утворенням оксинітринів (ціангідринів):



Оксинітрили можуть бути легко перетворені в α -оксикислоти і α -амінокислоти.

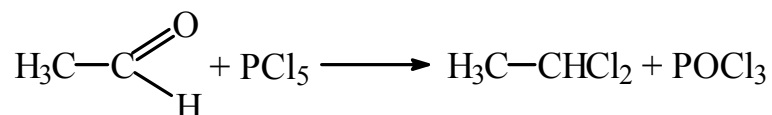
1.2. Взаємодія з воднем. Альдегіди і кетони можуть приєднувати водень (відновлюватись) за подвійним зв'язком, альдегіди дають при цьому первинні спирти, кетони – вторинні:



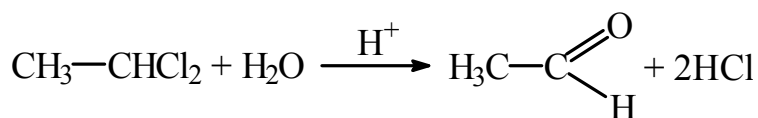
Цю реакцію можна здійснити при пропусканні над подрібненим нікелем, платиною чи паладієм суміші водню з парами альдегіду або кетону чи діючи воднем в момент виділення.

2. Повне заміщення карбонільного Оксигену.

2.1. Взаємодія з галогенідами фосфору. При дії п'ятихлористого чи п'ятибромистого фосфору атом Оксигену в молекулі альдегіду чи кетону заміщується двома атомами галогену:



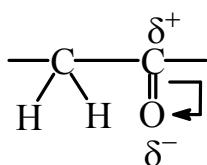
Таким чином, утворюються галогенопохідні вуглеводнів з двома атомами галогену біля одного атома Карбону, такі дигалогенопохідні, реагуючи з водою в присутності кислот, здатні дати вихідні альдегіди чи кетони:



3. Реакції за участю атома Гідрогену у α -положенні до карбонільної групи

3.1. Реакція галогенування.

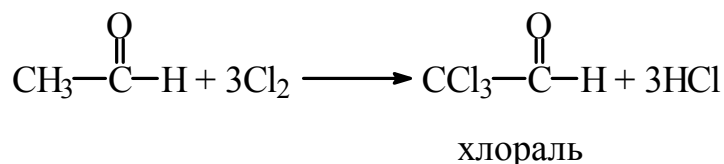
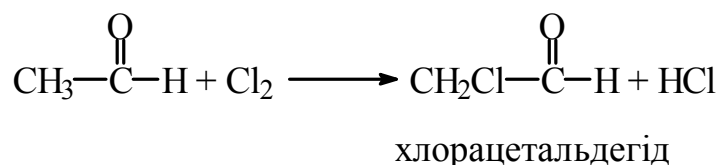
Поляризованість π -зв'язку карбонільної групи і наявність на атомі Карбону карбонільної групи частково позитивного заряду позначається на поведінці атомів Гідрогену сусідньої з карбонілом карбонової ланки (α -ланка) альдегідів і кетонів. Звичайно, що в системі



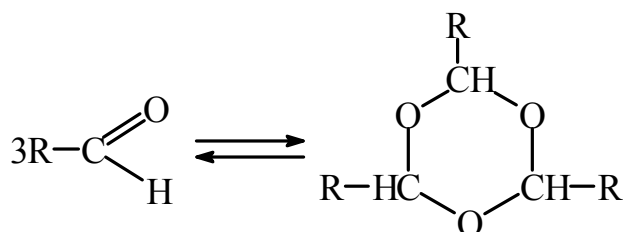
(δ^+ і δ^- – означають часткові заряди, тобто частку повного електронного заряду)

атоми Гідрогену під впливом сусіднього δ^+ заряду утримуються менш міцно, ніж у вуглеводнях, і легше вилучаються із молекули у вигляді протонів.

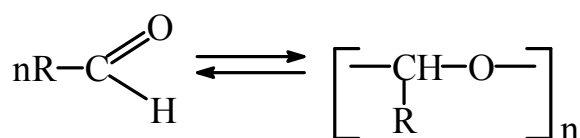
Рухливість α -Гідрогену позначається і при галогенуванні. При дії вільного галогену альдегіди і кетони легко хлоруються, бромуються і навіть йодуються в α -положення (реакція йде через енольну форму). У випадку надлишку галогену всі α -атоми Гідрогену можуть бути заміщені на галоген:



4. Реакція полімеризації. Ці реакції характерні тільки для альдегідів. Під впливом мінеральних кислот альдегіди здатні полімеризуватися з утворенням циклічних продуктів:

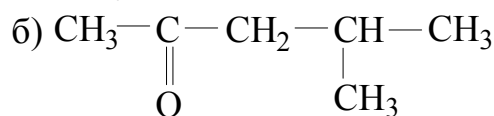
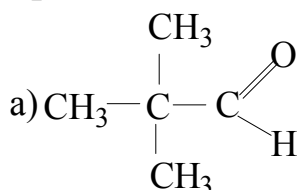


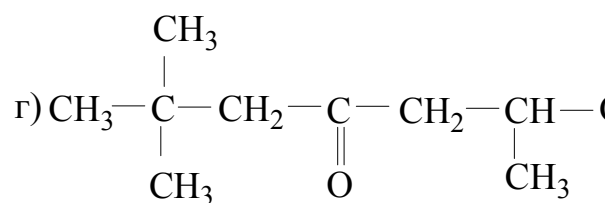
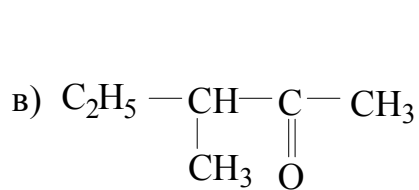
або лінійних полімерних сполук:



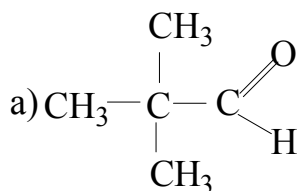
Приклади вирішення завдань

Приклад 1. Назвіть наступні карбонільні сполуки:

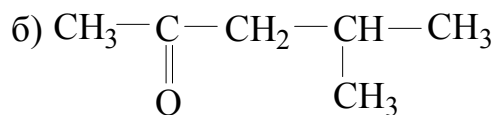




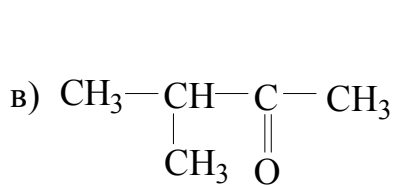
Вирішення:



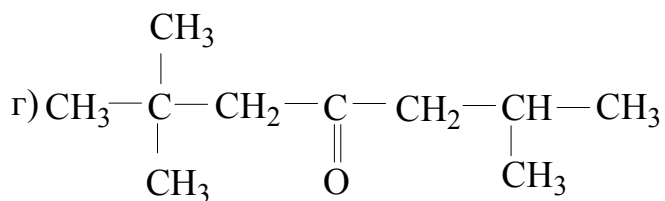
2,2-диметилпропаналь



4-метилпентанон-2

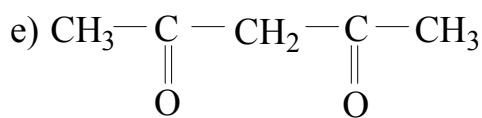
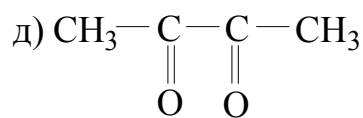
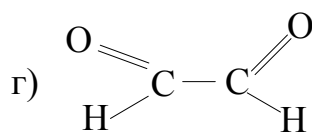
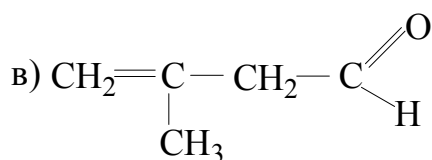
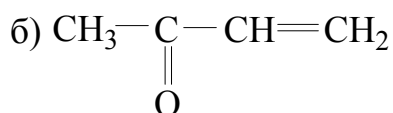
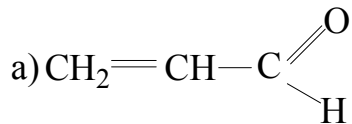


3-метилпентанон-2

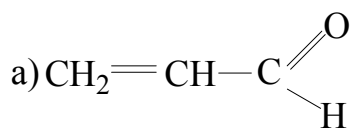


2,2,6-триметилгептанон-4

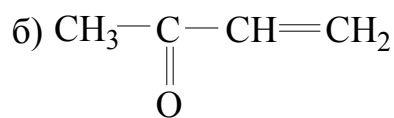
Приклад 2. Назвіть наступні карбонільні сполуки:



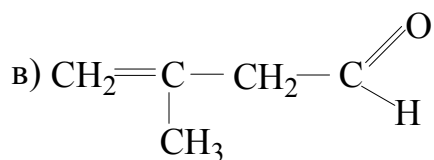
Вирішення:



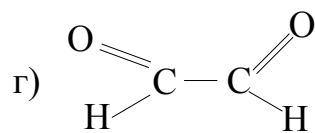
2-пропеналь



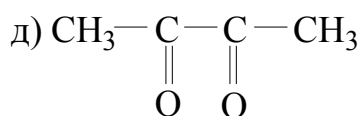
3-бутенон-2



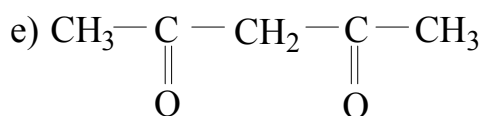
3-метил-3-бутеналь



етандіаль

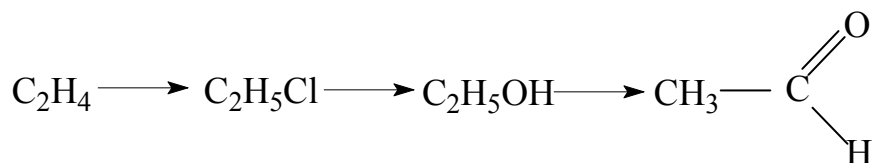


бутадіон-2,3

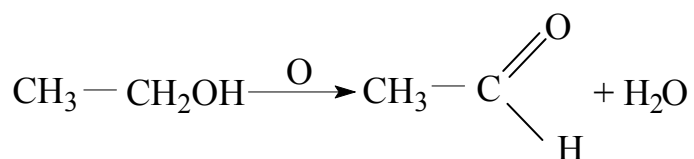
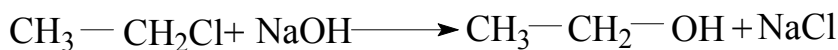


пентадіон-2,4

Приклад 3. Здійснити перетворення:

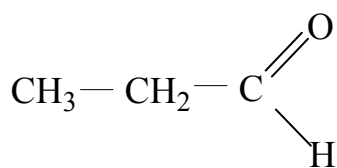


Вирішення:

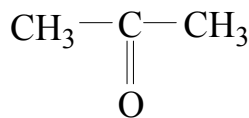


Приклад 4. Скільки ізомерних сполук відповідає формулі $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$? Скласти відповідні структурні формули сполук.

Вирішення:



пропаналь

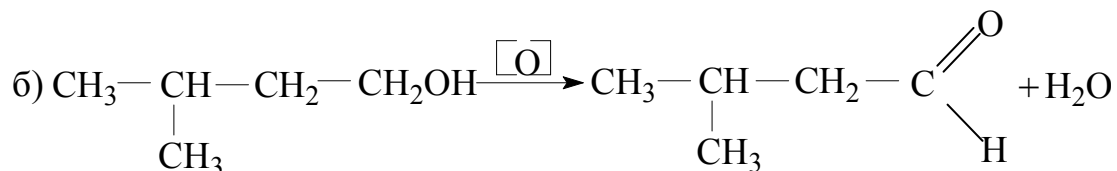
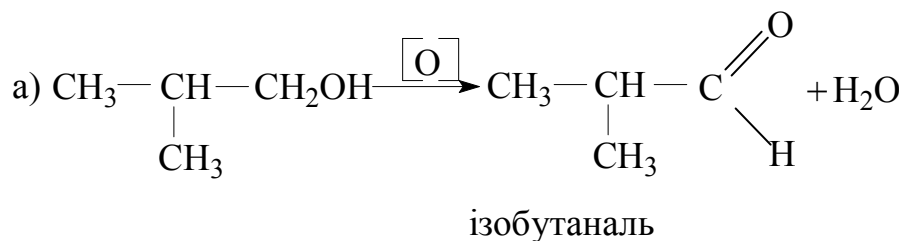


ацетон

Приклад 5. Які альдегіди утворяться при окисненні таких спиртів:

а) 2-метилпропанолу; б) 3-метилбутанолу-1?

Вирішення:

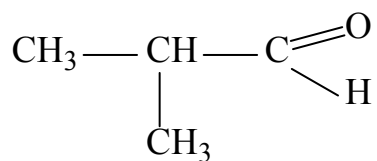


Практичні завдання

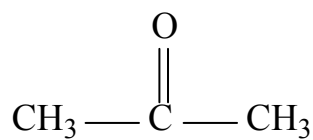
1. Напишіть структурні формули сполук: а) ізомасляний альдегід; б) ацетон; в) 2,2,6-триметилгептанон-4; г) 3-метил-2-бутеналь; д) 2-метил-2-гептен-4-он; ж) пентандіон-2,4; з) формальдегід; і) метилпропілкетон.
2. Напишіть структурні формули ізомерних альдегідів і кетонів, що мають загальну формулу $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ та назвіть їх.
3. Отримайте 3-метилпентаналь окисненням відповідного спирту. Напишіть для нього рівняння реакцій взаємодії з: а) п'ятихлористим фосфором; б) ціанідною кислотою; в) гідроксиламіном; г) бромом.
4. Подійте на 2-метилпропаналь речовинами: а) воднем; б) гідрaziном; в) хлором. Скласти відповідні рівняння реакцій.
5. Які сполуки утворюються при окисненні: а) ізопропілового спирту; б) бутанолу-1. Напишіть відповідні рівняння реакцій.
6. Написати реакції гідролізу таких дигалогенопохідних: а) 1,1-дибром-3-метилпентан; б) 3,3-дихлор-2-метилпентан. Назвати утворені сполуки.
7. Написати рівняння реакції взаємодії діетилкетону з: а) натрій гідросульфідом; б) бромом; в) ціанідною кислотою.
8. Скласти рівняння альдольної і кротонової конденсації для оцтового альдегіду.
9. Провести піроліз кальцієвої солі суміші мурашиної та оцтової кислот. Назвати утворену сполуку.
10. Утворити із пропіонового альдегіду напівацеталь та ацеталь дією на нього метанолу.

Відповіді на практичні завдання

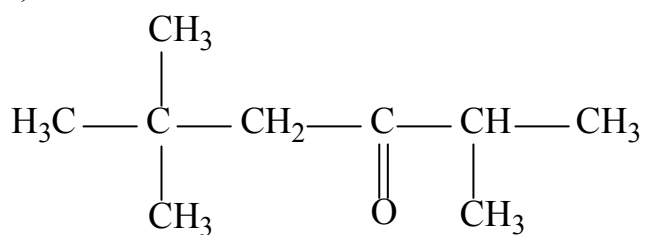
1. а)



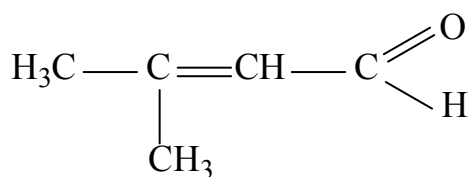
б)



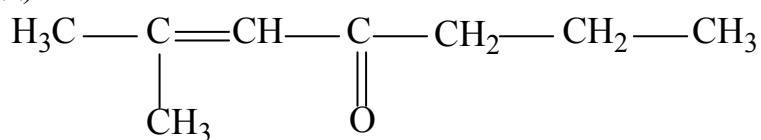
в)



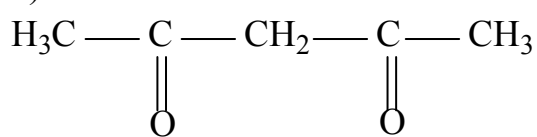
г)



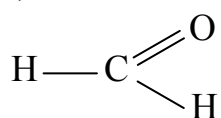
д)



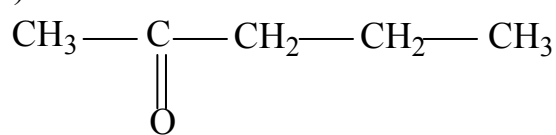
ж)



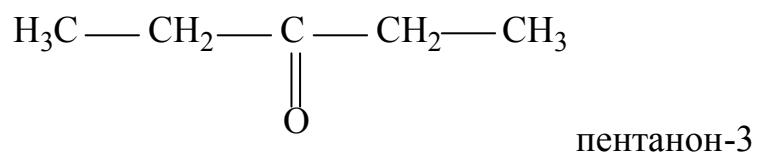
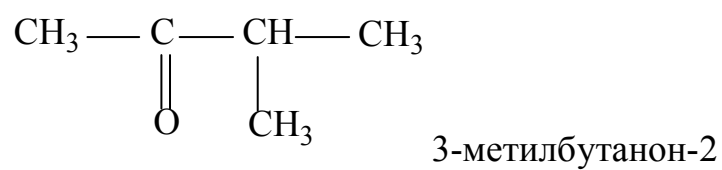
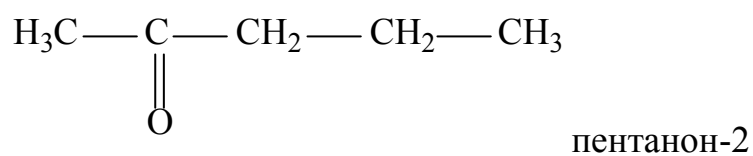
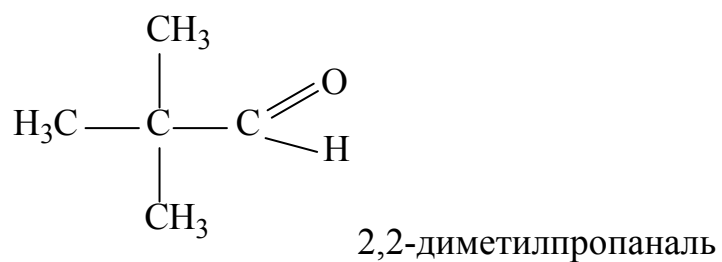
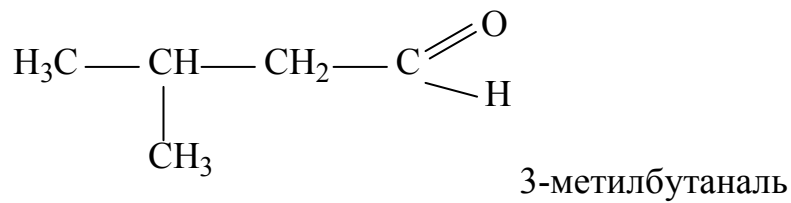
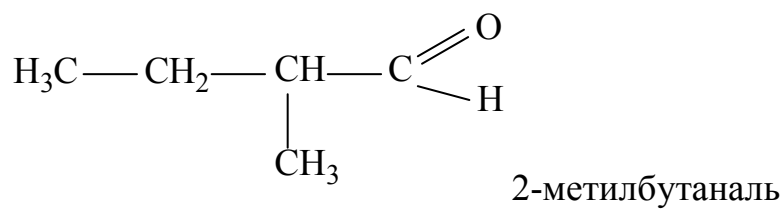
з)



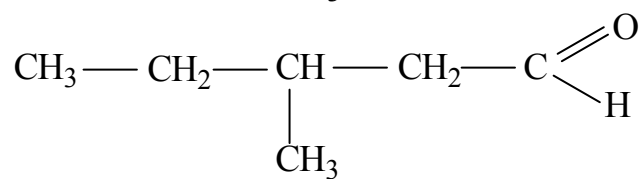
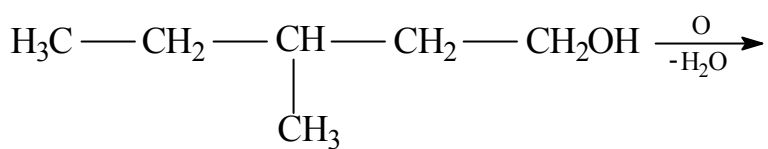
і)



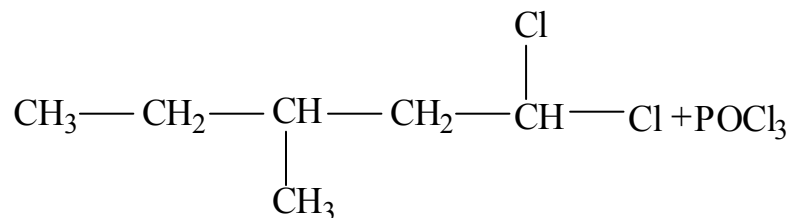
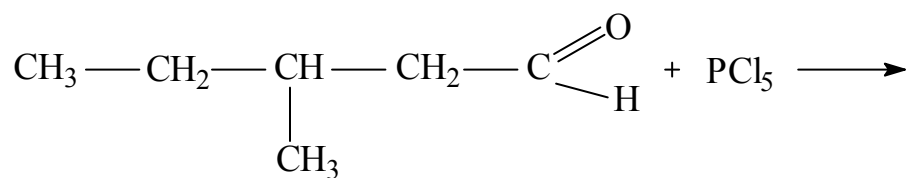
2.



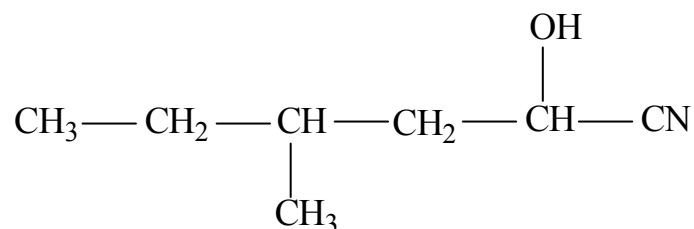
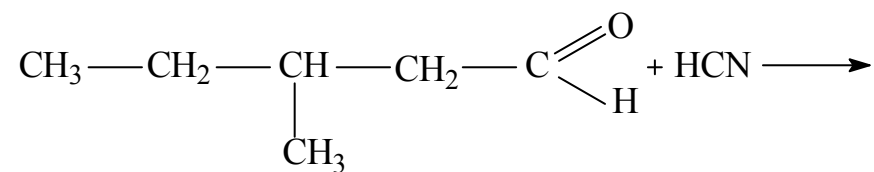
3.



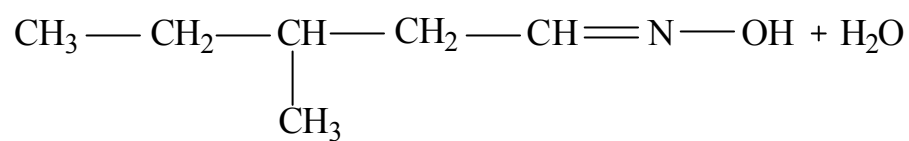
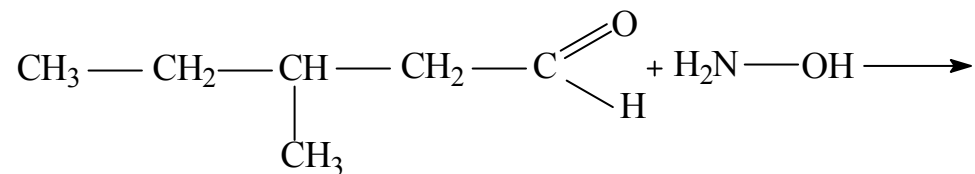
a)



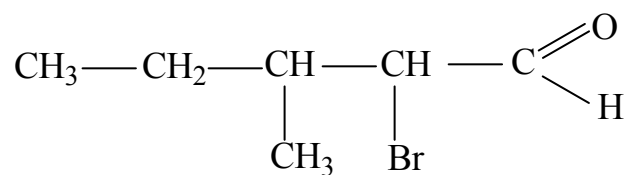
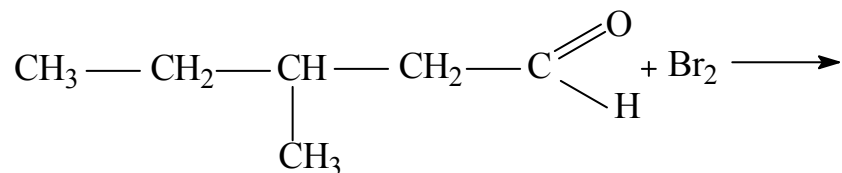
б)



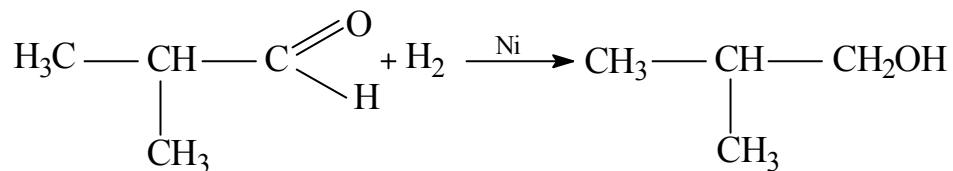
в)



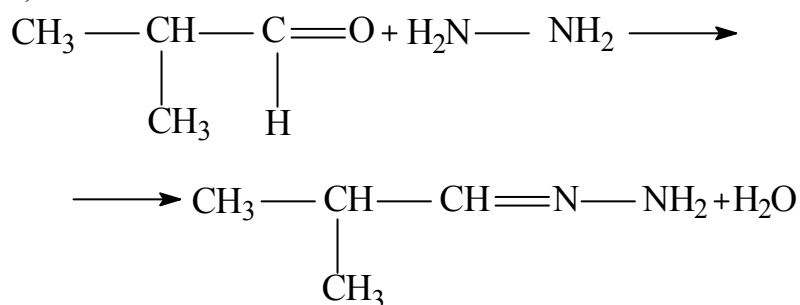
г)



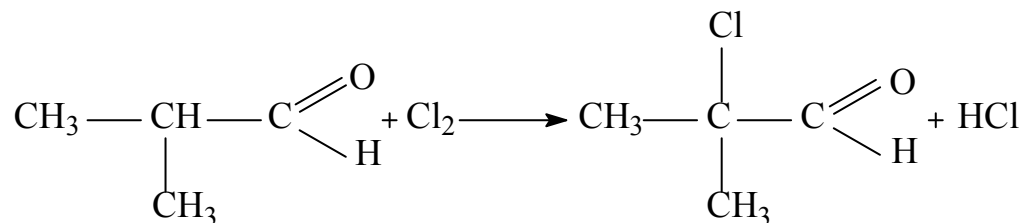
4. a)



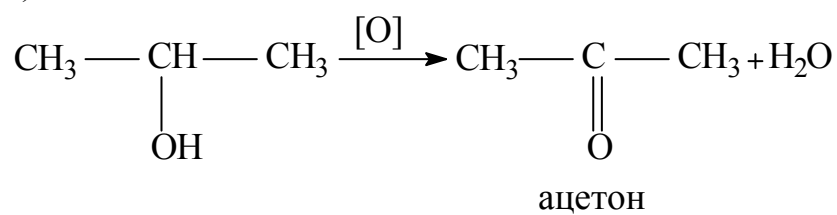
б)



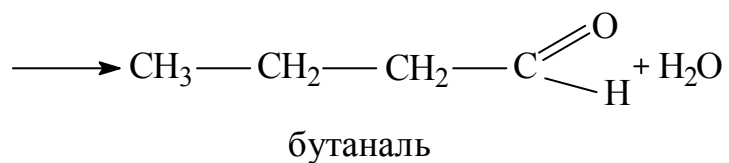
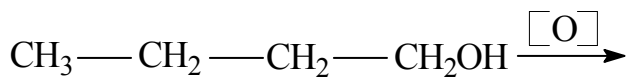
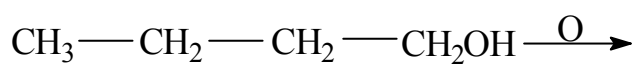
в)



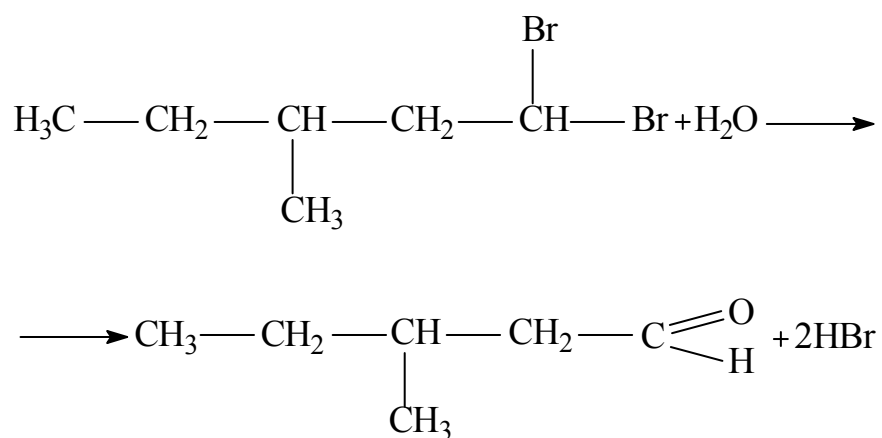
5. a)



б)

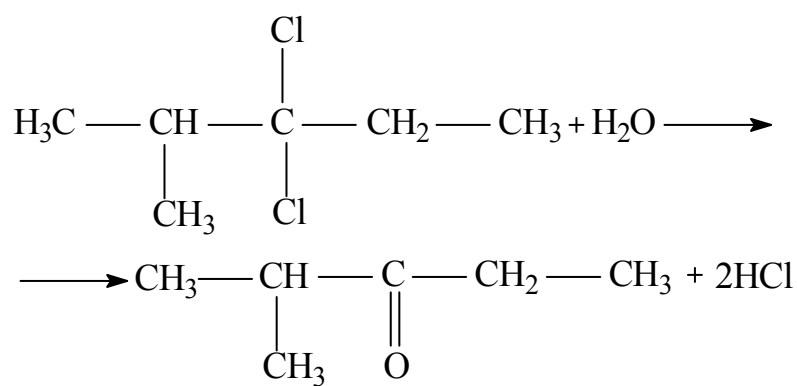


6. a)



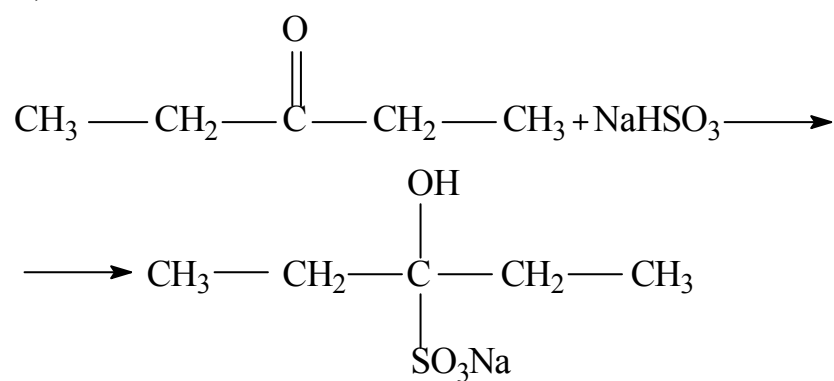
3-метилпентаналь

б)

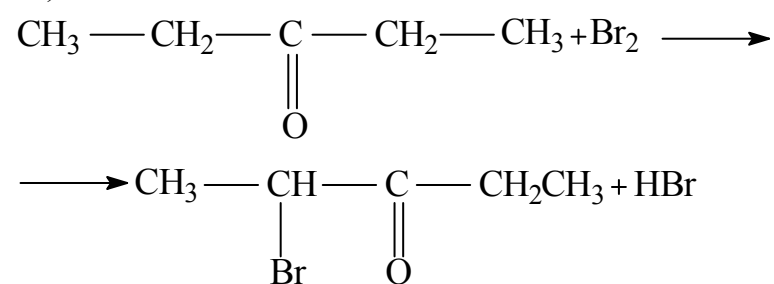


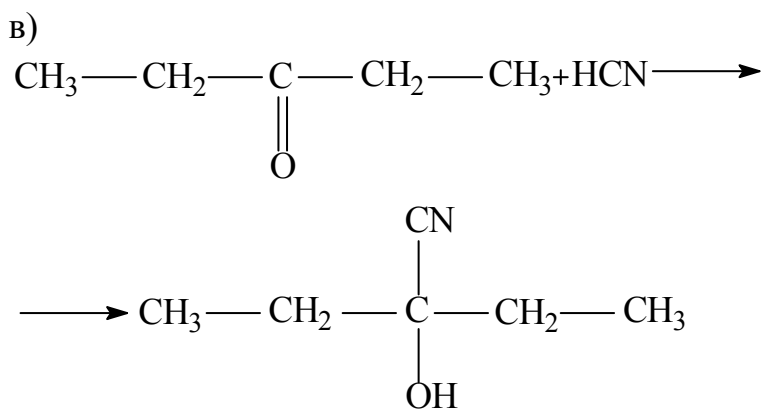
2-метилпентанон-3

7. a)

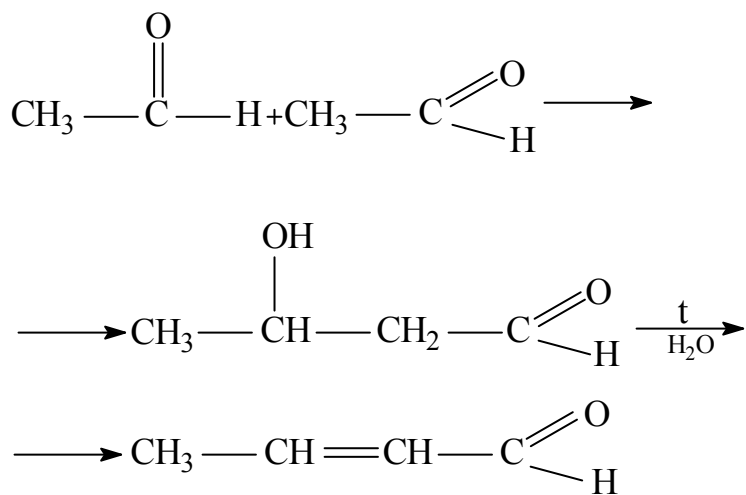


б)

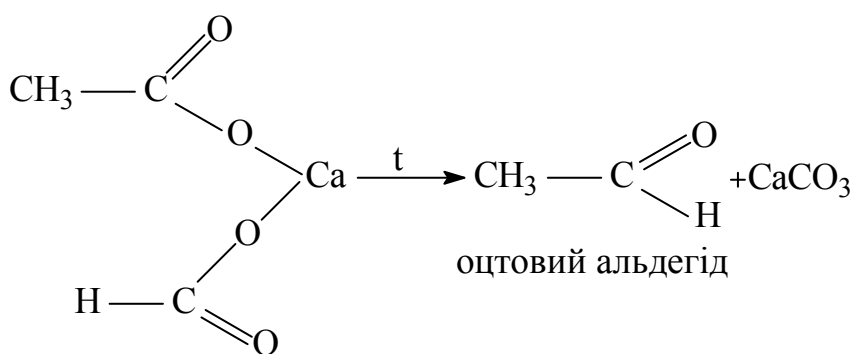




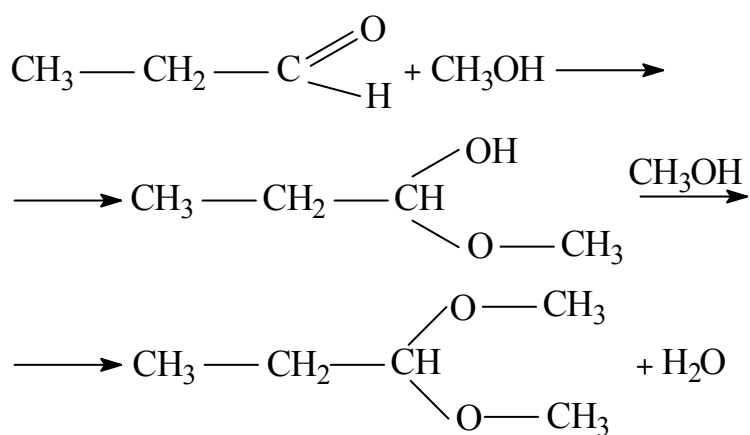
8.



9.



10.



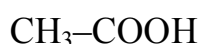
РОЗДІЛ 11. ОДНООСНОВНІ НАСИЧЕНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Теоретичні основи

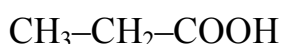
Гомологічний ряд одноосновних насичених кислот має загальну формулу $C_nH_{2n}O_2$ і починається мурашиною кислотою $HCOOH$.

Номенклатура

У науковій та популярній літературі широко використовуються тривіальні назви кислот, дані їм частіше всього за природним джерелом, з якого вони вперше були виділені. Наприклад, мурашина, оцтова і т.ін. Наприклад:



оцтова

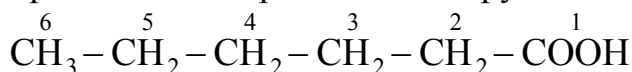


пропіонова



масляна

За номенклатурою IUPAC аліфатичні кислоти називають, додаючи до назви родоначального вуглеводню закінчення *-ова* (або *-діова* кислота). Нумерацію аліфатичних кислот завжди проводять таким чином, щоб найменший номер надавався карбоксильній групі:



гексанова кислота

Галогенангідриди кислот називають, додаючи у вигляді префікса до назви радикала назву галогена:



ацетилхлорид



бутирилфторид

Складні ефіри називають, додаючи у вигляді префіксу назву спиртового радикала до назви кислоти, в якій закінчення *-ова* замінюється на *-ат* або *-оат*. Для найпростіших кислот використовують тривіальні назви:

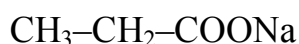


метилформіат



етилбутират

Солі кислот називають, додаючи до видозміненої назви радикала кислоти (в назві закінчення *-іл* замінюють на *-ат*) назву катіона:



пропіонат натрію



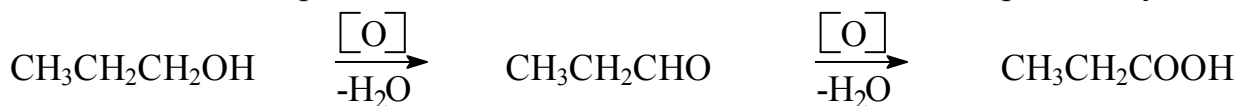
бензоат амонію

Способи утворення

1. Окиснення вуглеводнів, первинних спиртів, альдегідів та кетонів із руйнуванням вуглеводневого скелета.

Первинні спирти легко окиснюються через стадію альдегіду (або безпосередньо) в кислоти з тією ж кількістю атомів Карбону.

Окиснення проводиться сильним окисником, таким, як хромова суміш:

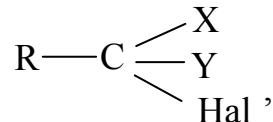
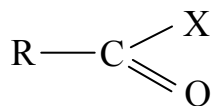


пропіловий
спирт

пропіоновий
альдегід

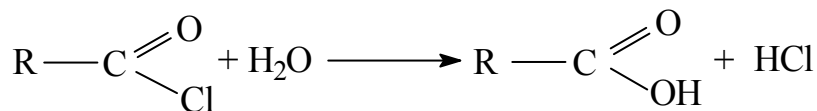
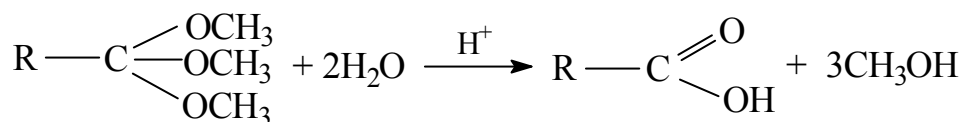
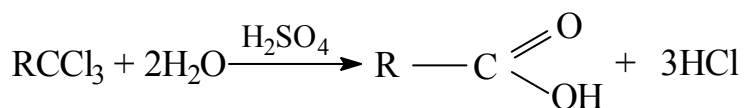
пропіонова
кислота

2. Способи, засновані на гідролізі: Будь-які сполуки типу:

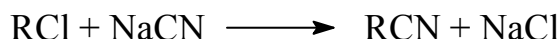


де X, Y, Hal – атоми галогену, Оксигену та Нітрогену (в останніх двох випадках пов'язані з Гідрогеном або якими-небудь групами атомів), при гідролізі утворюють кислоту R–COOH.

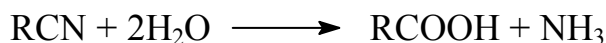
Наприклад:



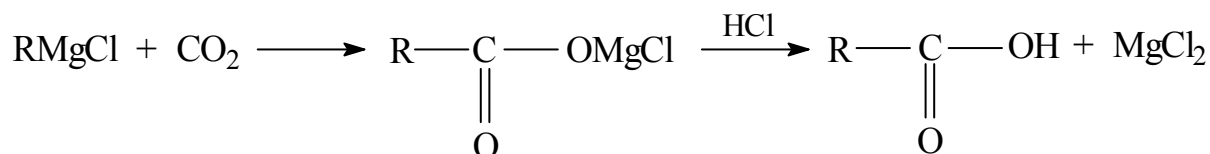
Гідроліз нітрilів кислот має велике значення, як метод синтезу карбонових кислот, оскільки нітрили легко добувають алкілуванням солей ціанідної кислоти:



В результаті гідролізу утворюються кислоти, які містять на один атом Карбону більше, ніж початковий галогеновий алкіл:



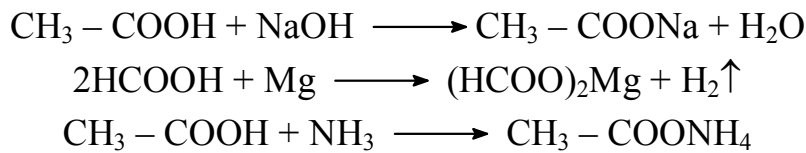
3. Металоорганічний синтез. При дії карбон (IV) оксиду на металоорганічні сполуки лужних металів, магнію та алюмінію утворюються солі кислот, що містять на один атом Карбону більше, ніж алкільні групи взятих металоорганічних сполук, які далі розкладаються дією розведеної кислоти:



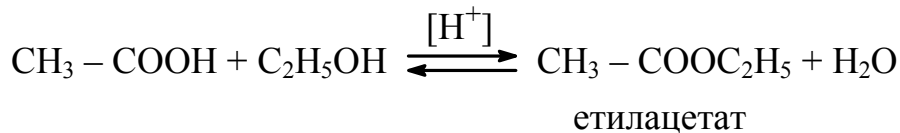
Хімічні властивості

Карбонові кислоти у більшості випадків у водному розчині дисоціюють лише у незначній мірі і є слабкими кислотами, значно поступаючись таким кислотам, як хлоридна, нітратна та сульфатна.

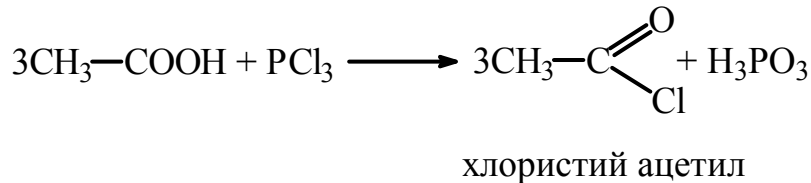
1. Утворення солей. Маючи кислий характер (виявляється індикаторами), карбонові кислоти легко утворюють солі дією на них гідроксидів або карбонатів металів чи дією амоніаку та амінів:



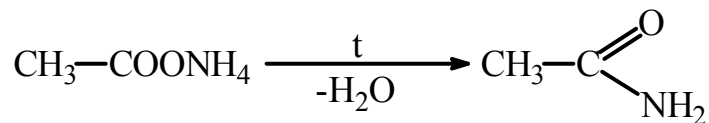
2. Реакція етерифікації. Зі спиртами кислоти дають складні ефіри (естери):



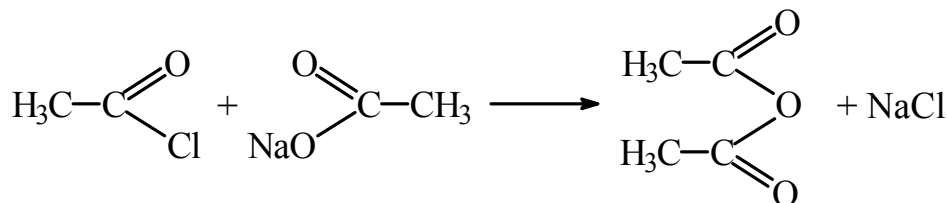
3. Дія галогенуючих агентів. Дією на кислоти галогенідів фосфору чи SOCl_2 утворюють галогенангідриди кислот.



4. Утворення амідів. При нагріванні амонієвих солей кислот утворюються аміди:



5. Утворення ангідридів кислот. При нагріванні суміші галогенангідриду кислоти та її безводної солі утворюються ангідриди кислот:

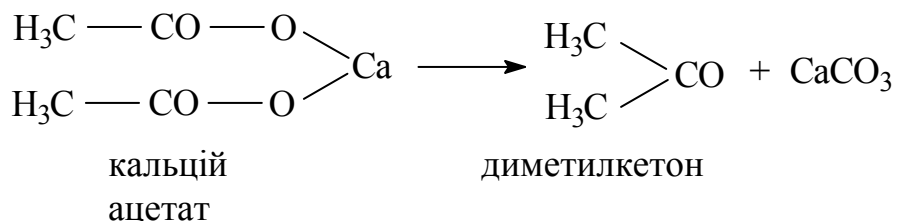


6. Гідроліз солей лужних металів. При сплавленні солей лужних металів карбонових кислот з лугами проходить розщеплення карбонового ланцюга і

декарбоксілювання, в результаті чого із карбонового радикала кислоти утворюється відповідний вуглеводень, наприклад:

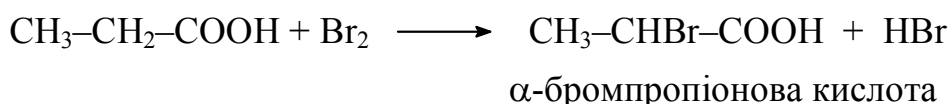


7. Піроліз (суха перегонка) солей карбонових кислот. Суха перегонка кальцієвих та барієвих солей карбонових кислот (крім мурашиної кислоти) призводить до утворення кетонів:

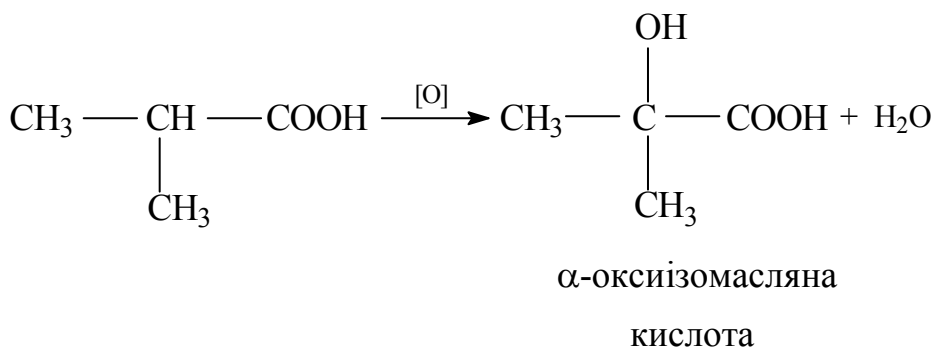


Якщо в реакції з CaCO_3 реагує суміш двох різних кислот, тоді утворюється суміш солей, причому аніони можуть бути як однаковими $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$, так і різними – $\text{RCOO} - \text{Ca} - \text{OOCR}'$.

8. Галогенування кислот. Атоми Гідрогену карбонових радикалів у кислотах за реакційною здатністю подібні до атомів Гідрогену в алканах. Виняток складають атоми Гідрогену, розміщені біля α -карбонового атома (який пов'язаний із карбоксилем). Так, при дії хлору чи бром, в присутності переносників галогенів (PCl_3 , I_2 та інші), на карбонові кислоти або їх хлорангідриди проходить заміщення саме α -атомів Гідрогену:

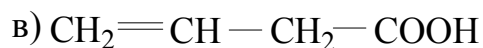
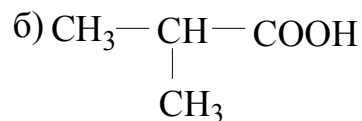
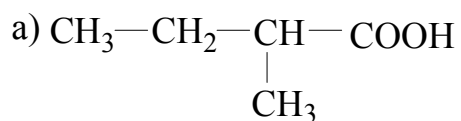


9. Дія окисників. Одноосновні карбонові кислоти, як правило, стійкі до дії окисників. Легко окиснюється лише мурашина кислота (до CO_2 і H_2O) і кислоти з третинним атомом Карбону в α -положенні. При окисненні останніх утворюються α -оксиізмасляни:

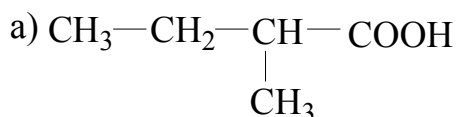


Приклади вирішення завдань

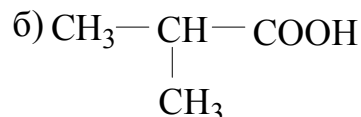
Приклад 1. Назвати за міжнародною номенклатурою такі кислоти:



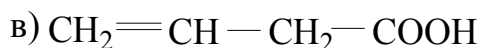
Вирішення:



2-метилбутанова кислота



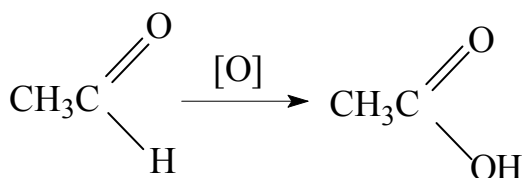
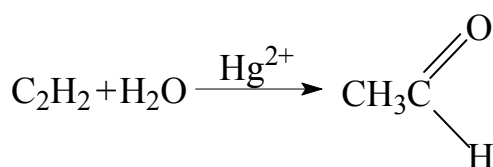
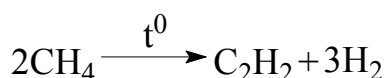
2-метилпропанова кислота



3-бутенова кислота

Приклад 2. Скласти рівняння реакцій, які необхідно здійснити, щоб відбулись такі перетворення: метан \longrightarrow А \longrightarrow В \longrightarrow оцтова кислота.

Вирішення:



Приклад 3. Як відрізнити між собою: етанол, мурашину та оцтову кислоти.

Вирішення:

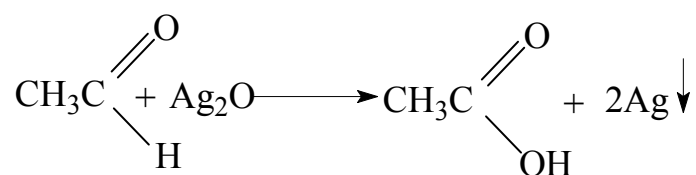
Спирт (етанол) можна відрізнити за дією речовин на лакмус. Кислоти дають червоне забарвлення, а спирт – ні.

Мурашину кислоту, від оцтової відрізняємо дією амоніачним розчином аргентум оксиду, вона утворює «срібне дзеркало», а оцтова – ні:

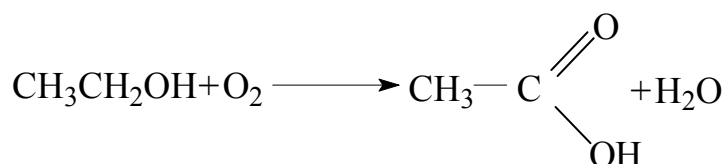
Приклад 4. Отримати оцтову кислоту виходячи із: а) альдегіду; б) спирту; в) алкену; г) ацетилену.

Вирішення:

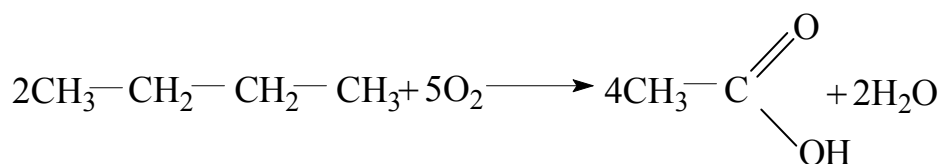
окиснення альдегідів:



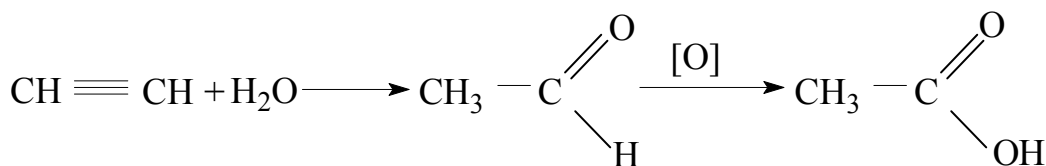
окиснення спиртів:



окиснення алканів:

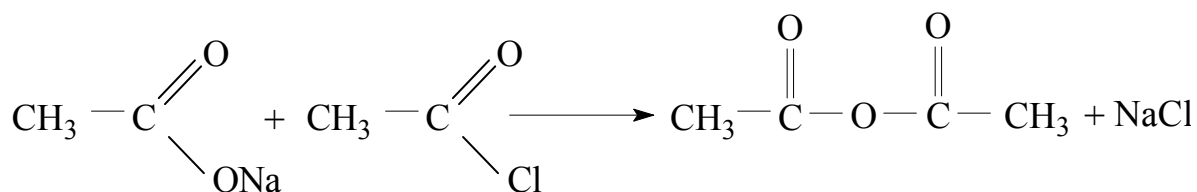


із ацетилену:



Приклад 5. Скласти рівняння реакції взаємодії натрій ацетату з ацетилхлоридом.

Вирішення:



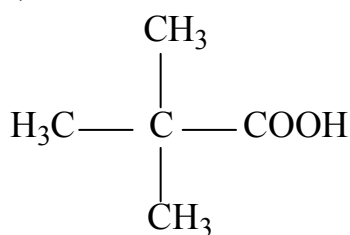
Практичні завдання

1. Напишіть структурні формули сполук: а) 2,2-диметилпропанова кислота; б) ізовалеріанова кислота; в) 2-метил-2-пропенова кислота; г) хлористий бутирил; д) етилформіат; ж) бромангідрид α -бромпропіонової кислоти.
2. Напишіть структурні формули ізомерних карбонових кислот складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ та назвіть їх.

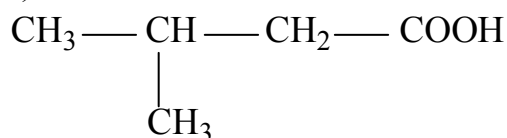
3. Отримайте пропіонову кислоту з бромистого етилу: а) через нітрил; б) магнійорганічним синтезом. Наведіть схеми реакцій.
4. Будь-яким способом отримати оцтову кислоту та написати для неї рівняння реакцій утворення її хлорангідриду та ангідриду.
5. Скласти рівняння реакцій взаємодії мурашиної кислоти з речовинами: а) амоніаком; б) п'ятихлористим фосфором; в) етиловим спиртом (в присутності H_2SO_4).
6. Проведіть реакції етерифікації між речовинами: а) пропіоновою кислотою та етиловим спиртом; б) мурашиною кислотою та ізопропанолом. Назвіть утворені сполуки.
7. Подійте на пропіонову кислоту: а) лугом; б) етанолом; в) магнієм; д) амоніаком. Скласти відповідні рівняння реакцій та назвати продукти реакції.
8. Отримати валеріанову кислоту окисненням відповідного спирту та подіяти на неї метанолом. Скласти відповідне рівняння реакції і назвати продукт реакції.
9. На ізомасляну кислоту подіяти: а) бромом; б) окисником. Скласти відповідні рівняння реакцій та назвати продукти реакції.
10. Будь-яким способом отримати етанову кислоту та написати реакції утворення її естеру, аміду та хлорангідриду.

Відповіді на практичні завдання

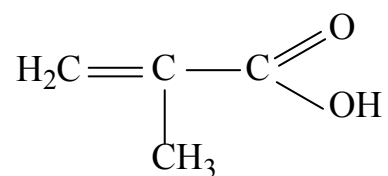
1. а)



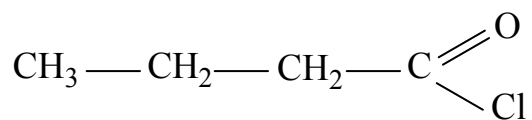
б)



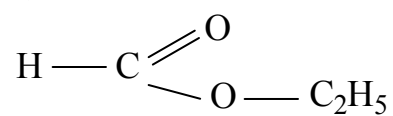
в)



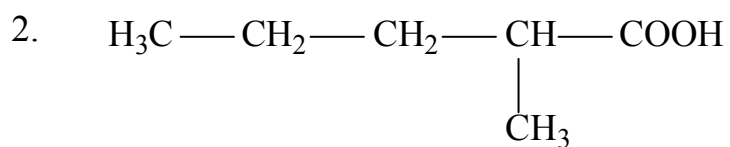
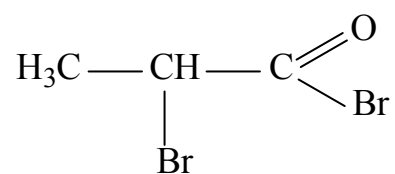
г)



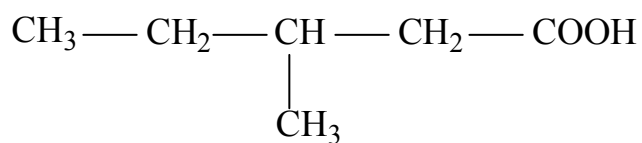
д)



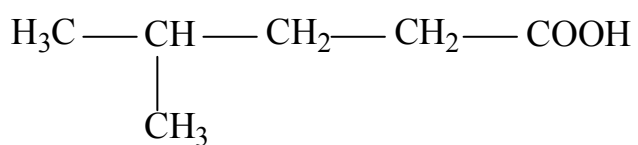
ж)



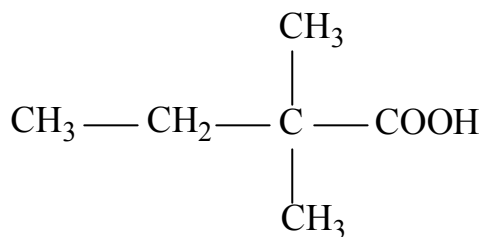
2-метилпентанова кислота



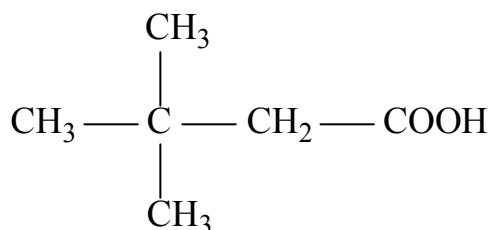
3-метилпентанова кислота



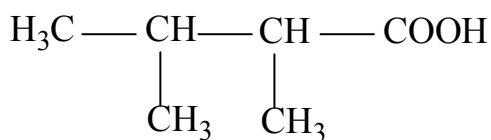
4-метилпентанова кислота



2,2-диметилбутанова кислота

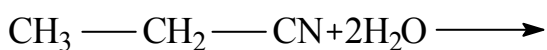
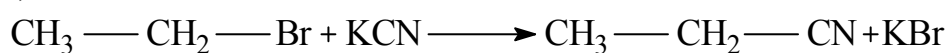


3,3-диметилбутанова кислота

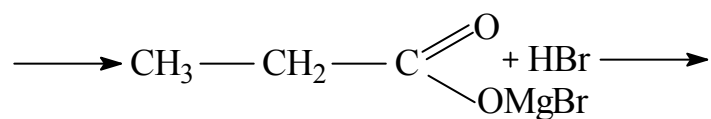
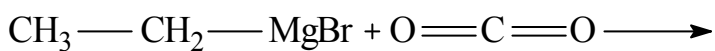
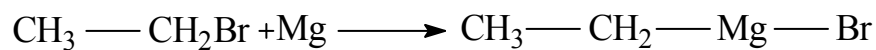


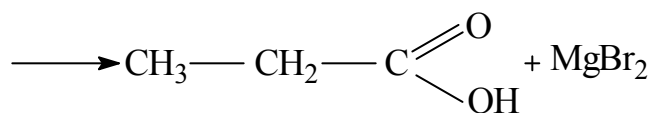
2,3-диметилбутанова кислота

3. а)

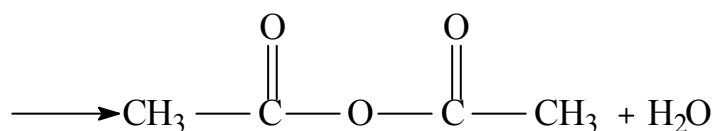
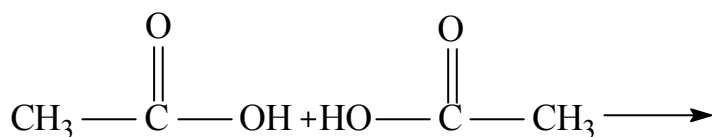
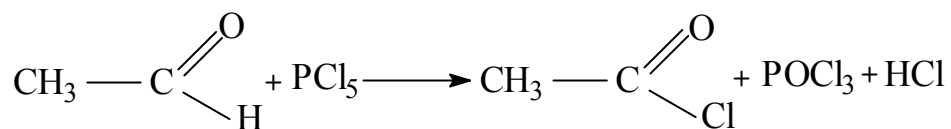
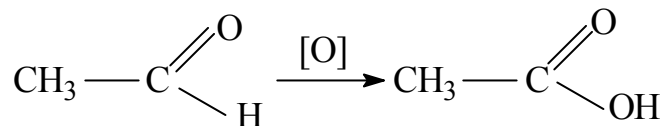


б)

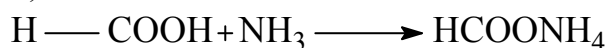




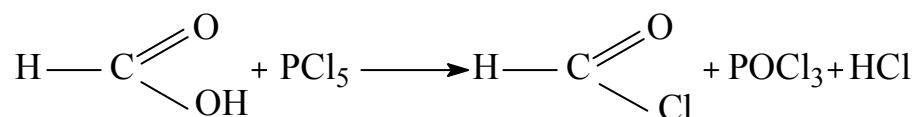
4.



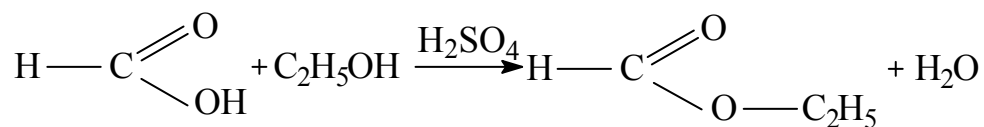
5. a)



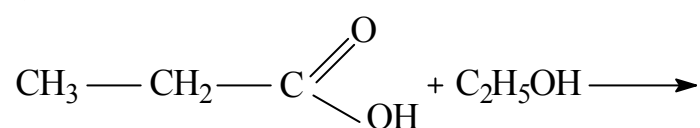
б)

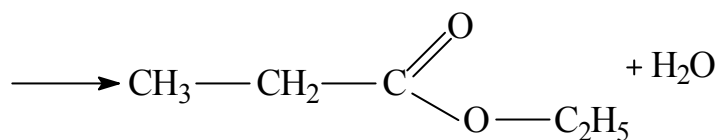


в)

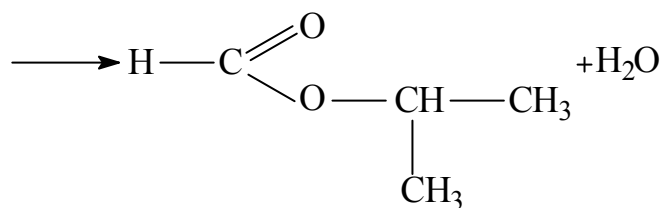
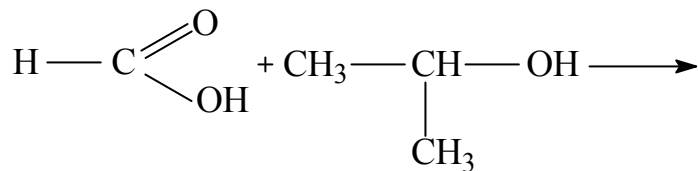


6. a)

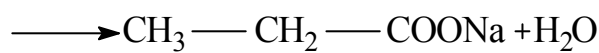




б)

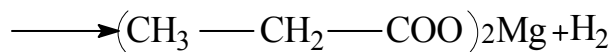
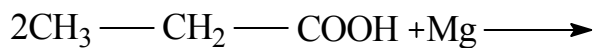


7. а)



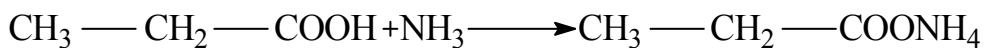
натрій пропіонат

б)

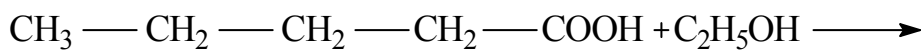
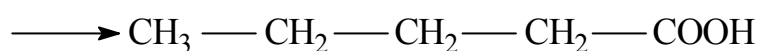
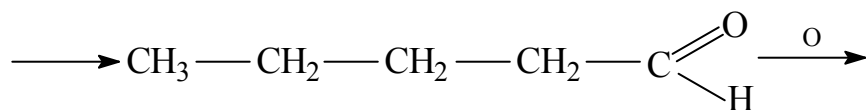
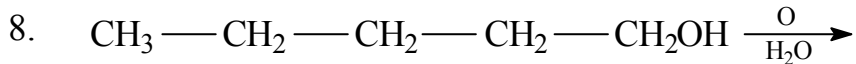


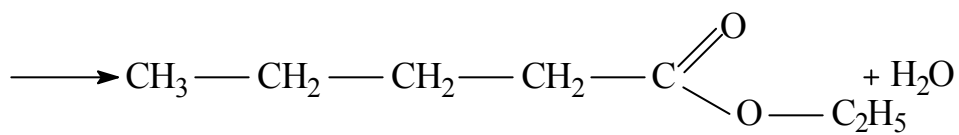
магній пропіонат

в)



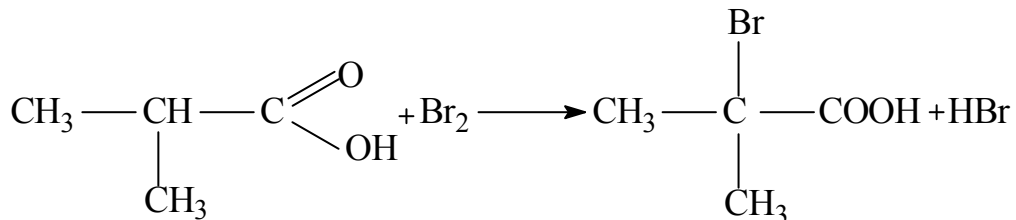
амоній пропіонат





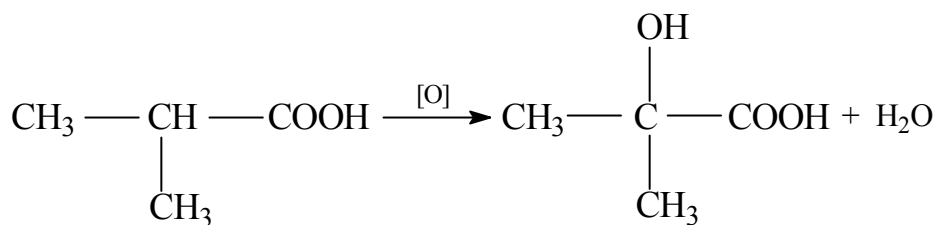
етиловий естер валеріанової кислоти

9. а)



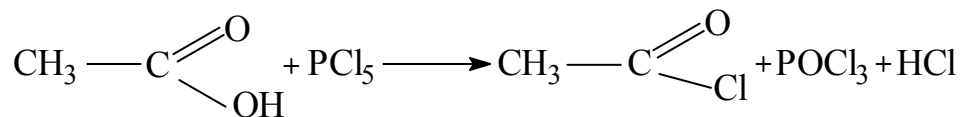
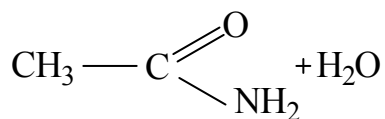
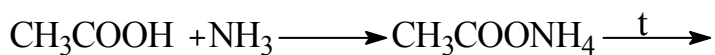
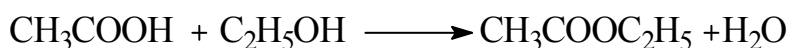
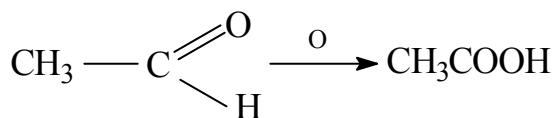
2-бром-2-метилпропанова
кислота

б)



α-оксиізомаєляна
кислота

10.



РОЗДІЛ 12. НЕНАСИЧЕНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Теоретичні основи

Гомологічний ряд ненасичених кислот відповідає загальній формулі $C_nH_{2n-1}COOH$. Також можливі кислоти більшої ненасиченості, з декількома подвійними зв'язками або з потрійним зв'язком. Перший гомолог ряду ненасичених карбонових кислот називається акриловою кислотою. Наступний гомолог – бутенова кислота існує у вигляді чотирьох ізомерів. Структурні формули цих, а також інших ненасичених кислот наведені в таблиці 12.1. Як видно із наведених прикладів, у ненасичених кислот має місце ізомерія ланцюга, ізомерія положення подвійного зв'язку відносно карбоксилу, просторова (цис-транс-ізомерія).

Таблиця 12.1. Ненасичені аліфатичні кислоти

Назва кислоти		Формула кислоти
систематична	тривіальна	
1	2	3
пропенова	Акрилова	$CH_2=CH-COOH$
пропінова	Пропіолова	$CH\equiv C-COOH$
2-метилпропенова	Метакрилова	$ \begin{array}{c} CH_2=C-COOH \\ \\ CH_3 \end{array} $
транс-бутен-2-ова	Кротонова	$ \begin{array}{c} H_3C \quad H \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad C \\ \quad \quad \\ \quad \quad C \\ \quad / \quad \diagdown \\ H \quad \quad COOH \end{array} $
цис-бутен-2-ова	Ізокротонова	$ \begin{array}{c} H \quad \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad C \\ \quad \quad \\ \quad \quad C \\ \quad / \quad \diagdown \\ H \quad \quad COOH \end{array} $

Продовження таблиці 12.1.

1	2	3
цис-октадецен-9-ова	Олеїнова	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$
цис-бутен-2-діова	Малеїнова	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$
транс-бутен-2-діова	Фумарова	$\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$

Назви ненасичених кислот будуються таким же чином, як і насичених, але місце подвійного зв'язку вказується або цифрою, що означає номер атома Карбону, після якого йде подвійний зв'язок, або двома грецькими буквами, які показують, між якими атомами є подвійний зв'язок. Так, вінілоцтова кислота може бути названа як бутен-3-ова або β, γ -бутенова,

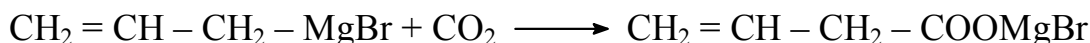


а кротонова – як α - β -бутенова кислота. Але на практиці застосовуються, в основному, тривіальні назви цих кислот.

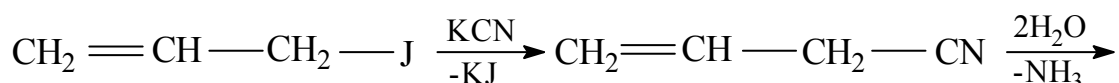
Способи утворення

Ненасичені кислоти можуть бути отримані із різноманітних похідних та їх гомологів.

1. Дія карбонатної кислоти на алкілмагнійбромід:

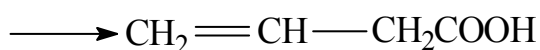


2. **Ціангідринний синтез.** Взаємодія галогеноалканів з калій ціанідом і наступний гідроліз нітрилів приводить до ненасичених кислот:



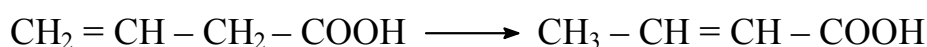
йодистий аліл

нітрил вінілоцтової
кислоти



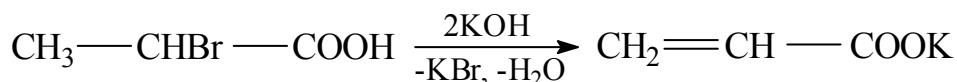
вінілоцтова кислота

Однак, при омиленні ціанистого алілу відбувається ізомеризація і утвориться не вінілоцтова кислота а кротонова:



Кислоти з етиленовим зв'язком можуть також утворюватись із заміщених насичених кислот аналогічно утворенню етиленових вуглеводнів з похідних парафінів.

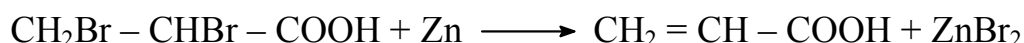
3. Дегідрогалогенування α - і β -заміщених насичених кислот:



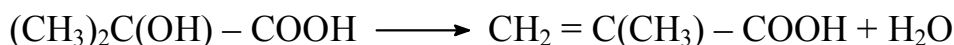
α -бромпропіонова
кислота

калійна сіль
акрилової кислоти

4. **Відщеплення галогену від дигалогензаміщених насичених кислот, у яких атоми галогену знаходяться біля сусідніх атомів Карбону:**

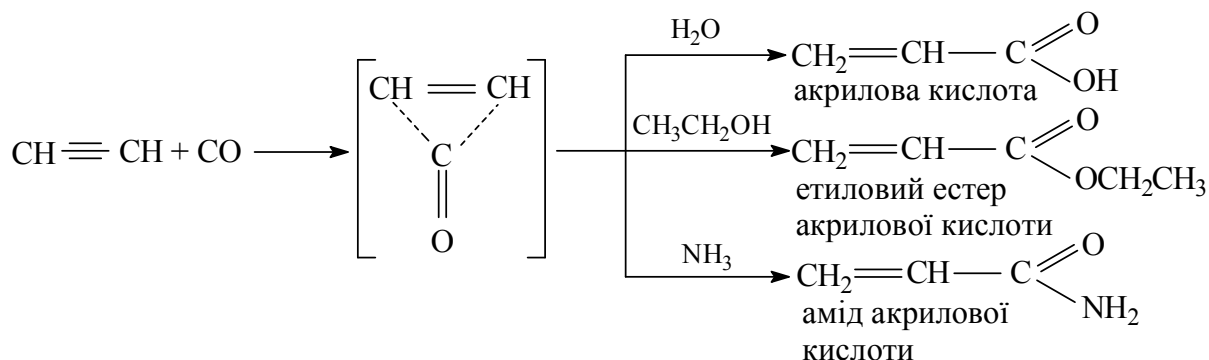


5. Дегідратація оксикислот:



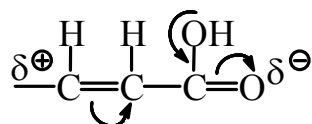
6. **Оксосинтез.** Взаємодія ацетилену з карбон (II) оксидом в присутності карбонілів металів (нікель тетракарбоніл) і речовин з рухомими атомами

Гідрогену призводить до утворення акрилової кислоти та її похідних. На думку В.Реппе, проміжним продуктом є нестійкий циклічний ненасичений кетон:



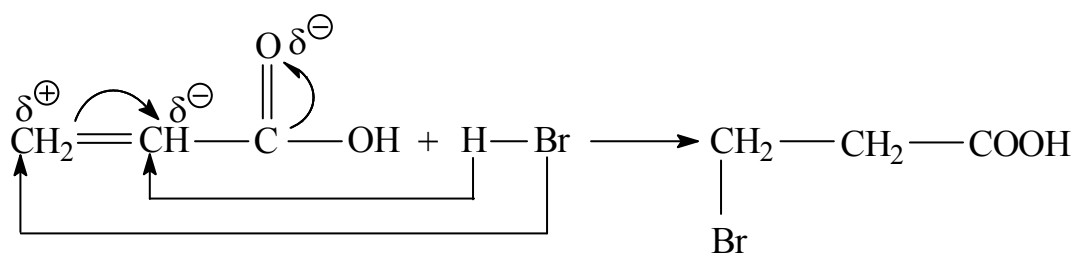
Хімічні властивості

Властивості ненасичених кислот визначаються взаємним розташуванням карбоксильної групи та подвійного зв'язку. Кислоти цього ряду є значно більш сильними кислотами (особливо ті, у яких подвійний зв'язок знаходиться поряд із карбоксильною групою), ніж насичені жирні кислоти. Ненасичені кислоти мають всі характерні властивості органічних кислот, тобто здатність утворювати солі, хлорангідриди, ангідриди, складні ефіри, аміди та інші похідні карбонових кислот, крім того, вони дають і реакції подвійного зв'язку, характер яких залежить від взаємного розташування подвійного та карбоксильного зв'язків. При α,β -розташуванні подвійного і карбоксильного зв'язків у молекулі утворюється супряжена система зв'язків, в якій розподіл електронної густини буде відповідати схемі:



Супряження посилює рухомість гідроксильного атома Гідрогену, а ненасичені кислоти характеризуються більшими константами дисоціації, ніж відповідні насичені, тобто вони є значно більш сильними кислотами.

Реакції приєднання за подвійними зв'язками мають такі особливості: при взаємодії α,β -ненасичених кислот з електрофільними реагентами, наприклад, з галогеноводнями, (у зв'язку зі збільшенням електронної густини біля α -атома Карбону) Гідроген агента, що приєднується, спрямовується до нього, хоча він менш гідрогенізований (що не відповідає правилу Марковникова), а галоген приєднується в β -положення:

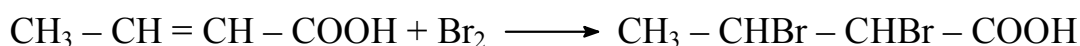


акрилова кислота

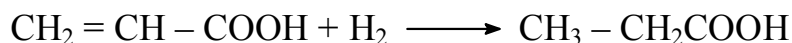
β -бромпропіонова кислота

До β,γ -ненасичених кислот приєднання відбувається так само, тому що і в цих кислотах ще достатньо виявляється індукційний електронно-притягувальний ефект карбоксильної групи. В кислотах із більш ізольованими зв'язками, тобто γ,σ - та ще більш віддаленими від карбоксилу подвійними зв'язками, приєднання відбувається в відповідності з правилом Марковникова (Гідроген направляється до більш гідрогенізованого атома Карбону).

2. Приєднання галогену, наприклад:

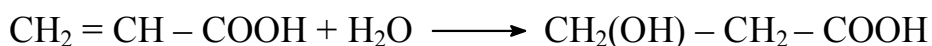


3. Приєднання водню. Кислоти типу акрилової кислоти особливо легко приєднують водень при дії амальгами натрію у водному розчині, перетворюючись у насичені кислоти:

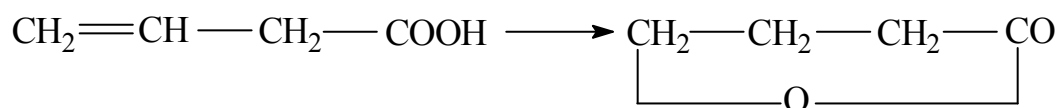


Добре йде приєднання водню при гідруванні у рідинній фазі в присутності каталізаторів (Ni, Pt, Pd).

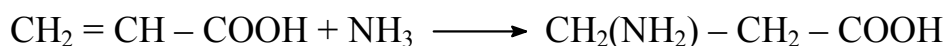
4. Приєднання води. Акрилова кислота та її гомологи (α,β -ненасичені кислоти) під дією, наприклад, сульфатної кислоти легко приєднують воду з утворенням β -оксикислот:



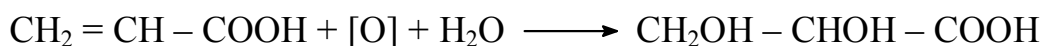
β,γ -ненасичені кислоти під впливом сульфатної кислоти дають сполуки, які називаються лактонами:



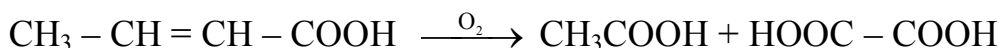
5. Приєднання амоніаку. Приєднуючи молекулу амоніаку, α,β -ненасичені кислоти дають β -амінокислоти:



6. Окиснення. При окисненні калій перманганатом у лужному середовищі утворюються діоксикислоти:

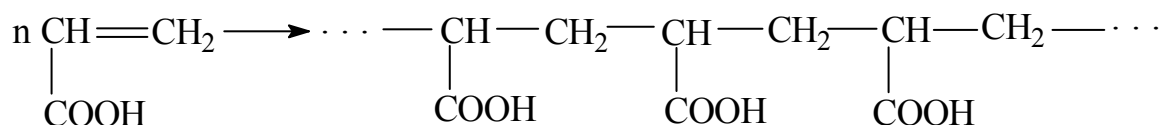


Більш енергійне окиснення призводить до розщеплення молекули кислоти за місцем подвійного зв'язку:



Завдяки цьому за числом атомів Карбону у продуктах розщеплення можна встановити положення подвійного зв'язку у вихідній молекулі.

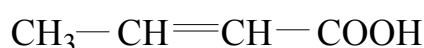
7. Реакції полімеризації. Характерною особливістю ненасичених кислот та їх ефірів є здатність до полімеризації, наприклад: акрилова кислота легко полімеризується, утворюючи високомолекулярну поліакрилову кислоту:



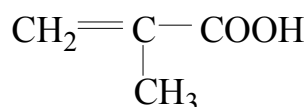
Приклади вирішення завдань

Приклад 1. Складіть структурні формули усіх ізомерних карбонових кислот складу $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$ та назвіть їх.

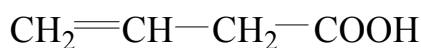
Вирішення:



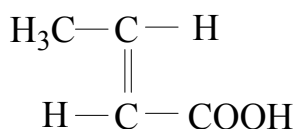
кротонова кислота
(2-бутенова кислота)



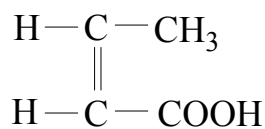
метакрилова кислота
(2-метилпропенова кислота)



вініл оцтова кислота
(3-бутенова кислота)



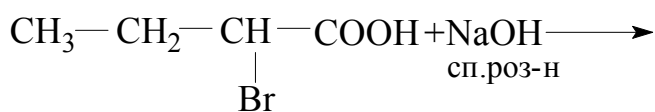
транс-ізомер
(кротонова кислота)



цис-ізомер
(ізокротонова кислота)

Приклад 2. Подійте спиртовим розчином лугу на 2-бромбутанову кислоту. Назвіть отриману сполуку.

Вирішення:



2-бромбутанова кислота



2-бутенова кислота

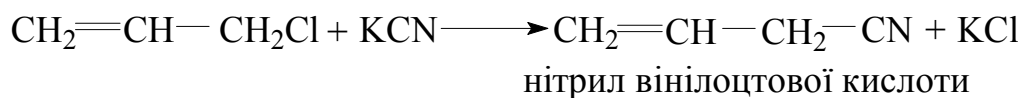
Приклад 3. Із відповідного ненасиченого вуглеводню через стадію отримання нітрилу утворіть 3-бутенову кислоту.

Вирішення:

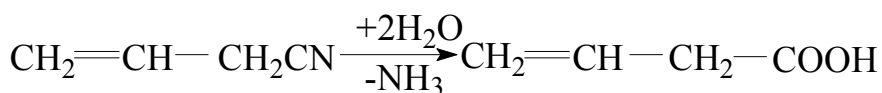


пропен

алілхлорид



нітрил вінілоцтової кислоти

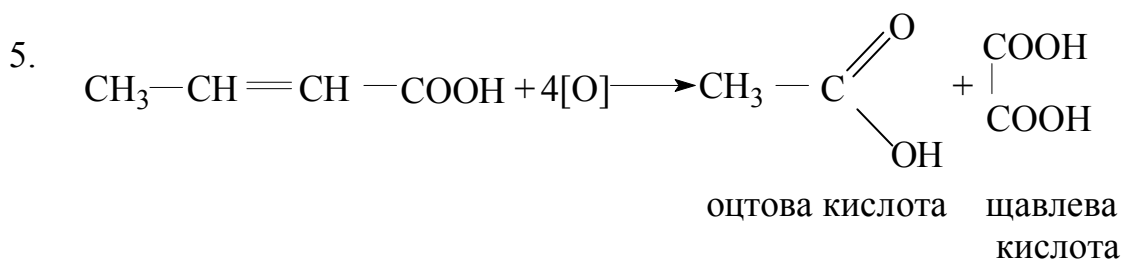
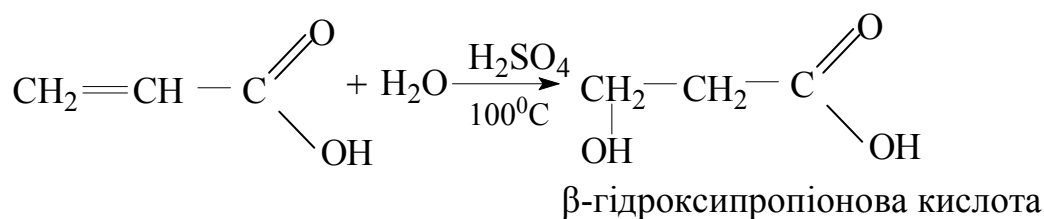
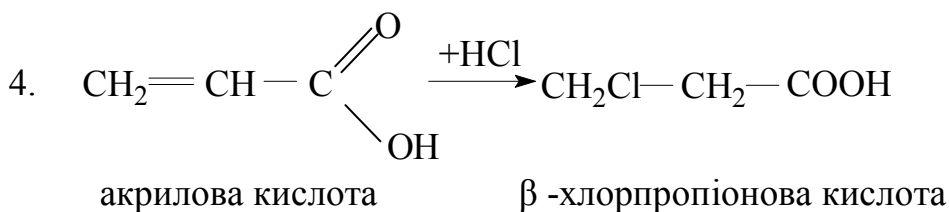
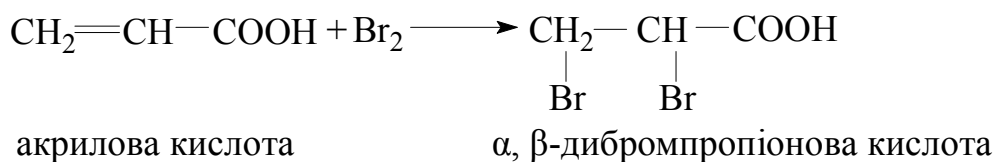
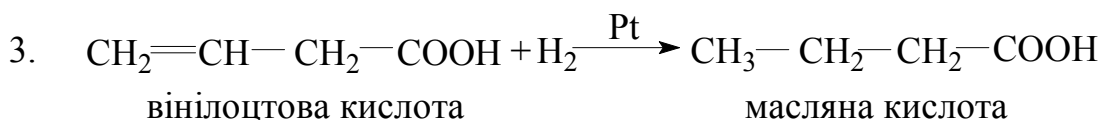
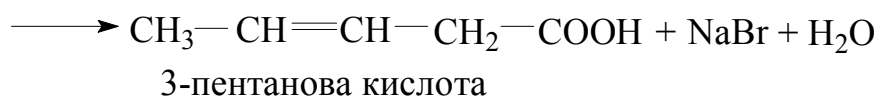
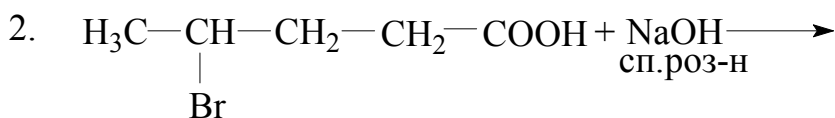
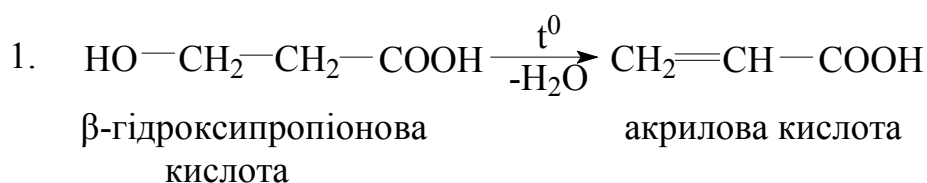


3-бутенова кислота

Практичні завдання

1. Отримайте акрилову кислоту, використовуючи як вихідну речовину β-оксипропіонову кислоту.
2. Яка сполука утвориться при дії спиртового розчину лугу на 3-бромпентанову кислоту?
3. Провести реакції гідрування та бромовання вінілоцтової кислоти.
4. Провести реакції галогенування та гідратації акрилової кислоти.
5. Здійснити реакцію енергійного окиснення кротонової кислоти.

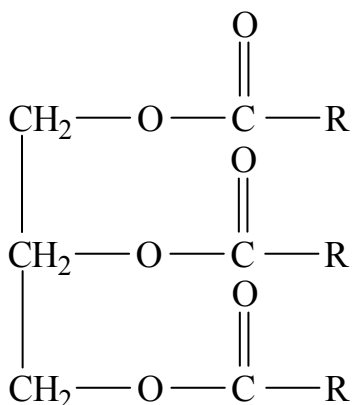
Відповіді на практичні завдання



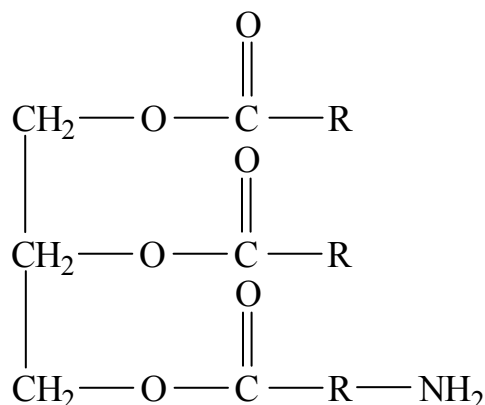
РОЗДІЛ 13. ЛІПДИ

Теоретичні основи

Ліпідами називаються нерозчинні у воді та розчинні у вуглеводнях і етері речовини, що входять до складу тканин тварин. До них, зокрема, відносяться жири, тобто повні естери гліцерину та фосфатиди, тобто дигліцериди жирних кислот, в яких гліцерин частково етерифікований фосфатною кислотою, а кислота другим своїм гідроксилем етерифікує аміноспирти:



жир



фосфатид

Фосфатиди (лецитини і кефаліни) містять, окрім гліцерину та карбонових кислот, залишки фосфатної кислоти і аміноспирти. Вони входять до складу клітин рослинних і тваринних організмів (переважно клітин головного мозку та нервів) і відіграють важливу роль у різноманітних біологічних процесах: у передачі нервового збудження, регулюванні проникності оболонок клітин та ін.

Окисне розщеплення жирів – універсальний біохімічний процес, який проходить у всіх живих організмах та постачає енергію, необхідну для життєдіяльності. Жири нарівні з білками та вуглеводами – один з трьох основних поживних компонентів для ссавців.

Жири вперше були отримані синтетично Бертло (1854) нагріванням гліцерину з жирними кислотами.

Природні тваринні та рослинні жири (олії) складаються, головним чином із естерів гліцерину та різних органічних кислот, в основному C₁₀-C₁₈ (табл. 13.1). Жири містять в собі дві чи три головні кислоти та деякі інші кислоти в меншій кількості. Оскільки спирт у всіх природних жирах однаковий – гліцерин, то відміни, що спостерігаються між жирами, обумовлені виключно органічними кислотами:

Таблиця 13.1 Найважливіші кислоти, виділені із природних жирів

Кислота	Кіл-ть С-атомів у ланцюгу	Формула
Капронова	C ₆	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH
Каприлова	C ₈	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH
Капринова	C ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH
Пальмітинова	C ₁₆	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Стеаринова	C ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Ненасичені кислоти		
Олеїнова	C ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₇ ¹⁰ CH=CH ⁹ (CH ₂) ₇ COOH
Лінолева	C ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₄ ¹³ CH=CH ¹² CH ₂ ¹⁰ CH=CH ⁹ (CH ₂) ₇ COOH
Ліноленова	C ₁₈	CH ₃ CH ₂ ¹⁶ CH=CH ¹⁵ CH ₂ ¹³ CH=CH ¹² CH ₂ ¹⁰ CH=CH ⁹ (CH ₂) ₇ COOH

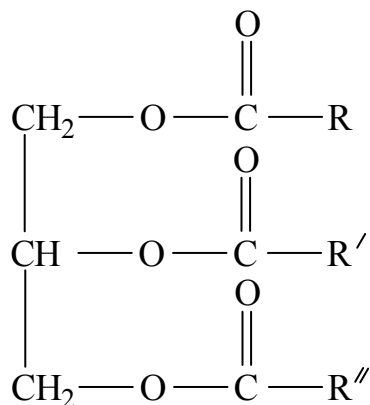
Кислоти, що входять до складу жирів, доцільно поділяти на дві категорії: головні та другорядні. Головними кислотами жиру вважаються ті, вміст яких у жирові перевищує 10% (олеїнова, пальмітинова, стеаринова). Більшість жирів містить дві чи три головні кислоти, а також ряд другорядних. Усі кислоти утворюють за можливістю більшу кількість змішаних гліцеридів (принцип рівномірного розподілу) – естерів гліцерину та органічних кислот. Іншими словами, кожна молекула гліцериду прагне до якомога більш гетерогенного складу.

Як правило, жири не витримують перегонки і розкладаються, навіть якщо їх переганяють при низькому тиску. Температура плавлення, а, відповідно, і консистенція жирів, залежать від будови кислот, що входять до їх складу. Тверді жири, що плавляться при відносно високій температурі, складаються головним чином із гліцеридів насичених кислот, а в оліях, що плавляться при більш низьких температурах, які являють собою густі рідини, містяться значні кількості ненасичених кислот. Для характеристики жирів застосовується, як правило, температура твердіння, яка не збігається з температурою плавлення – вона дещо нижча. Температура твердіння жиру також обумовлена характером

кислот, що входять до його складу: вона тим вища, чим більший вміст насичених кислот.

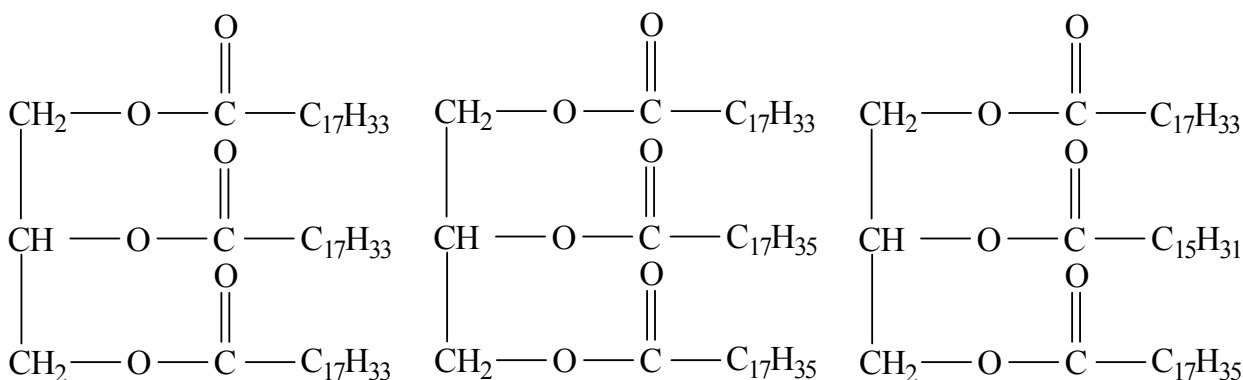
Жири розчиняються у етері, полігалогенопохідних, сірковуглеці, бензолі, толуолі, бензині.

Гліцериди мають таку загальну формулу:



де R, R', R'' – вуглеводневі радикали.

Три гідроксили гліцерину можуть бути етерифіковані або тільки однією, наприклад, пальмітиною чи олеїною, або двома чи трьома різними кислотами:



триолеїн

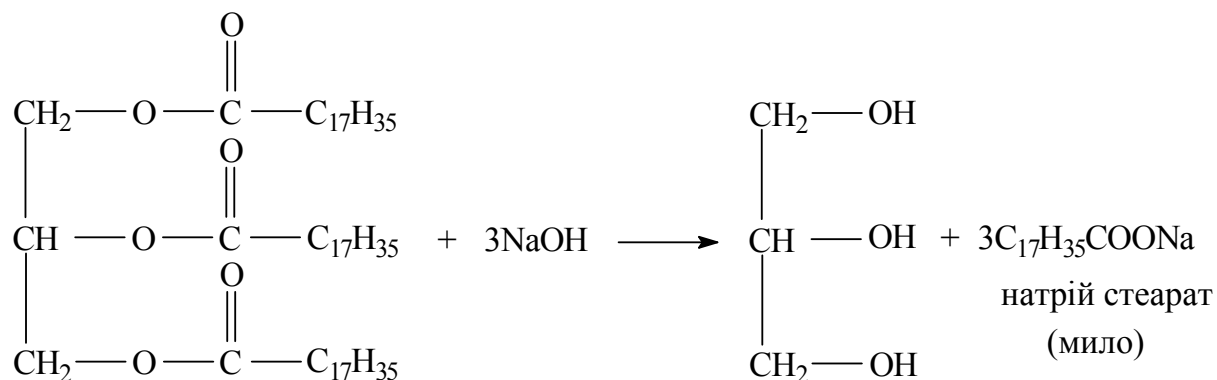
олеодистеарин

олеопальмітостеарин

Хімічні властивості

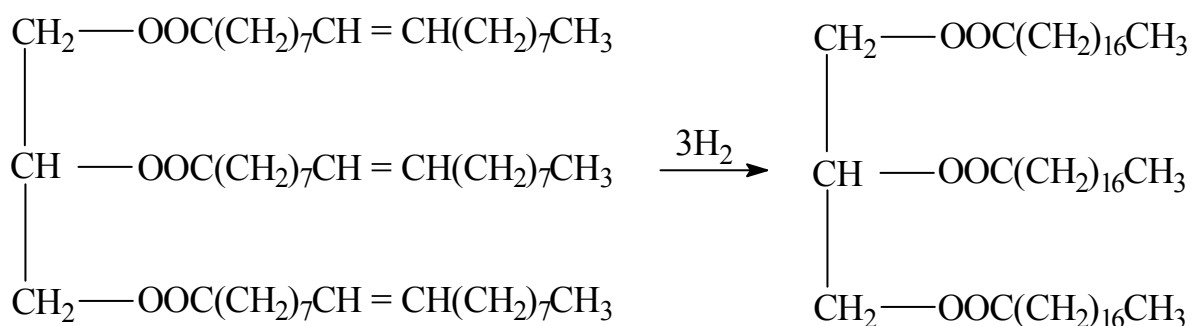
1. Гідроліз (омилення). Серед реакцій жирів особливе значення має гідроліз, який можна здійснити як кислотами, так і основами (лужний гідроліз). Омилення жирів за допомогою їдкого натру або їдкого калі проводиться, головним чином, при отриманні мила. Мило являє собою лужні солі вищих жирних кислот. У промисловості як вихідні речовини для їх отримання застосовують тваринні жири (сало нижчих сортів), бавовняну, пальмову, кокосову олію. При нагріванні їх з їдким натром утворюється густий розчин

(“мильний клей”), який містить в собі гліцерин та солі жирних кислот. Потім до ще гарячої рідини додають кухонну сіль – “висолують” натрієве мило.



У продажу під різними назвами є різні миючі засоби (детергенти) – замінники мила, що являють собою молекули поверхнево-активних речовин, які містять 16-18 атомів Карбону, а в якості полярної групи –сульфітну –SO₃Na, яка не боється навіть морської води. Саме так побудовані молекули кращів та найбільш розповсюджених синтетичних миючих засобів.

2. Гідрювання. Перетворення рідких жирів на тверді, які мають велике значення для харчових потреб, у миловарінні, полягає у гідрюванні подвійних зв’язків в присутності каталізаторів, наприклад, нікелю:



триолеїн (рідкий)

тристеарин (твердий)

3. Згіркнення. Багато жирів при знаходженні на повітрі гіркнуть – набувають неприємного смаку та запаху. Розрізняють два типи згіркнення – гідролітичне та окиснювальне. Гідролітичне згіркнення в жиріві проходить під дією ферментів або мікроорганізмів і призводить до утворення вільних жирних кислот. Найбільш розповсюджений – окиснювальний тип згіркнення. Окиснення молекули жиру призводить до утворення альдегідів та кетонів з коротким ланцюгом, які мають неприємний смак та запах. Для сповільнення окиснення

жирів в них вводять антиоксиданти (поліфеноли, хінони, катехіни). Рослинні комбіжири, що надходять до продажу, не гіркнуть завдяки антиоксидантам.

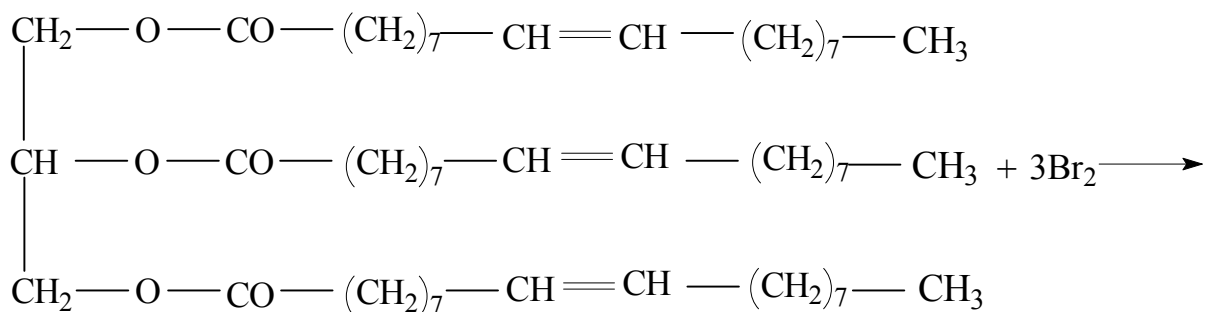
4. Окиснення і полімеризація олій. Рослинні олії за їх відношенням до кисню поділяються на дві групи: не здатні до висихання, які на повітрі залишаються, очевидно, незмінними (бавовняна, соняшникова, мигдальна та ін.) і здатні до висихання (ляна, конопляна, горіхова та ін.), які містять гліцериди ненасичених кислот переважно з двома чи трьома зв'язками і перетворюються на повітрі в прозору, еластичну, стійку до органічних розчинників і погоди плівку. Складний “процес” висихання полягає в окисненні і полімеризації кислот і прискорюється в присутності каталізаторів: оксиду свинцю, солей марганцю (сикативів). Бавовняна олія, зварена з оксидом свинцю і відома під назвою оліфи, застосовується для приготування фарб, лаків, лінолеуму.

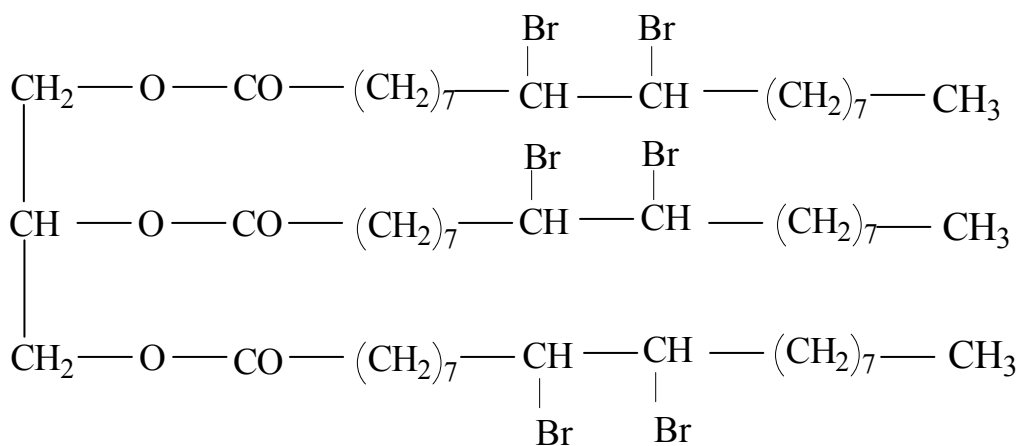
Жири – цінні поживні продукти харчування. Наприклад, свинина містить у середньому 21,5-37,3% жирів, м'ясо кур – 6,8-13,7%; коров'яче молоко – 3,6 %. При розщепленні 100 г жиру в організмі людини або тварин утворюється 107,1 г води. При окисненні в організмі 1 г жиру утворюється 9,3 ккал енергії (1 г вуглеводів дає 4,3, а білків – 4,1 ккал). Жири – розчинники в організмі багатьох вітамінів (А, D, Е, К, F, Q). Вони беруть участь у терморегуляції живого організму і виконують захисні функції, зберігаючи внутрішні органи від механічних ушкоджень тощо.

Приклади вирішення завдань

Приклад 1. На триолеїн подіяти бромною водою.

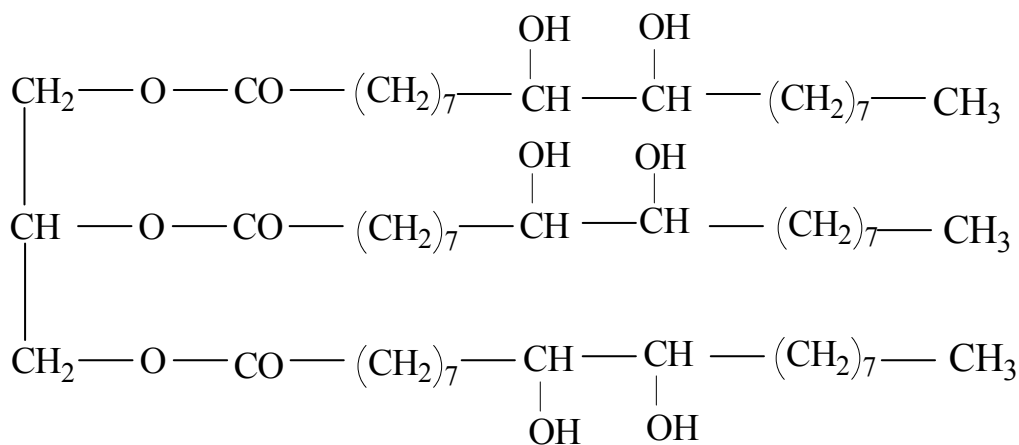
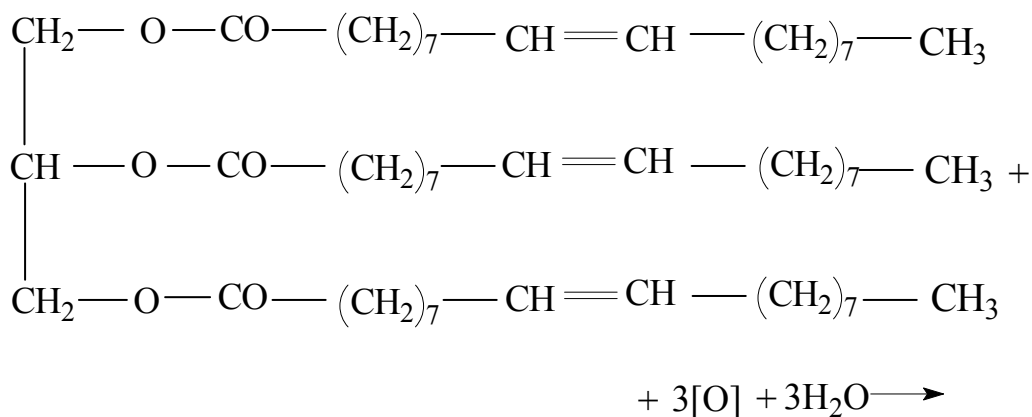
Вирішення:





Приклад 2. Провести реакцію окиснення триолеїну водним розчином калій перманганату.

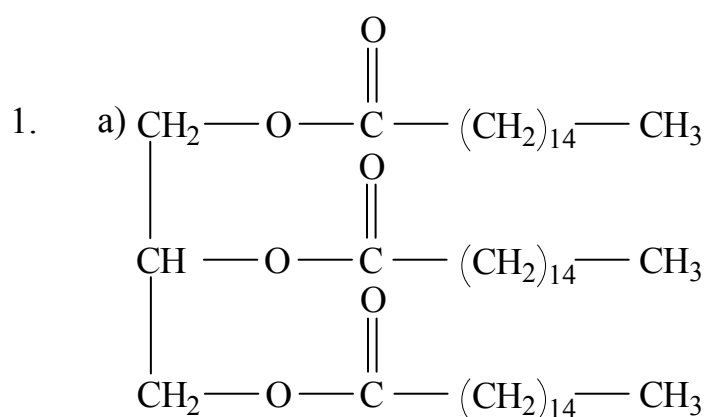
Вирішення.



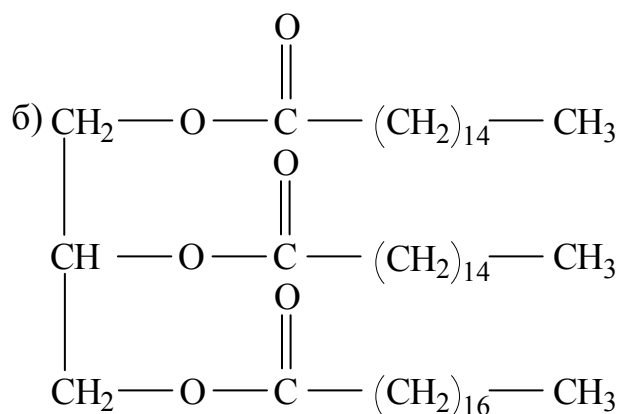
Практичні завдання

1. Навести структурні формули жирів: а) трипальмітину; б) дипальмітостеарину; в) олеопальмітостеарину.
2. Провести реакцію кислотного гідролізу дипальмітостеарину.
3. Провести реакцію кислотного гідролізу диолепальмітину.
4. Провести реакцію омилення трипальмітину.
5. Провести реакцію омилення дипальмітостеарину.

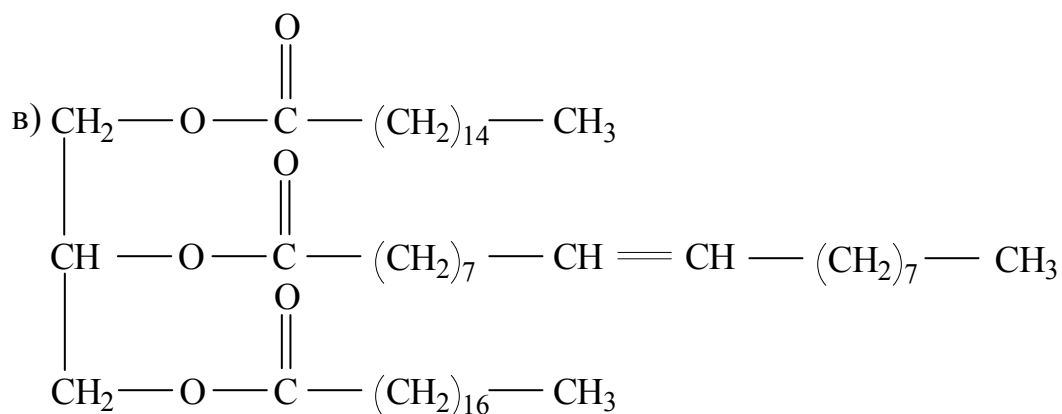
Відповіді на практичні завдання



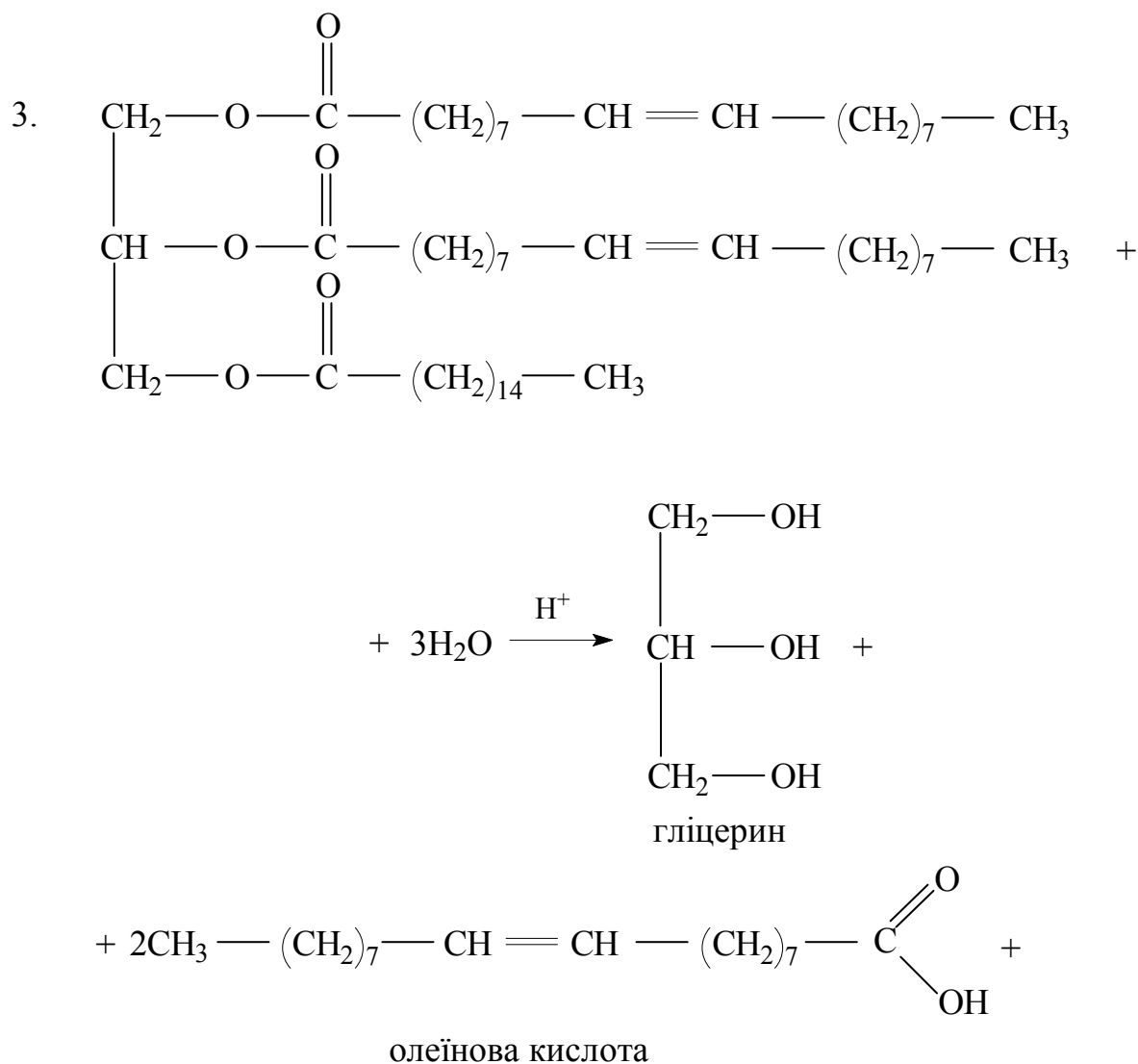
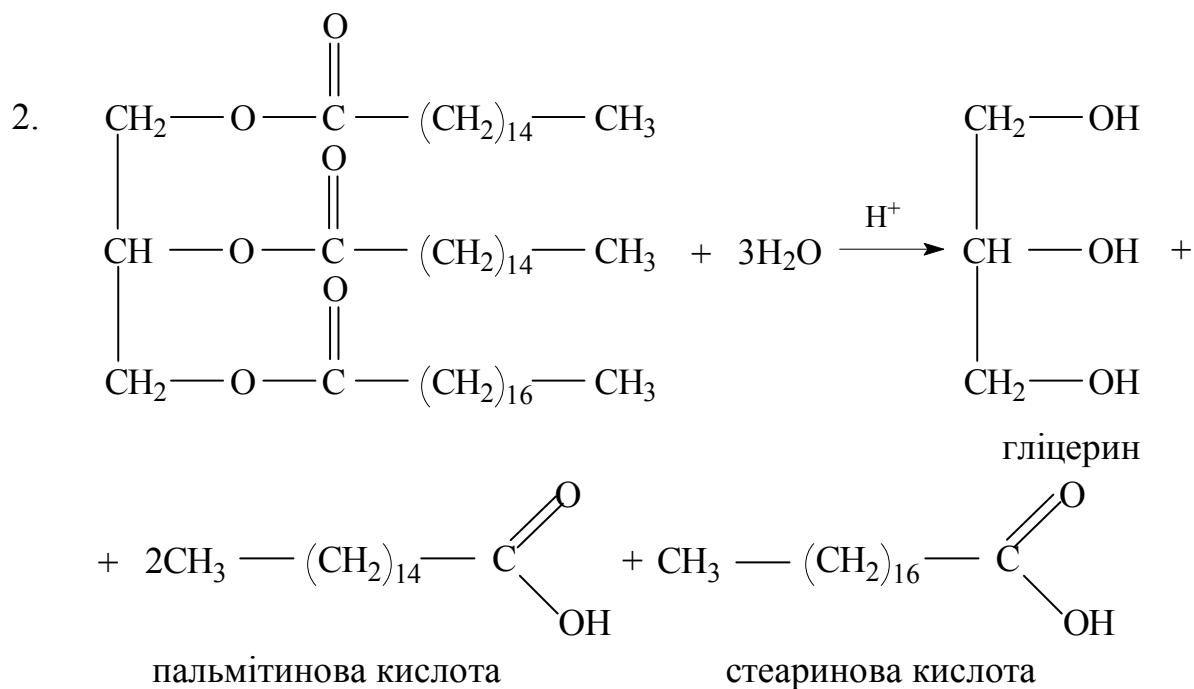
трипальмітин

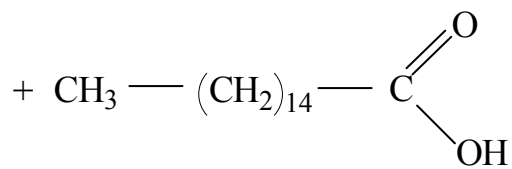


дипальмітостеарин

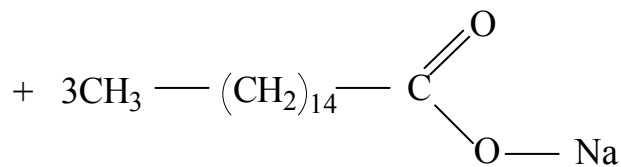
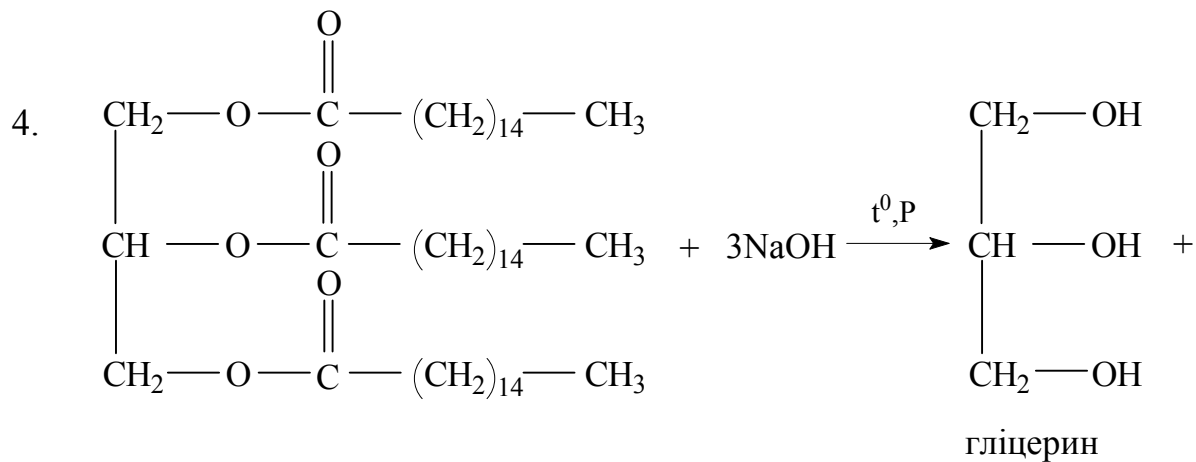


олеопальмітостеарин

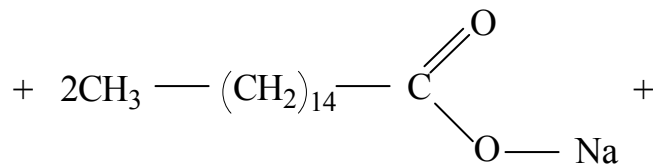
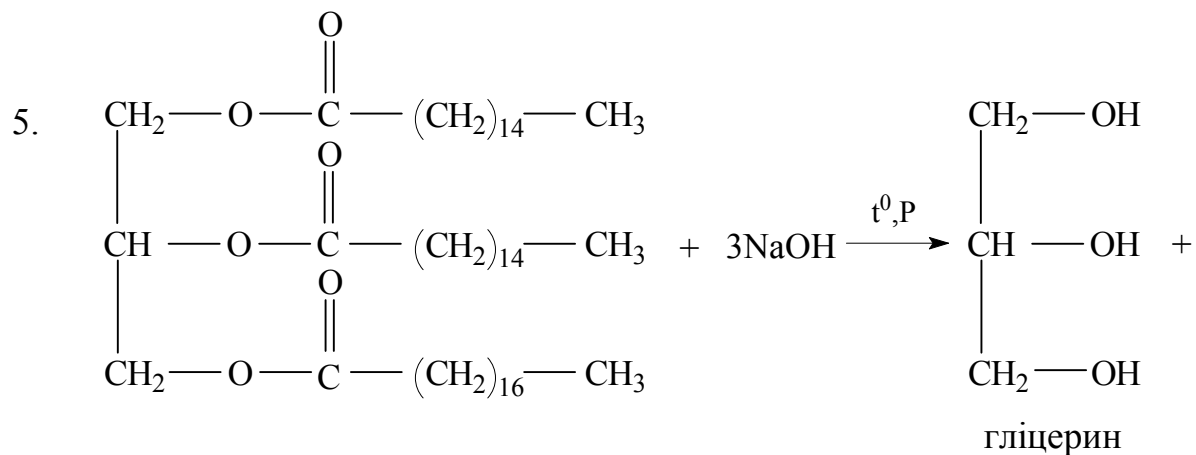




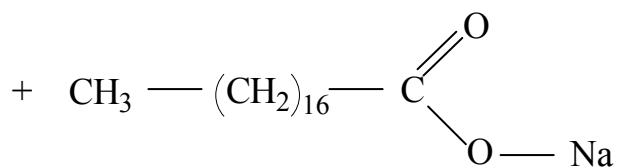
пальмітинова кислота



натрій пальмітат (мило)



натрій пальмітат



натрій стеарат

РОЗДІЛ 14. НАСИЧЕНІ ДВООСНОВНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Теоретичні основи

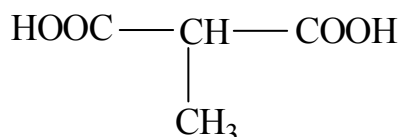
Двоосновні або дикарбонові кислоти містять у молекулі дві карбоксильні групи HOOC-R-COOH . Загальна формула гомологічного ряду насичених двоосновних карбонових кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$.

Номенклатура та ізомерія

Номенклатура двоосновних кислот частіше всього пов'язана з тривіальними назвами:

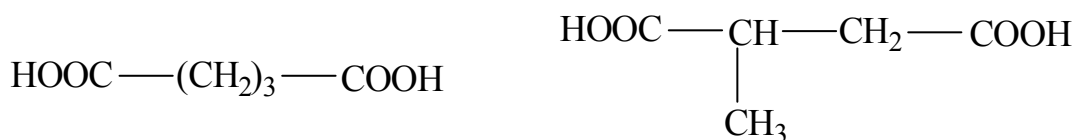
HOOC-COOH оксалатна	$\text{HOOC-(CH}_2)_3\text{-COOH}$ глутарова
$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ маленова	$\text{HOOC-(CH}_2)_4\text{-COOH}$ адипінова
$\text{HOOC-(CH}_2)_2\text{-COOH}$ янтарна	$\text{HOOC-(CH}_2)_5\text{-COOH}$ пімелінова

За номенклатурою ІUPAC насичені двоосновні карбонові кислоти називають додаючи до назви відповідного алкану слова "діова кислота":



метилпропандіова кислота

Ізомерія двоосновних насичених кислот залежить від будови карбонового ланцюга, з яким з'єднані дві карбоксильні групи:



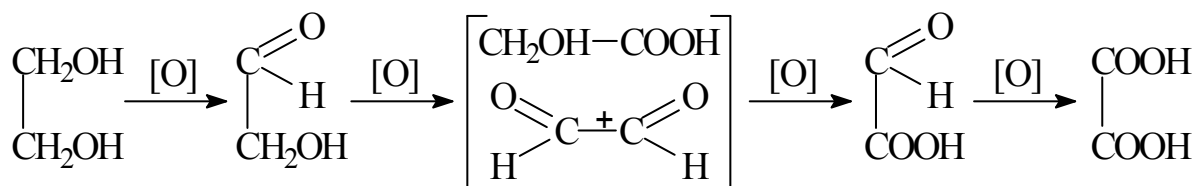
пентандіова кислота

2-метилбутандіова кислота

Способи утворення

Загальні методи отримання двоосновних кислот аналогічні способам отримання одноосновних кислот.

1. Окиснення гліколів.



етандіол

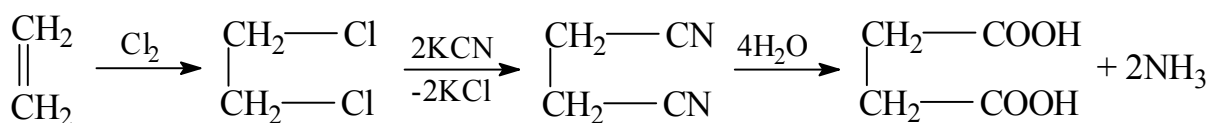
гліколевий
альдегід

гліколева кислота
гліоксаль

гліоксалева
кислота

оксалатна
кислота

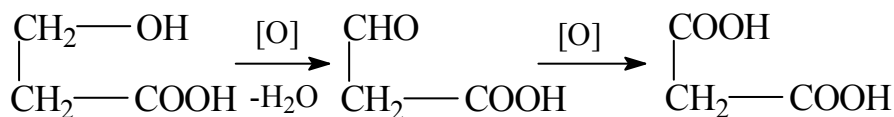
2. Гідроліз (омилення) динітрилів.



етилен

янтарна кислота

3. Окиснення оксикислот.

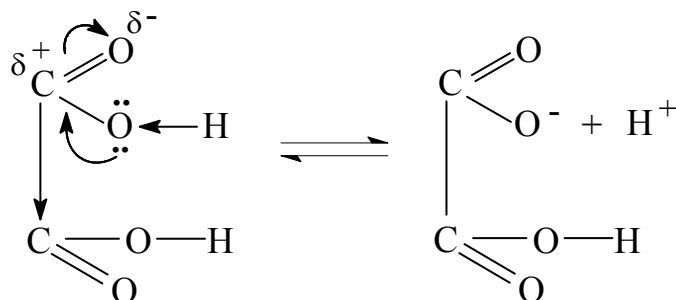


β -оксипропіонова
кислота

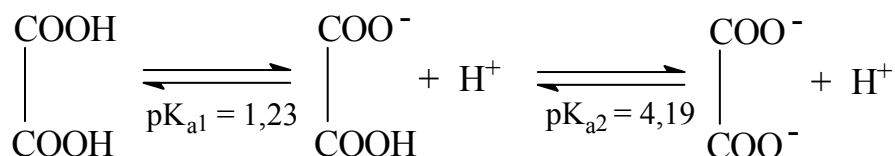
малонова кислота

Хімічні властивості

Хімічні властивості двоосновних насичених кислот визначаються наявністю в молекулі двох карбоксильних груп. Карбоксильні групи впливаючи одна на одну, підвищують кислотні властивості цих кислот:



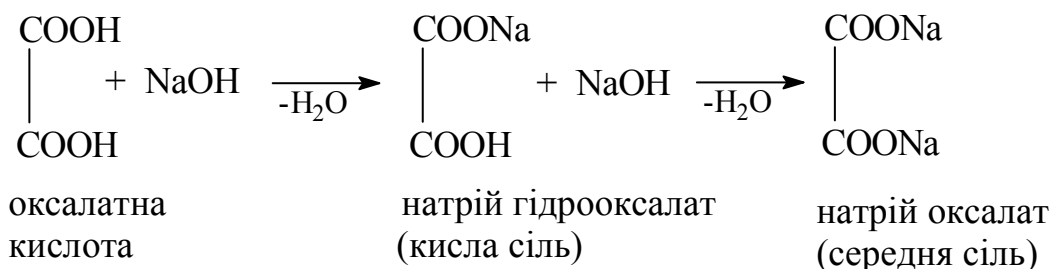
У порівнянні з одноосновними насиченими кислотами дикарбонові кислоти мають більш сильні кислотні властивості, що максимально виражені у перших представників гомологічного ряду. Найбільш сильною у ряду двоосновних кислот є оксалатна кислота: вона набагато сильніша за оцтову кислоту ($\text{pK}_{\text{a}}(\text{оцтової к-ти}) = 4,75$, $\text{pK}_{\text{a}}(\text{оксалатної к-ти}) = 4,19$). Для дикарбонових кислот у водному розчині характерна ступінчаста дисоціація:



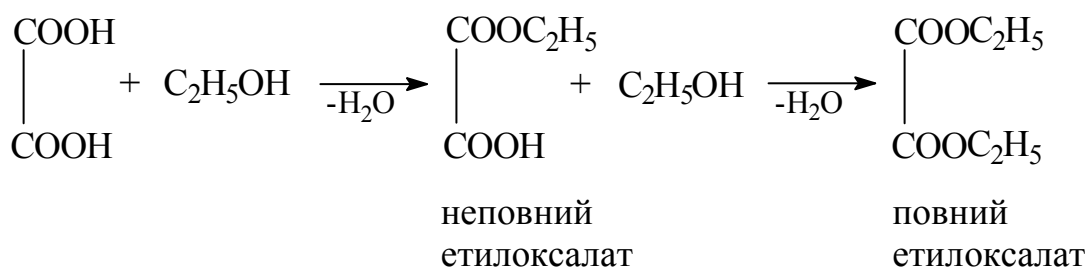
Перша константа дисоціації значно вища за другу: це пов'язане зі складністю відщеплення другого протону.

За хімічними властивостями двоосновні насичені кислоти нагадують одноосновні, тобто утворюють солі, естери, хлорангідриди і т.ін. Особливість поведінки кислот полягає у тому, що в реакції може брати участь як одна, так і дві карбоксильні групи.

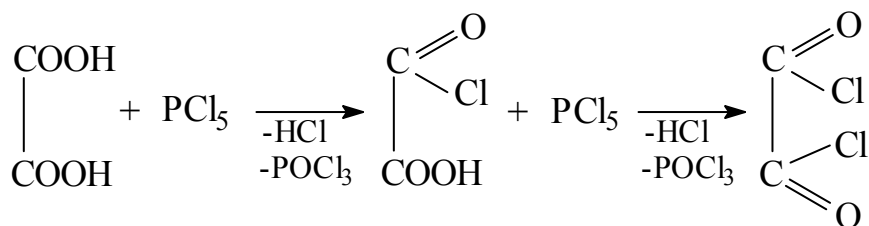
1. Утворення солей. Дикарбонові кислоти здатні утворювати кислі та середні солі:



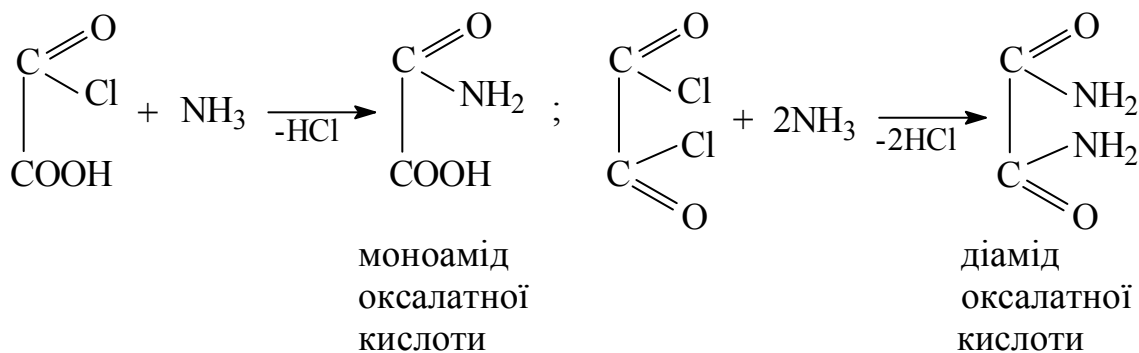
2. Утворення естерів. При взаємодії зі спиртами дикарбонові кислоти утворюють неповні і повні естери (реакція проходить без наявності каталізаторів):



3. Утворення хлорангідридів. При взаємодії з фосфор (III) та (V) хлоридами дикарбонові кислоти утворюють неповні та повні хлорангідриди:

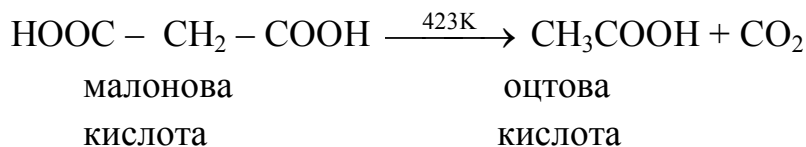
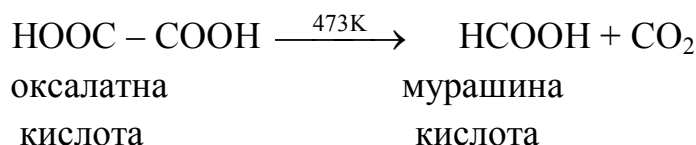


4. Утворення амідів. Неповні та повні аміди дикарбонових кислот як правило отримують дією амоніаку на хлорангідриди:

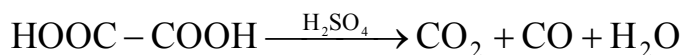


Дикарбонові кислоти мають і свої специфічні властивості, які залежать від взаємного розташування двох карбоксильних груп. При термічному розкладі вони утворюють різні продукти, характер яких визначається взаємним розташування карбоксилів.

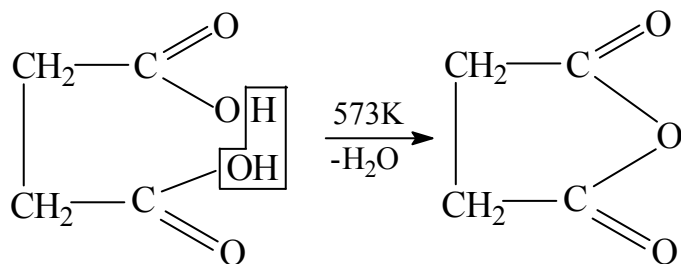
5. Відношення до нагрівання. Кислоти, у яких карбоксильні групи розташовані поряд (1,2-положення) або через одну метиленову групу (1,3-положення) при нагріванні вище температур плавлення підлягають процесу декарбонізації (виділення CO_2):



В присутності концентрованої сульфатної кислоти і нагріванні оксалатна кислота розкладається з утворенням карбон (II) і (IV) оксидів:



Дикарбонові кислоти з карбоксильними групами в положенні 1,4 (янтарна) та 1,5 (глутарова) при нагріванні до температури понад 473K здатні утворювати внутрішні циклічні ангідриди:



янтарна кислота

ангідрид янтарної кислоти

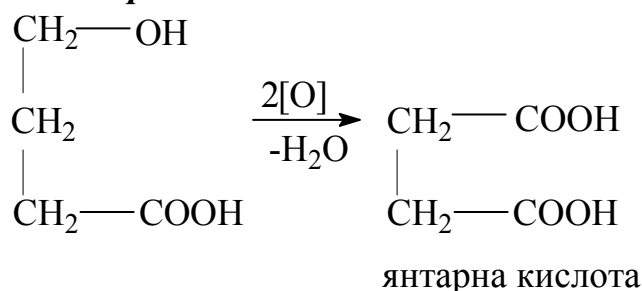
Приклади вирішення завдань

Приклад 1. Написати структурні формули наступних дикарбонових кислот: а) оксалатна; б) малінова; в) янтарна; г) глутарова; д) адипінова.

Вирішення: а) $\text{HOOC} - \text{COOH}$; б) $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$;
в) $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$; г) $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$;
д) $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$.

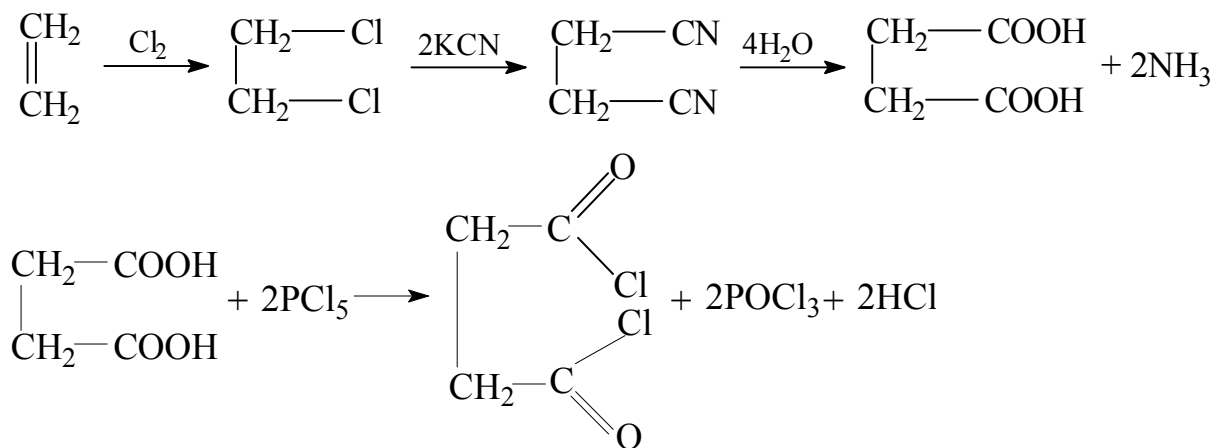
Приклад 2. Яка дикарбонова кислота утвориться при окисненні γ -оксимасляної кислоти? Скласти відповідне рівняння реакції.

Вирішення:



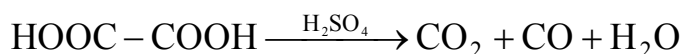
Приклад 3. Утворити будь-яким способом янтарну кислоту та утворити із неї повний хлорангідрид.

Вирішення:



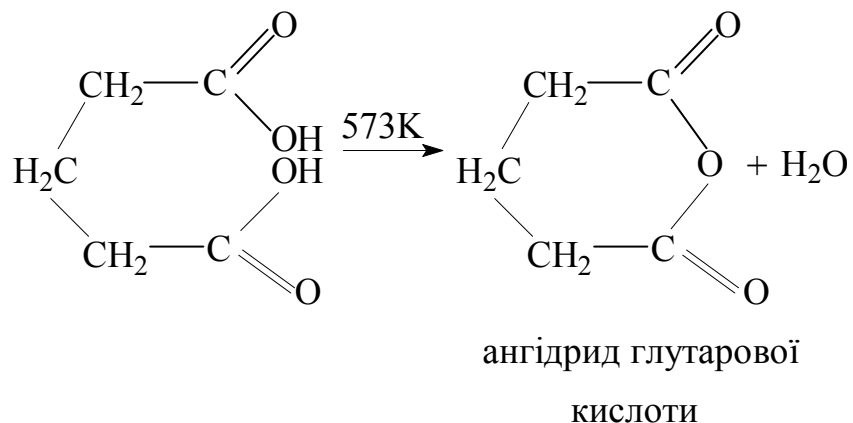
Приклад 4. Які продукти реакції утворяться при розкладі оксалатної кислоти в присутності концентрованої сульфатної кислоти?

Вирішення:



Приклад 5. Подіяти температурою на глутарову кислоту.

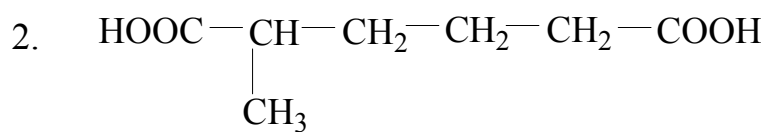
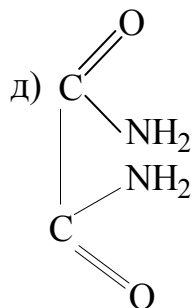
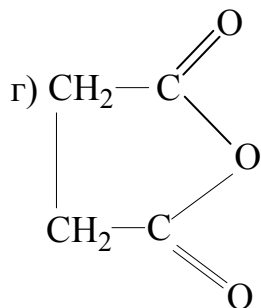
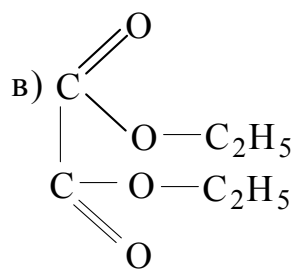
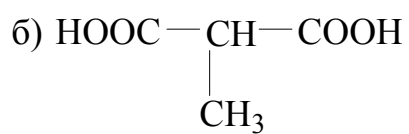
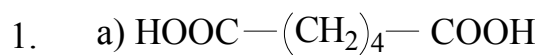
Вирішення:



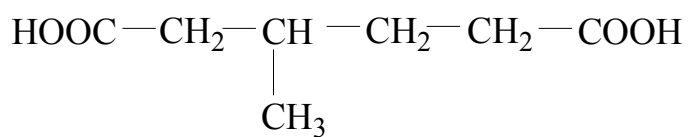
Практичні завдання

1. Напишіть структурні формули речовин: а) адипінова кислота; б) метил-малонова кислота; в) етилоксалат; г) ангідрид янтарної кислоти; д) діамід щавлевої кислоти.
2. Напишіть усі можливі ізомери гептандіової кислоти та назвіть їх.
3. За допомогою відповідних рівнянь реакцій покажіть відношення до нагрівання оксалатної та малонової кислот. Назвіть продукти реакцій.
4. Покажіть схему утворення ангідриду глутарової кислоти.
5. Отримати із відповідного гліколю глутарову кислоту.
6. Отримати малонову кислоту виходячи із відповідної оксикислоти та скласти для неї реакцію взаємодії з надлишком лугу.
7. Утворити повний естер та хлорангідрид янтарної кислоти. Скласти відповідні рівняння реакцій.
8. Виходячи із етилену отримати янтарну кислоту. Скласти відповідні рівняння реакцій.
9. Яка сполука утвориться при повному окисненні етиленгліколю, скласти відповідне рівняння реакції.
10. Отримати із малонової кислоти: а) неповний хлорангідрид; б) повний диетиловий естер.

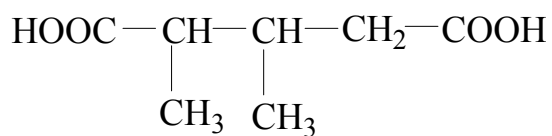
Відповіді практичні завдання



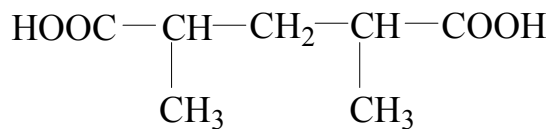
2-метилгександіова кислота



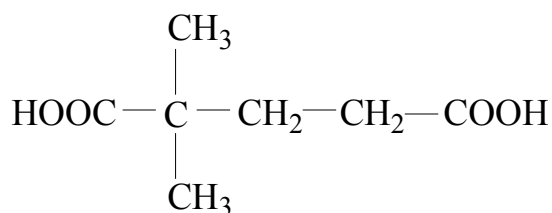
3-метилгександіова кислота



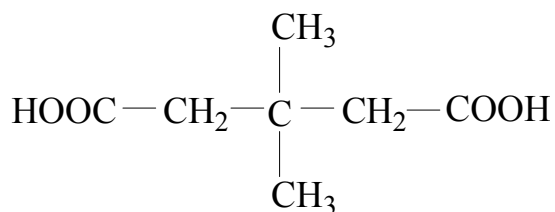
2,3-диметилпентандіова кислота



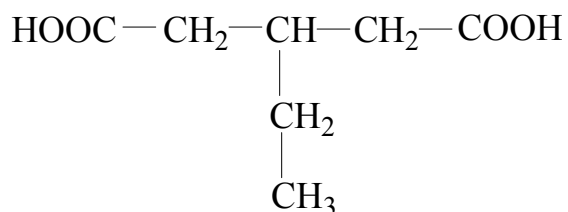
2,4-диметилпентандіова кислота



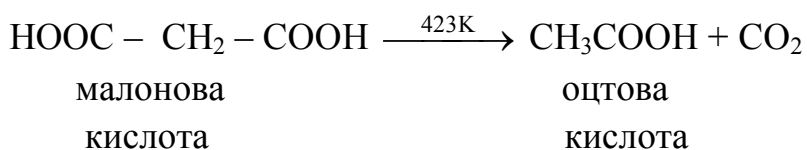
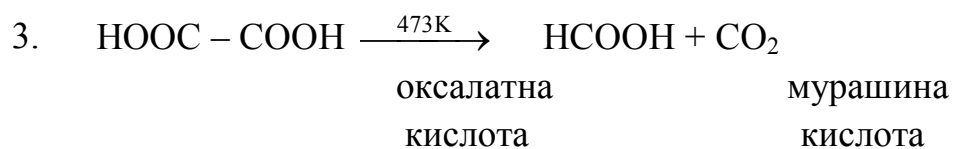
2,2-диметилпентандіова кислота

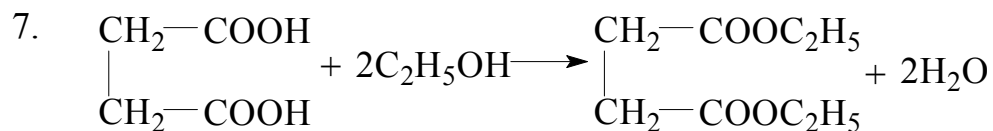
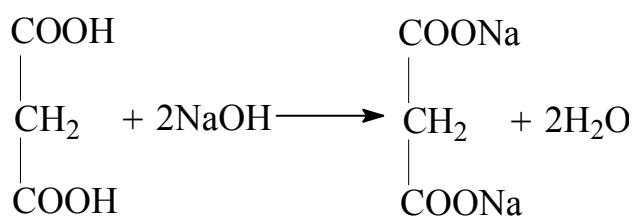
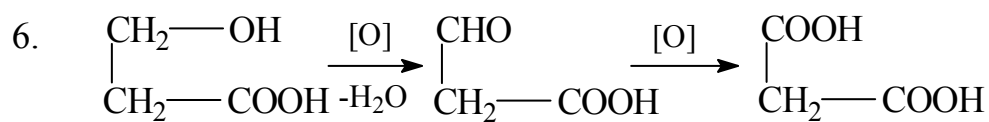
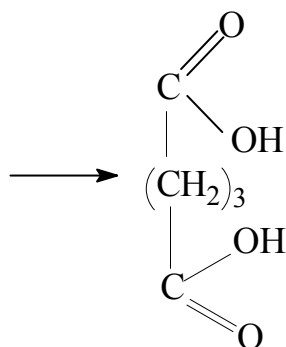
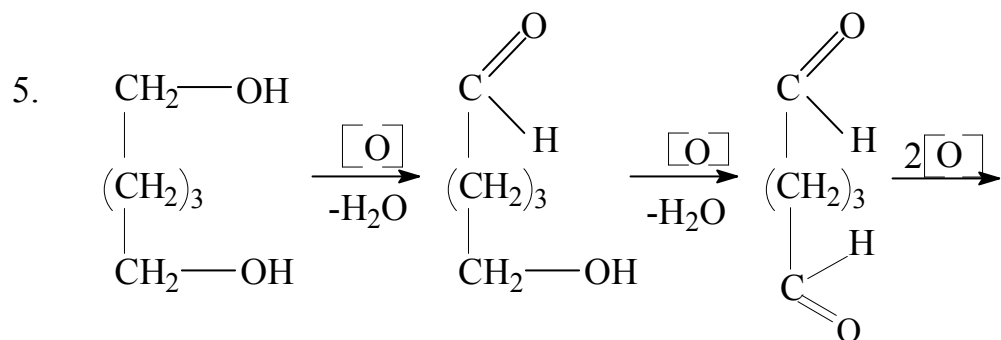
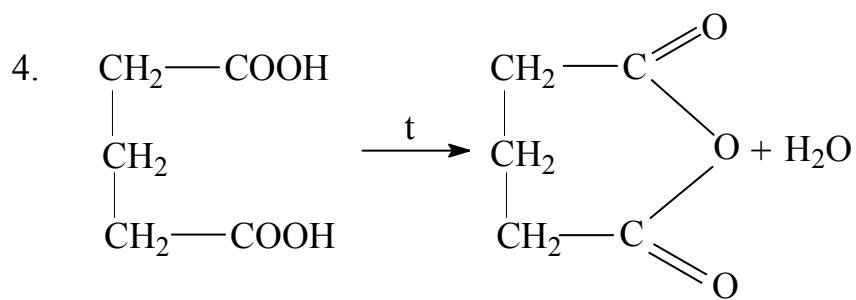


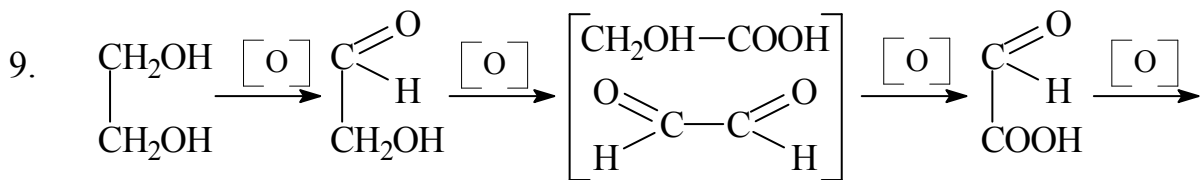
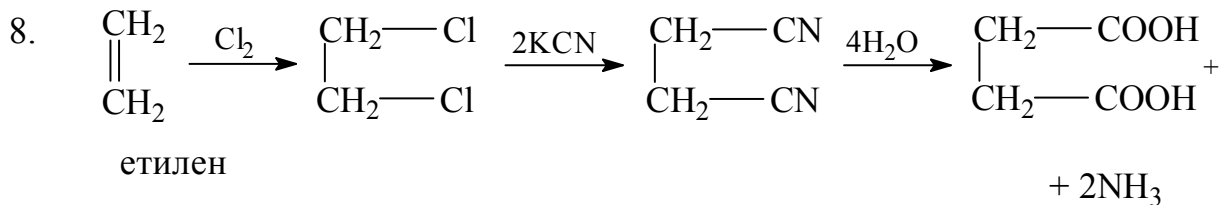
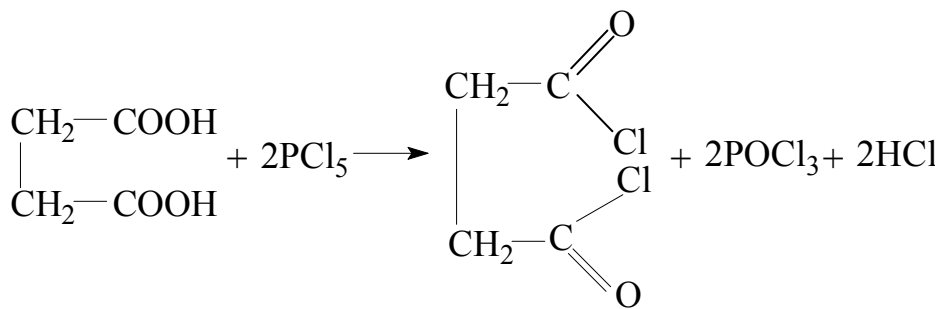
3,3-диметилпентандіова кислота



3-етилпентандіова кислота





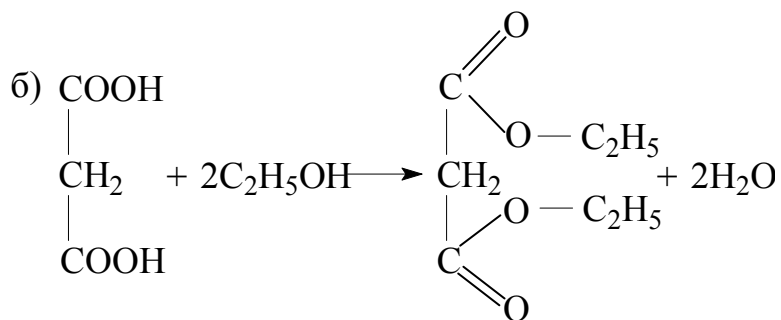
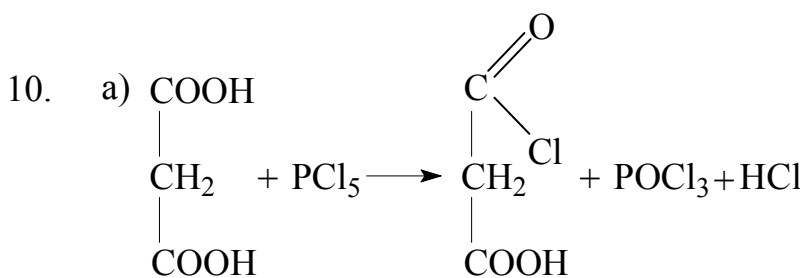
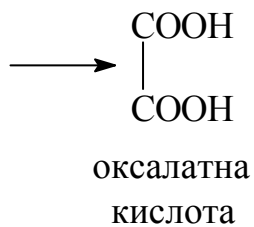


етандіол

гліколевий
альдегід

гліколева кислота
гліоксаль

гліоксалева
кислота



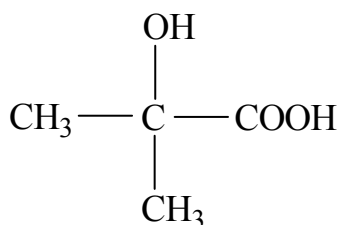
РОЗДІЛ 15. ОКСИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Теоретичні основи

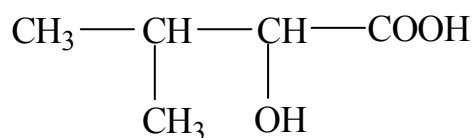
Оксикислотами називають органічні сполуки, що містять одночасно карбоксильну і гідроксильну групи. Кількість карбоксильних груп визначає основність кислот: відомі одноосновні, двоосновні, триосновні оксикислоти. Загальна кількість гідроксильних груп, що входять до складу оксикислот, включаючи гідроксили карбоксильних груп, визначає їх атомність (М.М. Соколов). За характером радикала оксикислоти поділяються на насичені, ненасичені; аліциклічні, циклічні або ароматичні кислоти.

Ізомерія та номенклатура

В оксикислотах зустрічаються такі види ізомерії: ізомерія ланцюга радикала, пов'язаного з карбоксилем; ізомерія взаємного положення карбоксилу і гідроксилу (α , β , γ і т.ін.). Багато оксикислот містять асиметричний атом Карбону, тому в них має місце оптична ізомерія. За офіційною номенклатурою IUPAC назви оксикислот утворюються шляхом введення префікса *окси-*. Наприклад, гліколева кислота – оксиетанова кислота; α - і β -оксипропіонові кислоти відповідно 2- і 3-оксипропанові кислоти:



2-окси-2-метилпропанова кислота

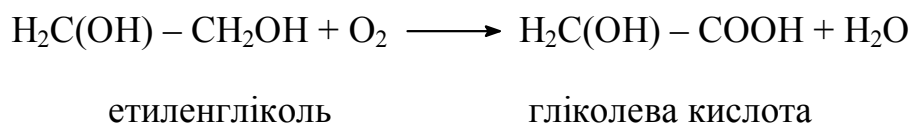


2-окси-3-метилбутанова кислота

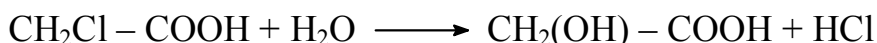
Способи утворення

Одночасна присутність в оксикислотах гідроксильної і карбоксильної груп дозволяє одержувати ці сполуки як зі спиртів, так і кислот.

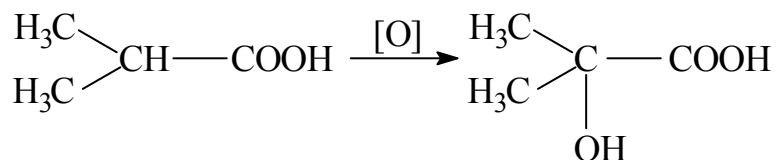
1. Окиснення гліколів:



2. Обмін галогену в α -галогенозаміщених кислотах на гідроксильну групу. Реакція легко проходить при нагріванні α -галогенозаміщених кислот з водою або лугом:



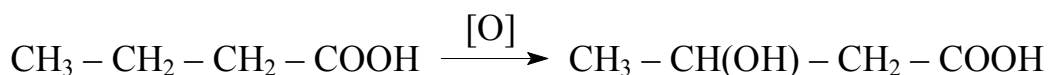
3. Окиснення кислот з третинним атомом Карбону, що знаходиться в α -положенні до карбоксилу, калій перманганатом:



ізомасяляна кислота

α -оксиізомасяляна кислота

4. Ферментативне окиснення насичених кислот в β -положення:



В останній час цей процес вдалось здійснити і дією на кислоти гідроген пероксидом.

Значна частина гідроксикислот входить до складу природної сировини (наприклад, лактатна – в молоці, яблучна – в яблуках, тартратна – у винограді), звідки їх і одержують. Деякі гідроксикислоти одержують біотехнологічними методами, використовуючи певні мікроорганізми.

5. Бродіння моносахаридів. Молочну кислоту можна отримати за допомогою молочнокислого бродіння моносахаридів, яке здійснюють молочнокислі бактерії *Vacillus Debruckii*:

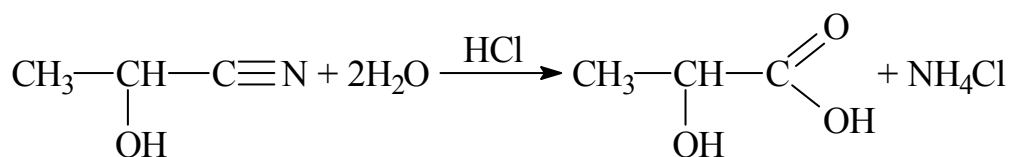


глюкоза

лактатна кислота

Основну масу гідроксикислот для промислових потреб одержують методами хімічного синтезу.

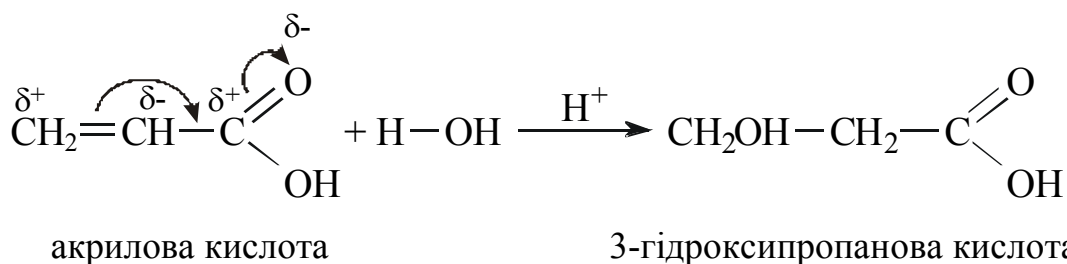
6. Гідроліз оксинітрилів. Вихідною речовиною є оксинітрил, нітрильна група молекули якого в кислому середовищі перетворюється на карбоксильну:



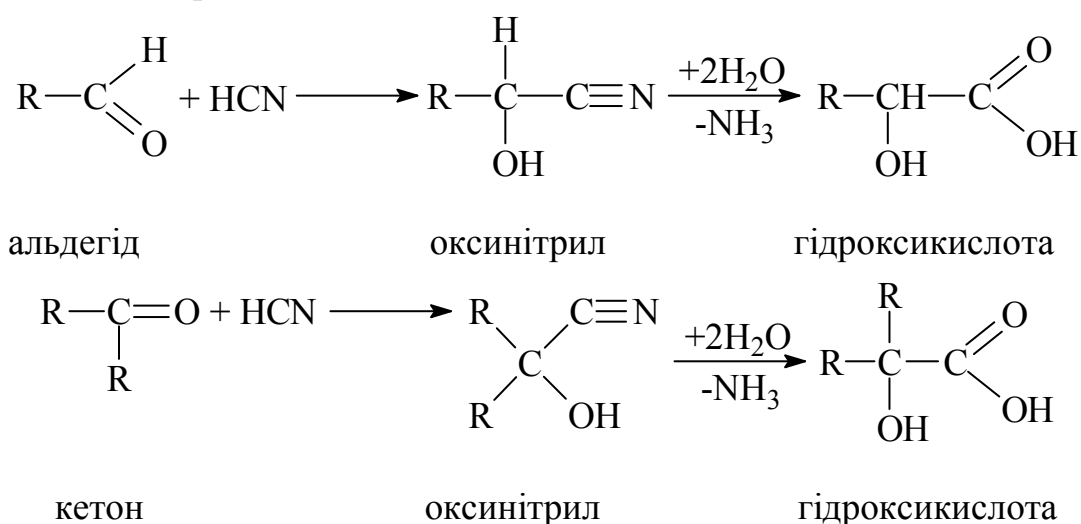
оксинітрил

лактатна кислота

7. Гідратація ненасичених кислот. Реакцію проводять у кислому середовищі:



8. Одержання із альдегідів і кетонів. На відповідні альдегіди і кетони діють ціанідною кислотою, при цьому утворюються оксинітрили, які омилують, одержуючи відповідні гідроксикислоти. Метод широко застосовується для промислового одержання:

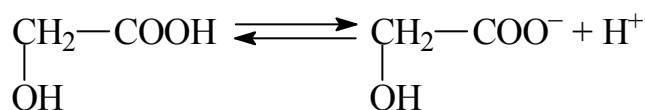


Хімічні властивості

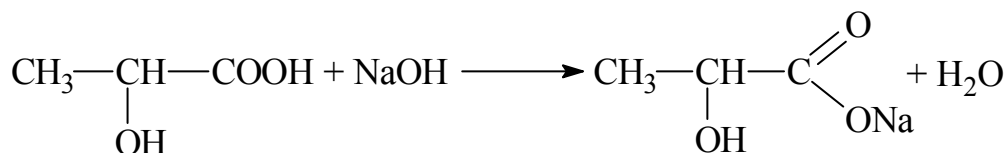
Гідроксикислоти – гетерофункціональні сполуки, молекули яких в своєму складі мають два типи функціональних груп: спиртові та карбоксильні. Тому для них характерні властивості карбонових кислот і спиртів. Карбоксильна і спиртова групи можуть брати участь у хімічних реакціях окремо, незалежно одна від одної, або одночасно. Разом з цим відчувається взаємний вплив цих груп у багатьох реакціях.

Гідроксикислоти мають більш яскраво виражені кислі властивості, ніж звичайні карбонові кислоти. Так, гліколева кислота ($K_a = 1,48 \cdot 10^{-4}$) більш сильна за ацетатну ($K_a = 0,176 \cdot 10^{-4}$), лактатну ($K_a = 1,38 \cdot 10^{-4}$) і пропанову ($K_a = 0,134 \cdot 10^{-4}$). При цьому спиртові групи впливають на дисоціацію карбоксилів. Гідроксикислоти як кислоти здатні вступати у більшість реакцій, типових для карбонових кислот.

1. Дисоціація. Гідроксикислоти дуже легко дисоціюють на йони. Чим ближче спиртова група розміщена до гідроксилу карбоксильної групи, тим більш сильна кислота і тим більш сильно виражені її кислотні властивості:



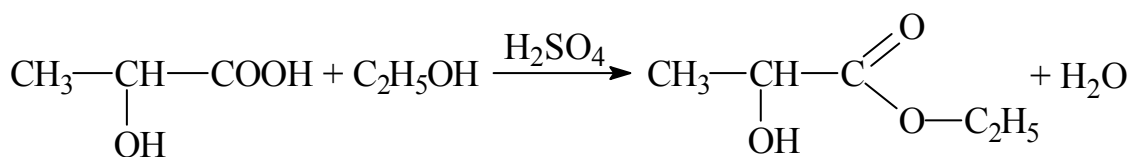
2. Утворення солей. При взаємодії з лугами гідроксикислоти утворюють солі:



лактатна кислота

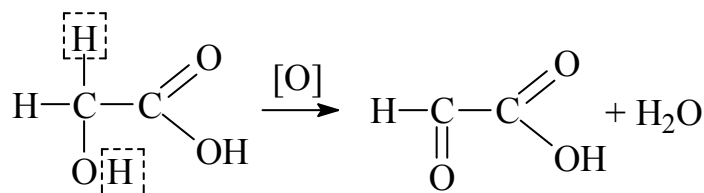
натрій лактат

3. Реакція етерифікації. При заміщенні атому Гідрогену гідроксилу в карбоксильній групі на радикал у кислому середовищі гідроксикислоти утворюють естери:



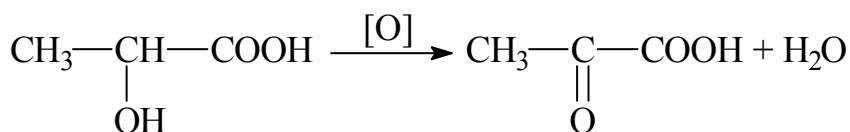
етиллактат

4. Реакція окиснення. На відміну від карбонових гідроксикислоти легко вступають в реакцію окиснення. При наявності в молекулі гідроксикислоти первинної групи –ОН внаслідок окиснення утворюються альдегідокислоти, вторинної – кетокислоти:



гліколева кислота

гліоксилова кислота



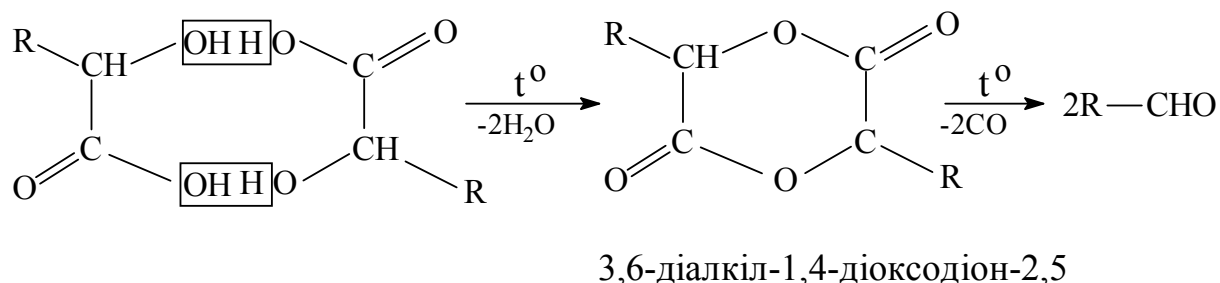
лактатна кислота

пірвиноградна кислота

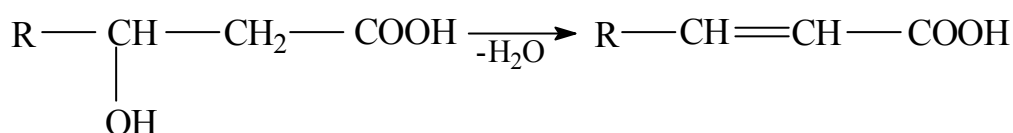
Крім вже відомих реакцій карбоксильної та гідроксильної груп, оксикислоти проявляють також ряд властивостей, які обумовлені взаємодією

функціональних груп. Вирішальне значення у цьому випадку має відносне розташування обох груп.

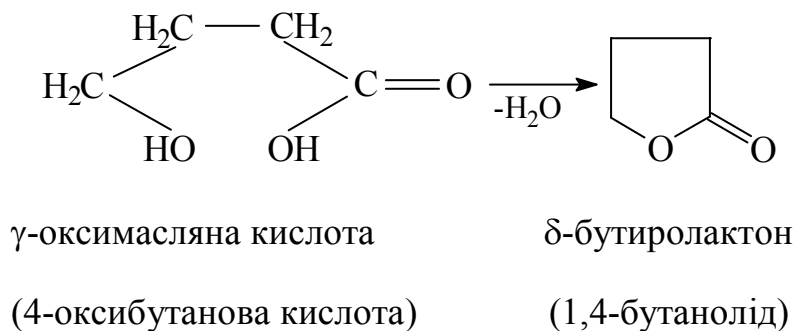
5. Відношення до нагрівання. При підвищених температурах оксикислоти дегідратуються різними способами, ***α-оксикислоти*** в результаті міжмолекулярного відщеплення води дають лактиди:



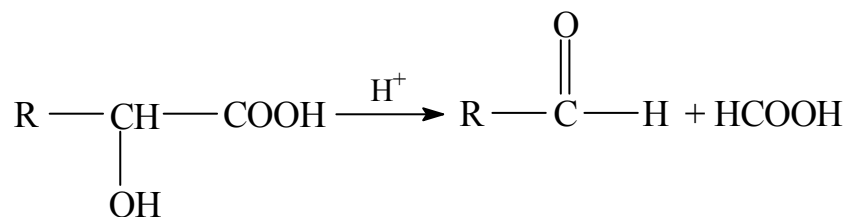
β-оксикислоти підлягають внутрішньомолекулярній дегідратації і перетворюються в ***α,β-ненасичені*** кислоти:



Із ***γ- і δ-оксикислот*** з відщепленням води від гідроксильної і карбоксильної груп утворюються внутрішні естери, які називають відповідно ***γ- і δ-лактонами***. Реакція часто проходить вже при простому підкисленні розчинів солей цих кислот:



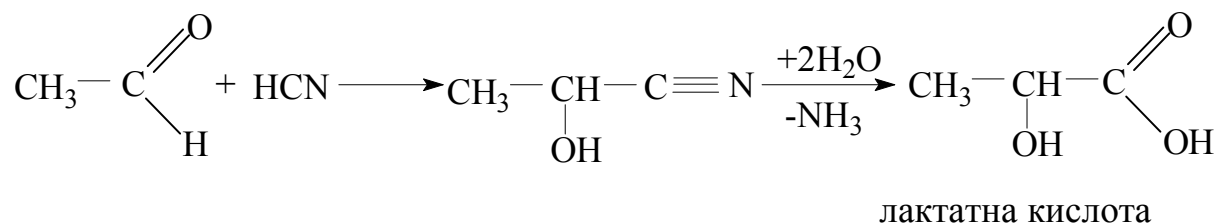
6. Розщеплення *α-оксикислот*. При нагріванні з розбавленою сульфатною кислотою ***α-оксикислоти*** розкладаються з утворенням альдегідів і мурашиної кислоти:



Приклади вирішення завдань

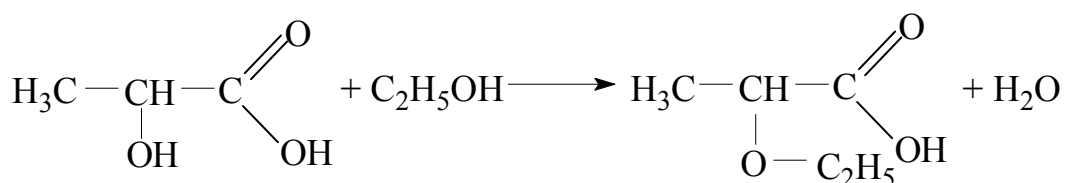
Приклад 1. Отримайте із етаналю відповідну гідроксикислоту та назвіть її.

Вирішення:



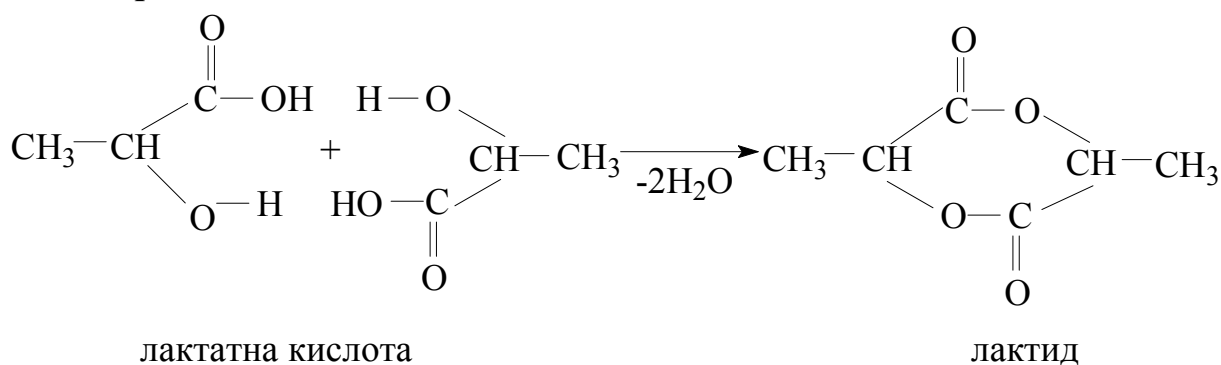
Приклад 2. Провести реакцію етерифікації за участю спиртового гідроксилу для лактатної кислоти та етанолу:

Вирішення:



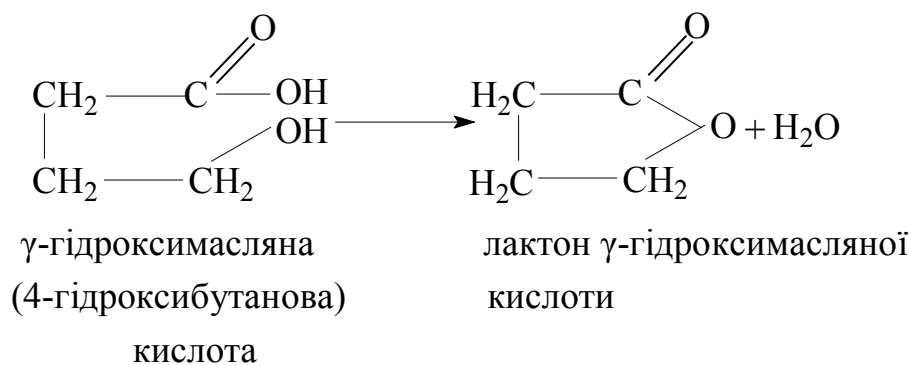
Приклад 3. Здійснити реакцію дегідратації лактатної кислоти.

Вирішення:



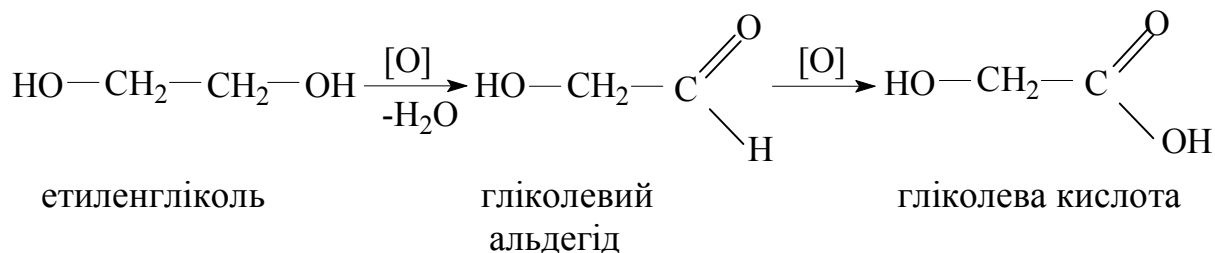
Приклад 4. Яка сполука утвориться при нагріванні γ -гідроксимасляної кислоти.

Вирішення.



Приклад 5. Утворіть із етиленгліколю відповідну оксикислоту та назвіть її.

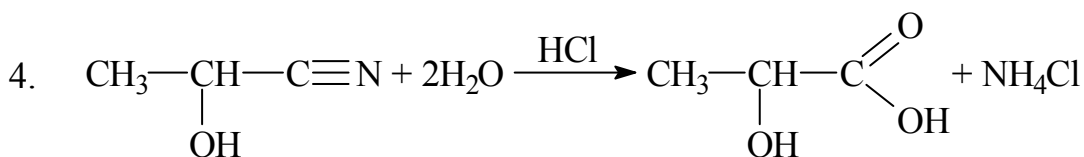
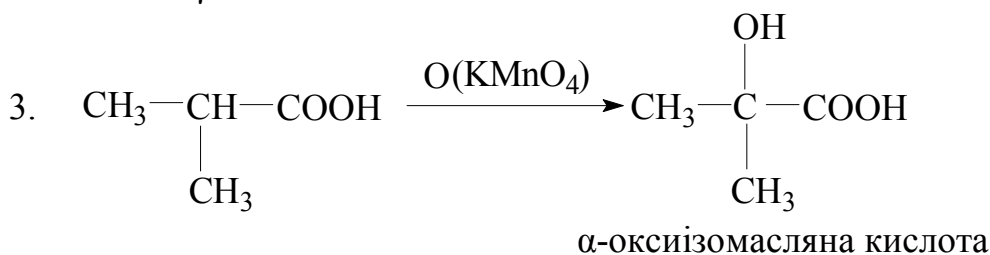
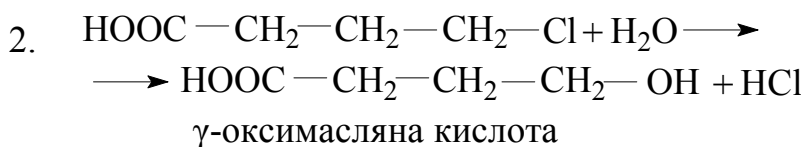
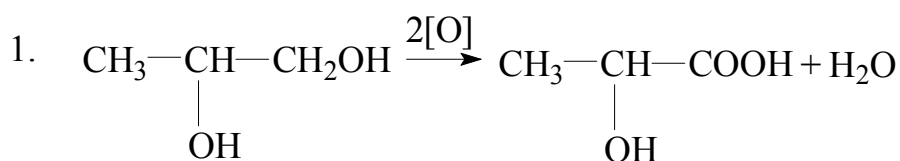
Вирішення:



Практичні завдання

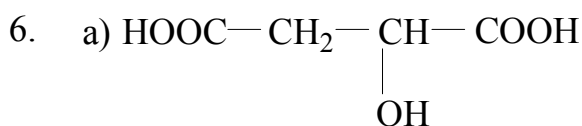
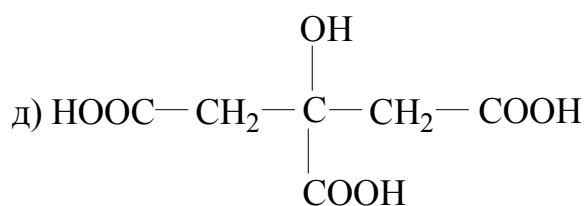
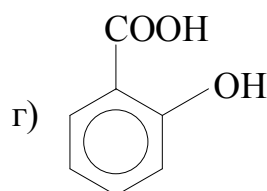
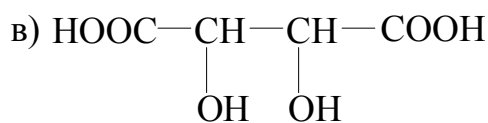
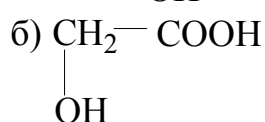
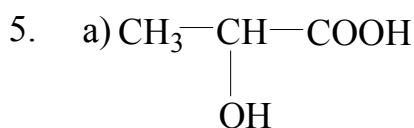
1. Отримати лактатну кислоту окисненням відповідного гліколю.
2. Яка оксикислота утвориться в результаті гідролізу γ -хлормасляної кислоти? Скласти відповідне рівняння реакції.
3. Здійснити процес окиснення ізомасляної кислоти та назвати продукт реакції.
4. Яка оксикислота утвориться в результаті гідролізу оксинітрилу оцтового альдегіду. Навести відповідне рівняння реакції.
5. Скласти формули наступних оксикислот: а) лактатна (молочна); б) гліколева; в) тартратна (винна); г) саліцилова; д) лимонна
6. Навести формули відомих вам: а) двоосновних; б) триосновних; в) одноатомних; г) багатоатомних оксикислот.
7. Для лактатної кислоти провести реакції утворення: а) калій лактату; б) метиллактату.
8. Провести реакції окиснення гліколевої та лактатної кислот.
9. Здійснити реакцію внутрішньомолекулярної дегідратації β -окси-масляної кислоти. Назвіть продукт реакції.
10. Який продукт утвориться в результаті реакції внутрішньомолекулярної дегідратації під впливом температури з 4-оксибутанової кислоти.

Відповіді на приклади та завдання

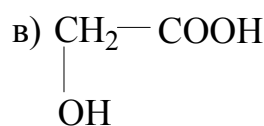


оксинітрил

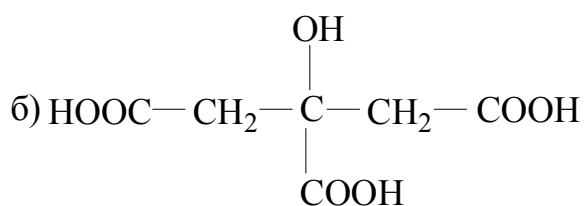
лактатна кислота



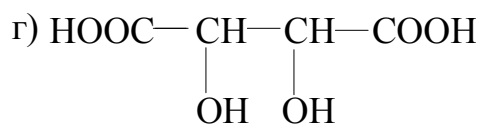
малатна кислота



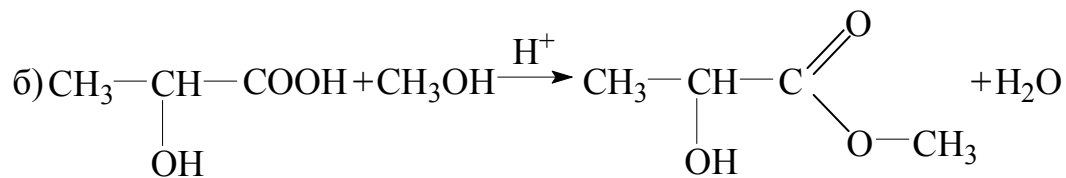
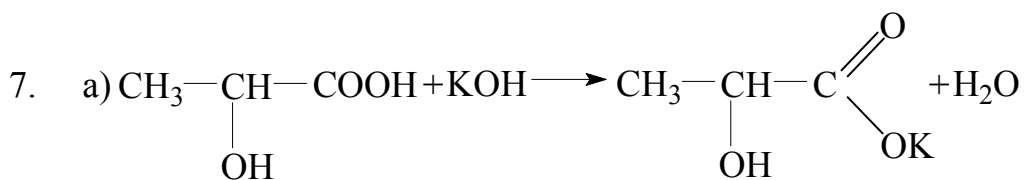
гліколева кислота



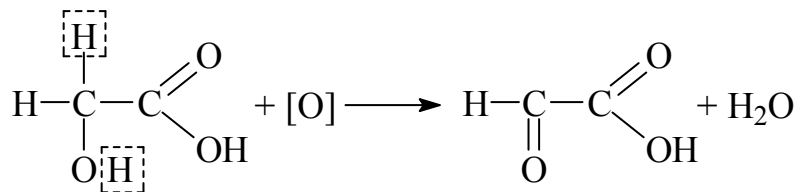
цитратна кислота



тартратна кислота

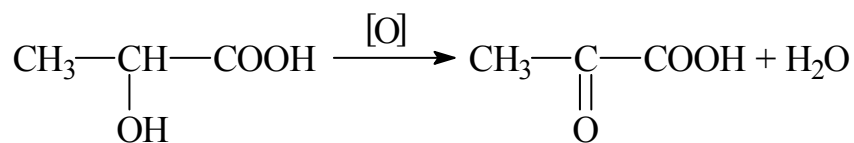


8.



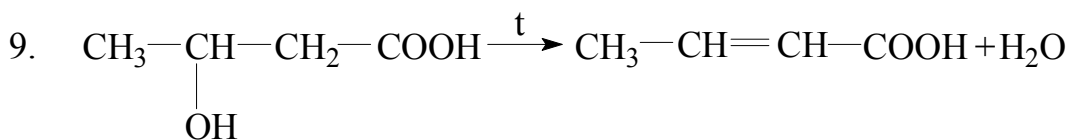
гліколева кислота

глюксілова кислота

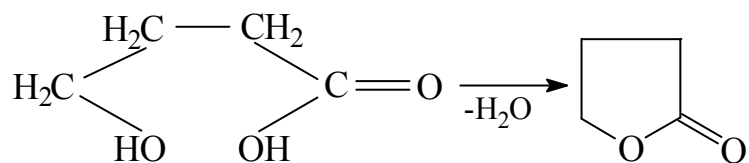


лактатна кислота

пірвіноградна кислота



10.



γ-оксимасляна кислота

δ-бутиролактон

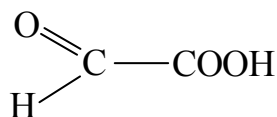
(4-оксибутанова кислота)

(1,4-бутанолід)

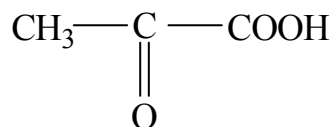
РОЗДІЛ 16. ОКСОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Теоретичні основи

Найпростішими представниками оксокислот є гліоксалева та піровиноградна кислоти:



гліоксалева кислота



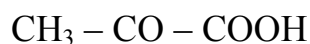
піровиноградна кислота

Класифікація, ізомерія та номенклатура

В залежності від взаємного розташування карбоксильної і альдегідної чи кетонної груп розрізняють α -, β -, γ - і т.ін. оксокислоти.

Для цієї групи кислот характерна ізомерія вуглеводневого радикала, а для кетокислот, крім цього, ізомерія положення кетогрупи.

Для найменування альдегідо- і кетокислот часто використовують емпіричні назви, наприклад:

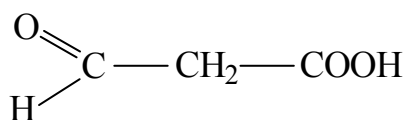


піровиноградна кислота

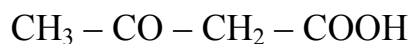


ацетооцтова кислота

За номенклатурою IUPAC назву оксокислот складають із префікса “*оксо*” з вказівкою номера атома Карбону, з яким пов’язаний Оксиген карбоксильної групи (атом Карбону карбоксильної групи позначається першим номером) і систематичної назви відповідних карбонових кислот:



3-оксопропанова кислота

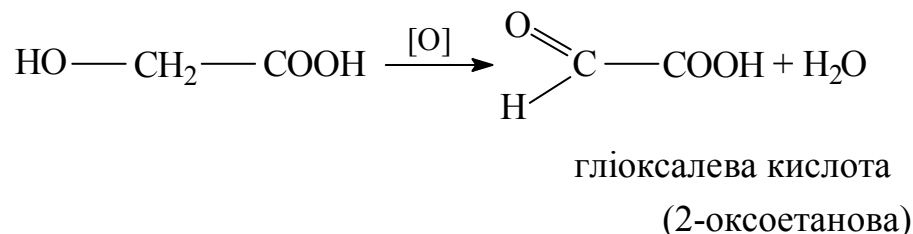


3-оксобутанова кислота

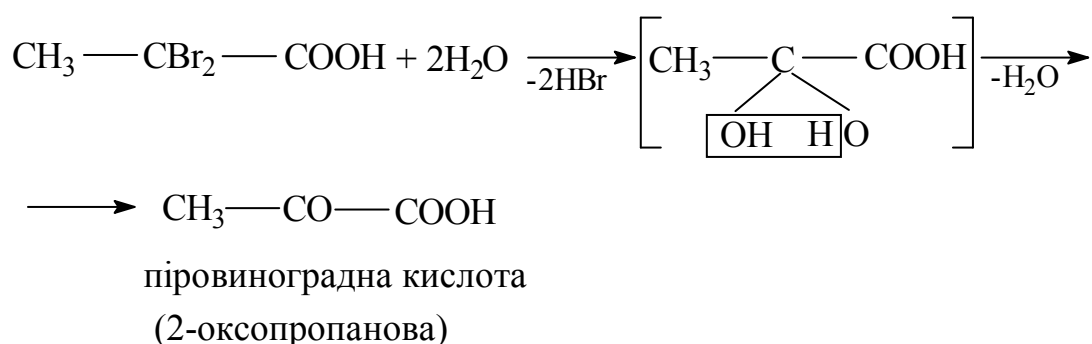
Способи утворення

Оксокислоти можна отримувати із сполук, які містять в молекулі одну з функціональних груп (оксо- або карбоксильну групу).

1. Окиснення оксикислот:

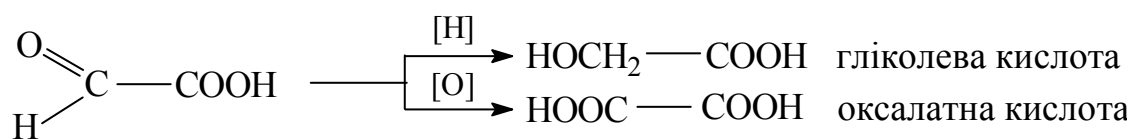


2. Гідроліз дигалогенозаміщених карбонових кислот:

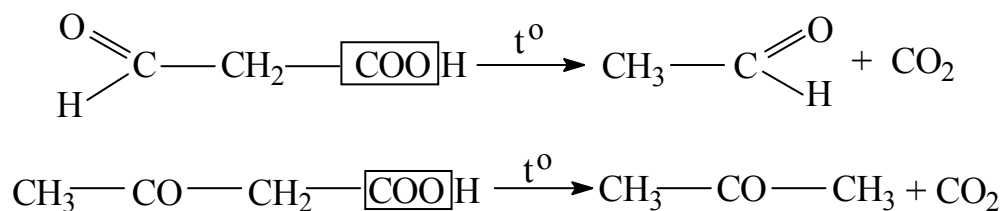


Хімічні властивості

Альдегідо- і кетокислоти мають властивості кислот, альдегідів та кетонів. Вони утворюють солі, естери, аміди, оксими, гідразони, ціангідрини та ін. Альдегідокислоти при відновленні перетворюються на оксикислоти, а при окисненні – в двоосновні карбонові кислоти:



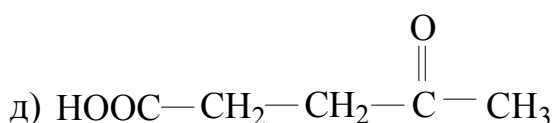
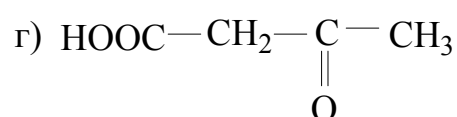
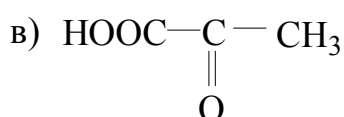
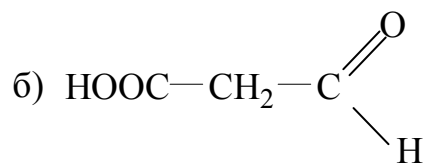
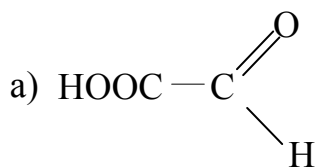
При нагріванні усі β-альдегідо- і β-кетокислоти розкладаються:



Приклади вирішення завдань

Приклад 1. Скласти формули наступних оксокислот: а) гліоксалева; б) формілоцтова; в) піровиноградна; г) ацетооцтова; д) левулінова.

Вирішення:



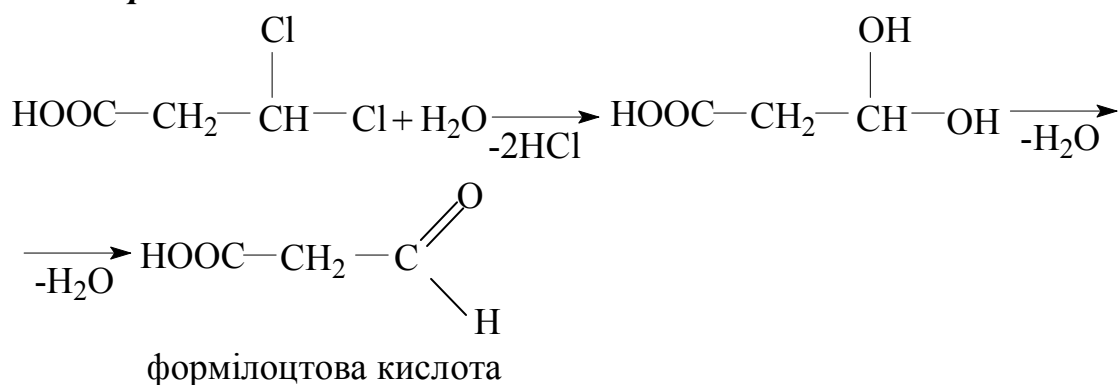
Приклад 2. Отримайте піровиноградну кислоту із відповідної гідрокси-кислоти.

Вирішення:



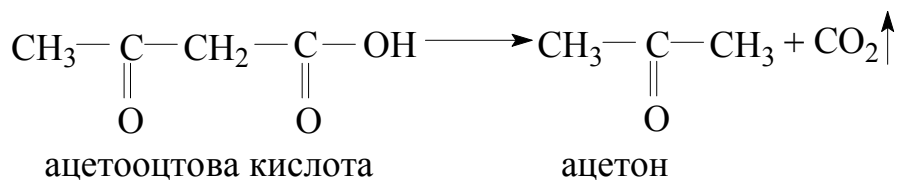
Приклад 3. Провести реакцію гідролізу 3,3-дихлорпропанової кислоти. Яка сполука утворюється в результаті реакції?

Вирішення:



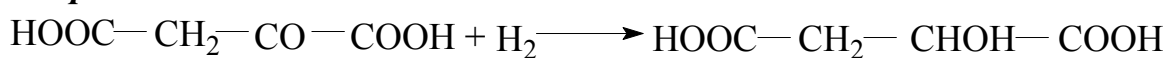
Приклад 4. Яка сполука утвориться в результаті реакції декарбоксілювання ацетооцтової кислоти.

Вирішення:



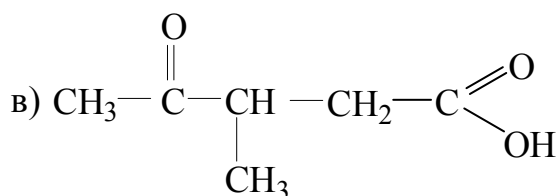
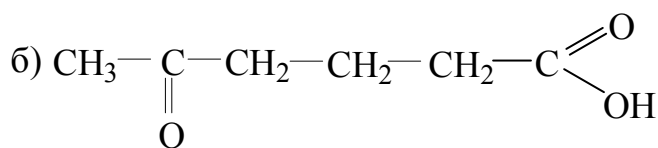
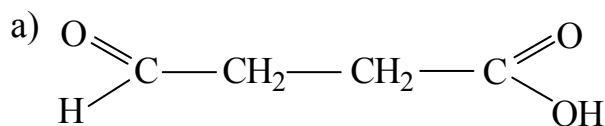
Приклад 5. Провести реакцію гідрування щавлево оцтової кислоти.

Вирішення:



Практичні завдання

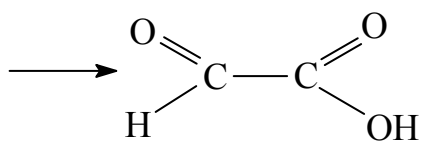
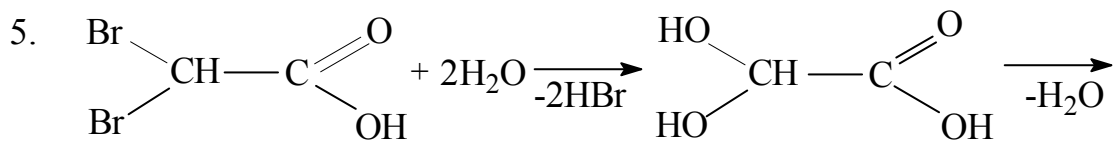
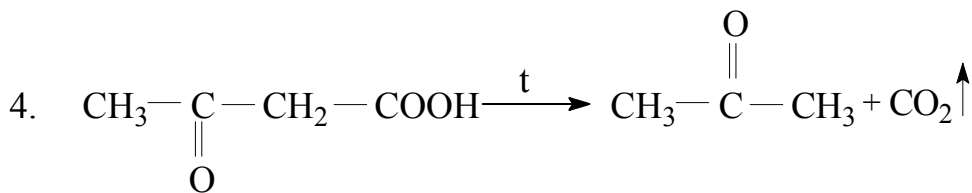
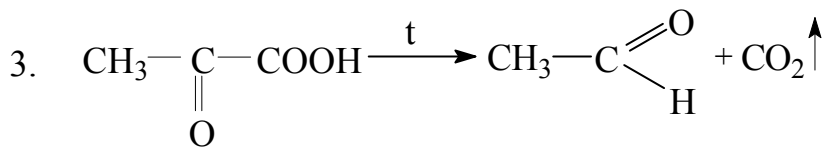
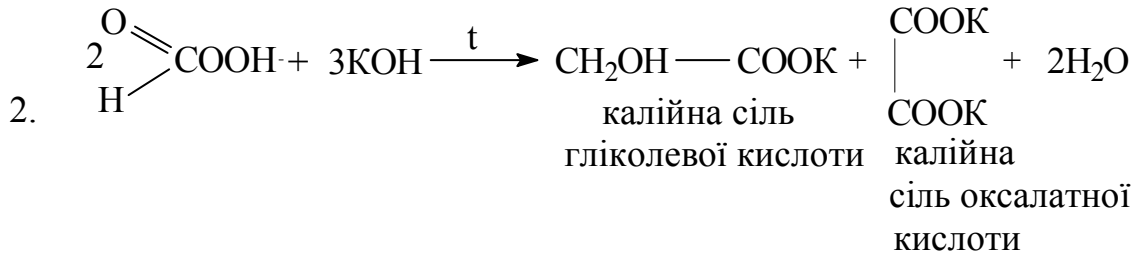
1. Назвіть речовини:



- Здійснити реакцію взаємодії гліоксалевої кислоти з лугом при підвищених температурах.
- Провести реакцію декарбоксілювання піровиноградної кислоти:
- Який продукт реакції утвориться при нагріванні ацетооцтової кислоти? Скласти відповідне рівняння реакції.
- Провести реакцію гідролізу дибromoцтової кислоти.

Відповіді на практичні завдання

1. а) 4-оксобутанова кислота;
 б) 5-оксогексанова кислота;
 в) 3-метил-4-оксопентанова кислота.

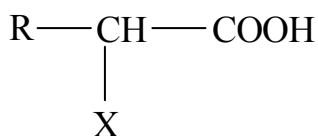


глюксалева кислота

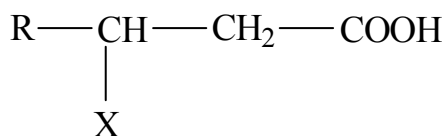
РОЗДІЛ 17. ГАЛОГЕНОЗАМІЩЕНІ КИСЛОТИ

Теоретичні основи

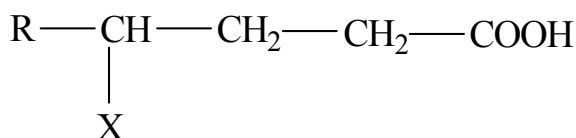
В галогенокарбоних кислотах один чи декілька атомів Гідрогену вуглеводневого залишку заміщені на атоми галогену. Найбільше значення мають насичені аліфатичні галогенмонокарбоніві кислоти (галогеналканові кислоти) та серед них у першу чергу α -галогенмонокарбоніві (2-галогеналканові) кислоти.



α -галогенмонокарбоніві кислоти
(2-галогеналканові кислоти)



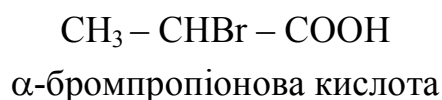
β -галогенмонокарбоніві кислоти
(3-галогеналканові кислоти)



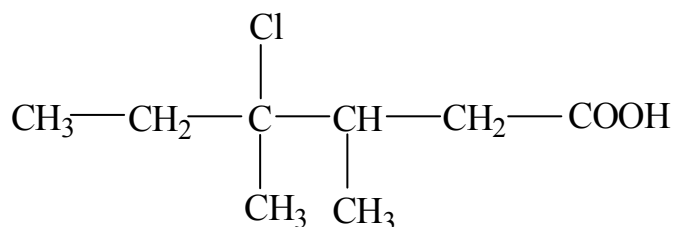
γ -галогенмонокарбоніві кислоти
(4-галогеналканові кислоти)

Номенклатура

Частіше за все для найпростіших галогенозаміщених кислот застосовують раціональні назви відповідно назві кислоти з вказівкою місця знаходження галогену. При цьому ланцюг атомів Карбону нумерується буквами грецького алфавіту:



За офіційною номенклатурою атом галогену називається як префікс в назві відповідної карбонової кислоти:

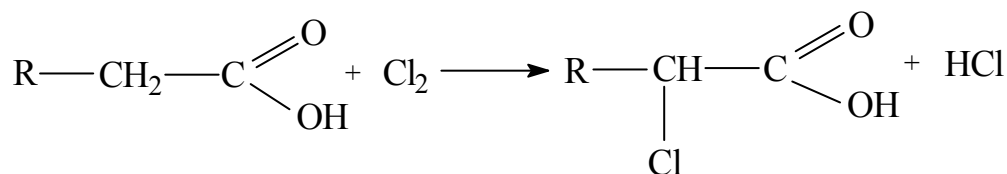


4-хлор-3,4-диметилгексанова кислота

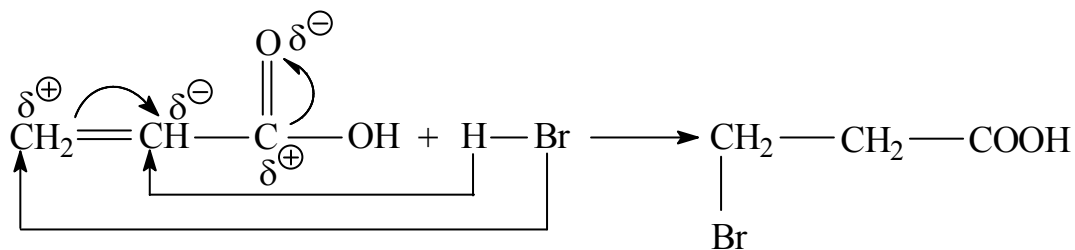
Способи утворення

В зв'язку з тим, що карбоксильна група збільшує рухомість α -атомів Гідрогену молекули карбонової кислоти, з'являється можливість легко отри-

мувати *α -галогенозаміщені карбонові кислоти* прямим галогенуванням в присутності слідів фосфору:



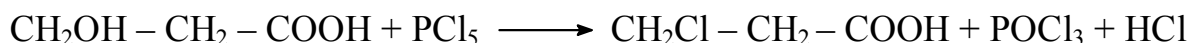
Для отримання *β -заміщених галогенокарбонових кислот* використовують α,β -ненасичені кислоти. Приєднання до них галогеноводнів здійснюється всупереч правилу Марковникова:



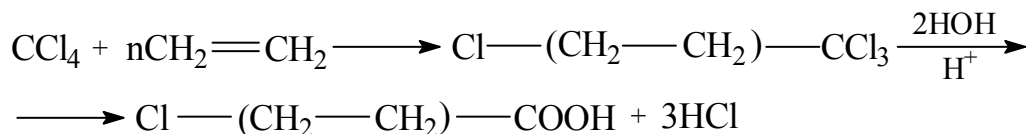
акрилова кислота

β -бромпропіонова кислота

β - та γ -заміщені кислоти можна отримати дією сполук фосфору на оксикислоти:

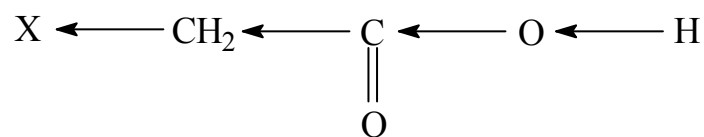


Для отримання *ω -заміщених кислот* використовують продукти полімеризації етилену та CCl_4 .



Хімічні властивості

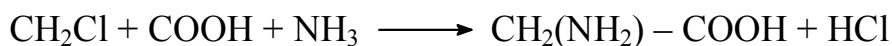
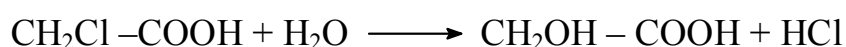
Галогенозаміщені кислоти вступають у всі реакції, притаманні карбоновим кислотам. Вони утворюють солі, естери, галогенангідриди, аміди та ін. Введення галогену, зокрема, хлору в радикал карбонової кислоти послаблює зв'язок протона з кислотним залишком, що пояснюється полярним характером зв'язку C-Cl у заміщеному радикалі кислоти. Завдяки цьому, наприклад, у хлороцтовій кислоті електронна пара, що з'єднує атом Карбону групи CH_2Cl з карбоновим атомом карбоксильної групи, незначно зміщується в напрямку атома хлору. Таке зміщення викликає, в свою чергу, зміщення електронів, які з'єднують цей атом Карбону з атомом Оксигену, в результаті чого послаблюється зв'язок протона з атомом Оксигену:



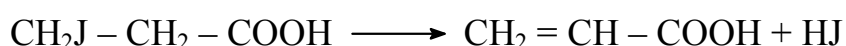
Послідовне зміщення електронної густини в напрямку до електронегативного заміщувача (негативний індукційний ефект) призводить до збільшення сили галогенозаміщених кислот у порівнянні з незаміщеними.

При багаторазовому заміщенні атомів Гідрогену галогеном індукційні ефекти не просто підсумовуються, а взаємно посилюють один одного. Це видно при порівнянні констант дисоціації монохлор-, дихлор- та три хлороцтової кислот. Індукційний вплив доволі швидко послаблюється вздовж ланцюга простих зв'язків між атомами Карбону та за межами четвертої ланки карбонового ланцюга стає вже не відчутним.

Карбоксильна група, в свою чергу, впливає на реакційну здатність атома галогену, причому цей вплив також залежить від положення галогену відносно карбоксилу. Так, в α -галогенокислотах атом галогену занадто схильний до реакцій обміну:



β -Галогенокислоти при кип'ятінні з лугами в більшості випадків відщеплюють молекулу галогеноводню з утворенням α , β -ненасичених кислот:



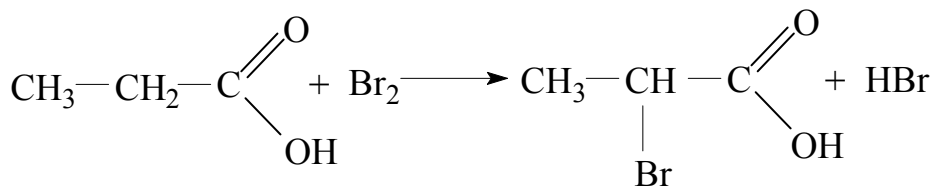
Під дією багатьох інших реагентів від β -галогенокислот також в більшості випадків відщеплюється галогеноводень і лише частково відбувається заміщення галогену на відповідний радикал.

При численних реакціях обміну атомів галогену на інші атоми і радикали, а також в інших реакціях, аналогічних реакціям найпростіших галогенопохідних вуглеводнів, дуже часто застосовують не самі галогенокислоти, а їх складні ефіри.

Приклади вирішення завдань

Приклад 1. Провести реакцію бромовання пропіонової кислоти. Яка сполука утвориться в результаті реакції?

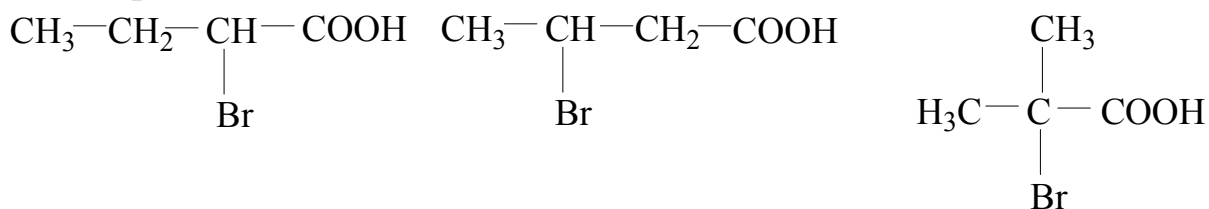
Вирішення:



2-бромпропіонова кислота

Приклад 2. Скласти формули усіх можливих ізомерних галогенозаміщених кислот складу $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$ та назвіть їх.

Вирішення:



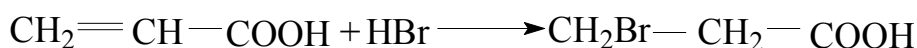
2-бромбутанова кислота

3-бромбутанова кислота

2-бром-2-метилпропанова кислота

Приклад 3. Здійснити реакцію взаємодії акрилової кислоти з гідроген бромідом.

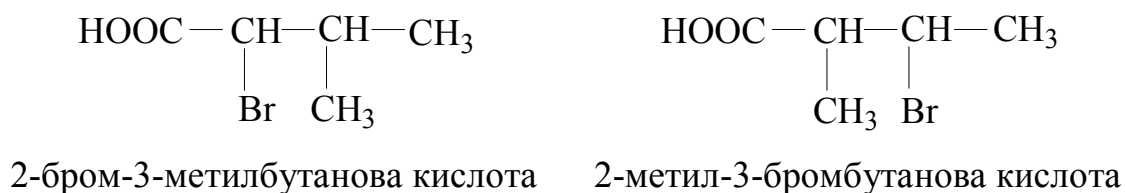
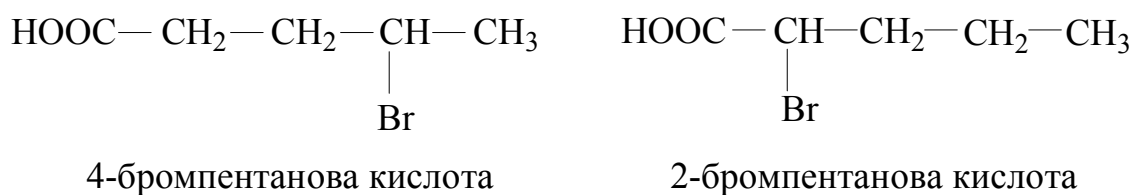
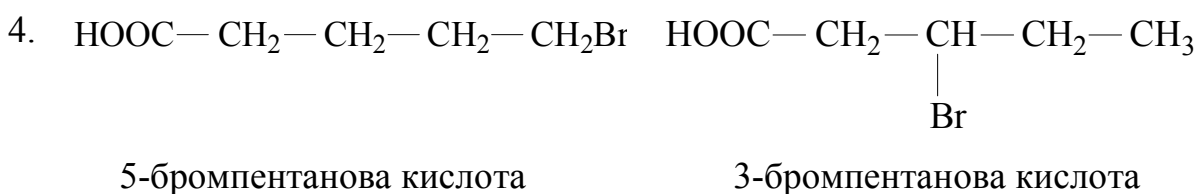
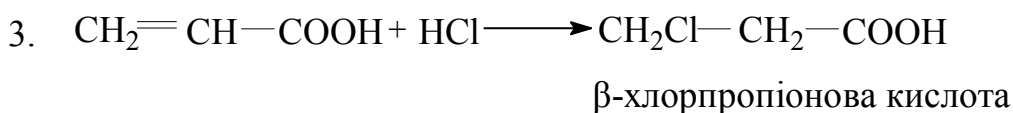
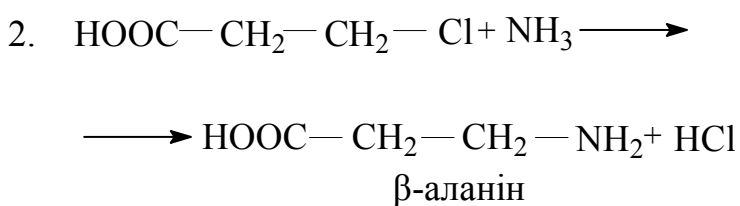
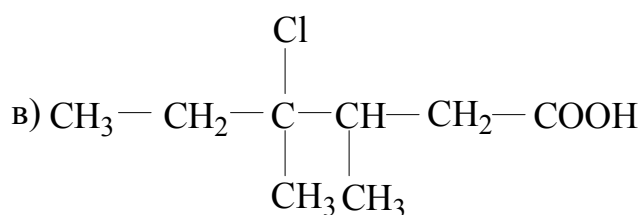
Вирішення:

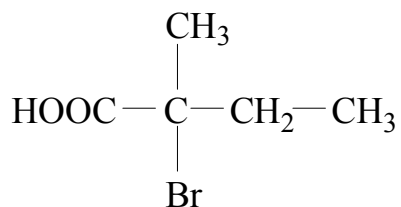


Практичні завдання

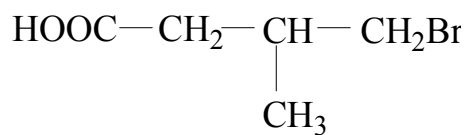
1. Скласти структурні формули сполук: а) β -хлормасляна кислота; б) α -бромпропіонова кислота; в) 3,4-диметил-4-хлоргексанова кислота.
2. Який продукт реакції утвориться при дії амоніаку на β -хлорпропіонову кислоту. Скласти відповідне рівняння реакції.
3. Подійте гідроген хлоридом на акрилову кислоту. Назвіть продукт реакції.
4. Написати структурні формули усіх можливих ізомерних бромозаміщених кислот складу $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$ та назвати їх.
5. Подійте етиловим спиртом на γ -броммасляну кислоту.

Відповіді на практичні завдання

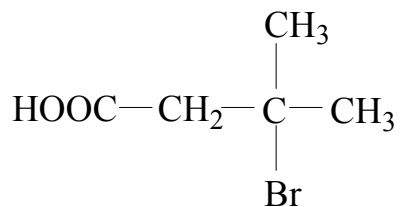




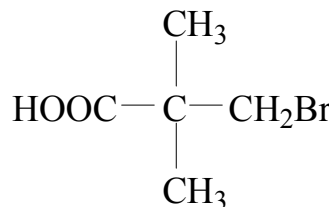
2-бром-2-метилбутанова кислота



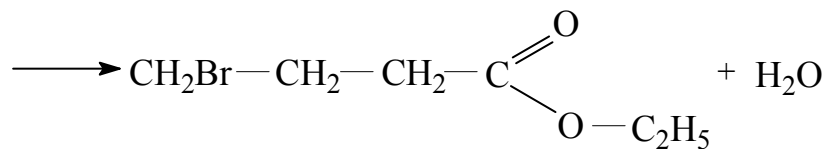
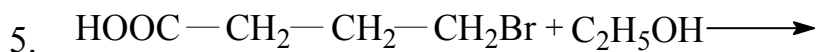
3-метил-4-бромбутанова кислота



3-бром-3-метилбутанова кислота



2,2-диметил-3-бромпропанова
кислота



РОЗДІЛ 18. АМІНИ

Теоретичні основи

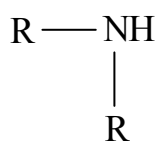
Амінами називаються органічні сполуки, утворені заміщенням на вуглеводневій радикалі атомів Гідрогену в амоніаку. Ці сполуки також розглядаються як вуглеводні, в молекулах яких атоми Гідрогену заміщені на залишок амоніаку.

Класифікація та ізомерія

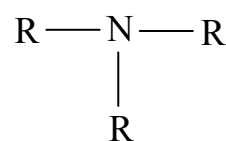
1. За кількістю заміщених атомів Гідрогену в амоніаку розрізняють первинні, вторинні та третинні аміни.



первинний амін

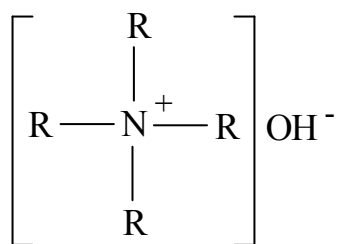


вторинний амін

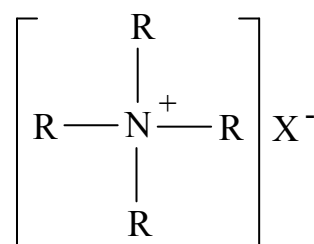


третинний амін

Первинні аміни містять аміногрупу $-\text{NH}_2$; вторинні – іміногрупу $-\text{NH}$; третинні – лише третинний атом Нітрогену. Відомі також сполуки з четвертинним атомом Нітрогену – четвертинний гідроксид амонію і його солі:



четвертинний амонійгідроксид

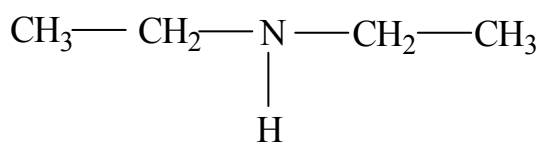


четвертинна амонійна сіль

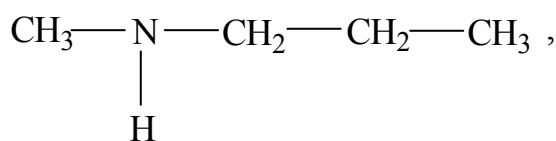
2. Аміни розділяються за кількістю аміногруп в молекулі на моно-, діаміни, триаміни, поліаміни.

3. Аміни можна класифікувати за характером радикалів, пов'язаних з аміногрупою, на аміни жирного ряду (насичені, ненасичені і т.ін.), ароматичні аміни, а також амінопохідні зі змішаними функціями (в молекулі яких є, крім аміногрупи, й інші функціональні групи, наприклад, аміноспирти, амінокислоти і т.ін.).

Амінопохідним вуглеводнів притаманна ізомерія карбонового ланцюга, ізомерія положення аміногруп, а також метамерія. Так, наприклад, діетиламін



метамерний метилпропіламіну

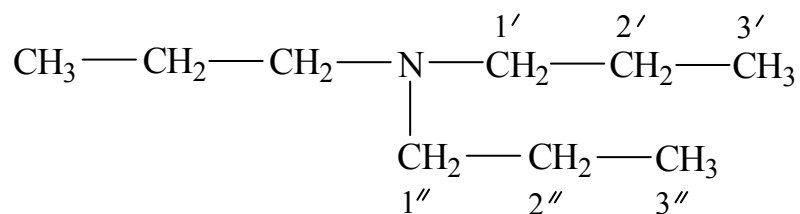


а диметиламін $\text{CH}_3\text{---NH---CH}_3$ – етиламіну $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---NH}_2$.

Номенклатура

Первинні аміни називають, додаючи суфікс *-амін* до назви вуглеводневої групи (радикалу). Якщо існує необхідність в нумерації атомів Карбону для визначення положення замісників, тоді її розпочинають із атома Карбону, найближчого до NH_2 -групи.

Вторинні та третинні аміни, що містять однакові незаміщені алкільні групи, називають, ставлячи префікси *ди-* і *три-* перед назвою відповідних груп. Якщо необхідна нумерація, то для позначення другої та третьої групи використовують локанти з одним і двома штрихами. Як приклад, розглянемо формулу третинного аміну, трипропіламіну:

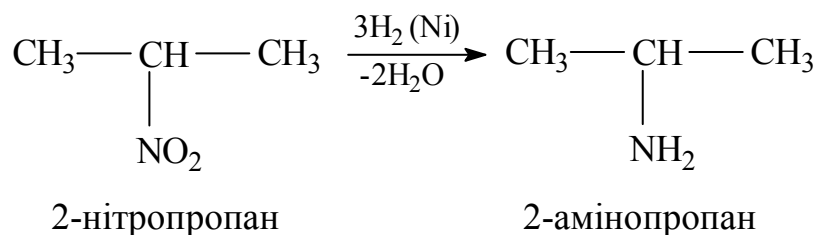


Симетрично заміщені похідні симетричних вторинних або третинних амінів можна назвати, або вказуючи положення кожного замісника, або помістивши повну назву групи в круглих дужках вслід за префіксами *біс-* та *трис-* :

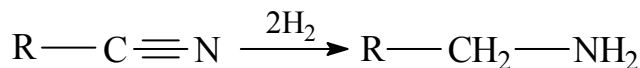


Способи утворення

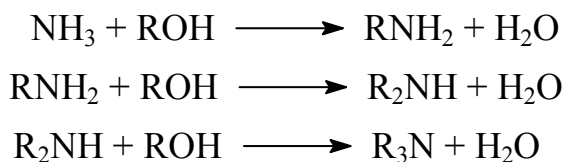
1. Відновлення нітроалканів проводиться в присутності нікелевого каталізатора в метанолі при 310-320К і тиску 60-100 атм. При цьому нітроалкани (нітрометан, нітроетан, нітропропан) перетворюються в аміни з виходами 92-98%:



2. Відновлення нітрилів воднем в присутності паладію або натрію в спирті дає первинні аміни:



3. Взаємодія спиртів з амоніаком. Аміни (первинні, вторинні, третинні) можуть бути отримані пропусканням суміші парів спирту і амоніаку через нагріті оксиди дво- і тривалентних металів (частіше всього алюмінію або торію) або тонко подрібнені метали групи заліза, що відіграють роль каталізаторів:



Цим методом у техніці отримують найпростіші аміни.

4. Бактеріальні процеси. Аміни утворюються в невеликих кількостях в різних бактеріальних процесах, наприклад, при гнитті органічних залишків, що містять білкові речовини. Найпростіші аміни знайдені також серед продуктів нормальної життєдіяльності деяких рослин.

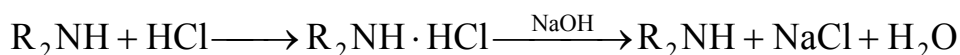
5. Утворення ароматичних амінів. Основним методом отримання більшості первинних ароматичних амінів є реакція, відкрита **М.М. Зініним**, який вперше отримав синтетичний анілін відновленням нітробензолу:



В ролі відновника Зінін застосовував розчин амоній сульфіді. Сьогодні відновлення нітросполук проводять звичайно металами (Fe, Sn, Zn) у кислому середовищі або каталітично воднем.

Хімічні властивості

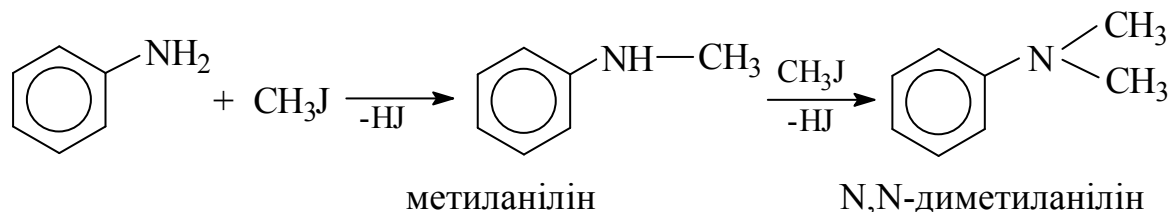
1. Солеутворення. Аміни з кислотами дають солі за рахунок приєднання протона кислоти до вільної пари електронів атома Нітрогену:



Солі амінів слід розглядати як комплексні сполуки. Центральним атомом в них є атом Нітрогену, координаційне число якого дорівнює 4. Атоми Гідрогену або

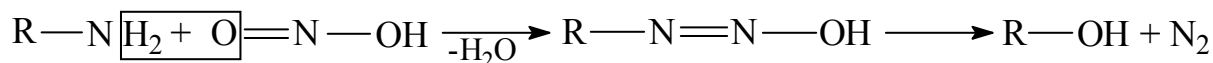
алкіли пов'язані з атомом Нітрогену і розташовані у внутрішній сфері; кислотний залишок розташований у зовнішній сфері.

2. Алкілування амінів. При дії на аміни алкілгалогенідів атоми Гідрогену аміногрупи можуть бути заміщені на радикали:



Алкілування аніліну в виробничих умовах проводять спиртами при високих температурах, як і у випадку насичених амінів, при алкілуванні, як правило, нітруються суміші вторинних і третинних амінів.

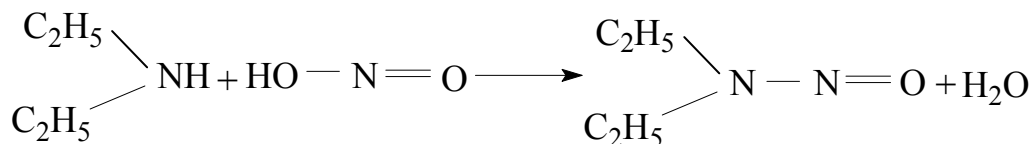
3. Дія на аміни нітритної кислоти. При дії нітритної кислоти на первинні аміни (крім метиламіну і ароматичних амінів) виділяється вільний азот і утворюється спирт:



Приклади вирішення завдань

Приклад 1. На діетиламін подіяти нітритною кислотою.

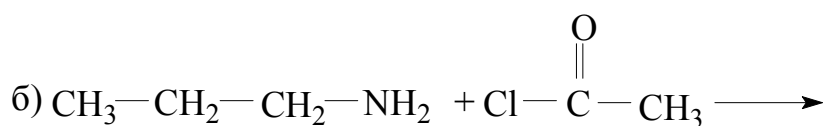
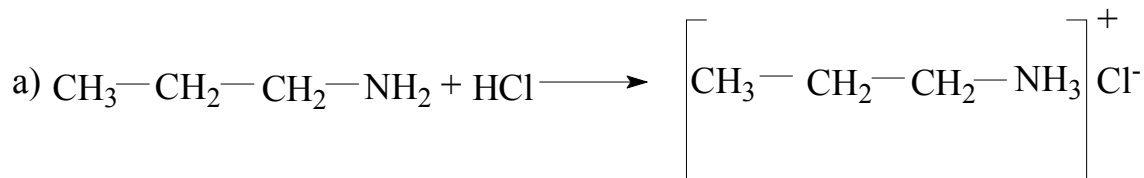
Вирішення:

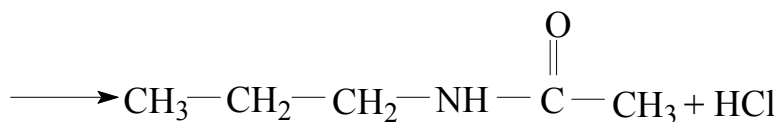


Приклад 2. Провести реакцію взаємодії пропіламіну з речовинами:

а) хлоридною кислотою; б) хлорангідридом оцтової кислоти.

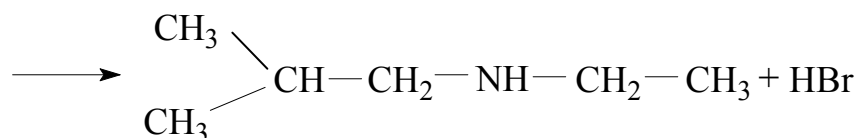
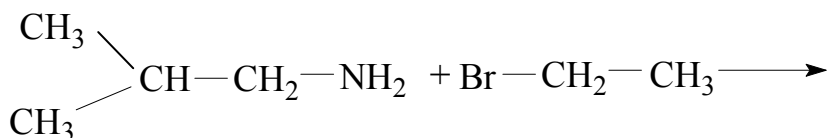
Вирішення:





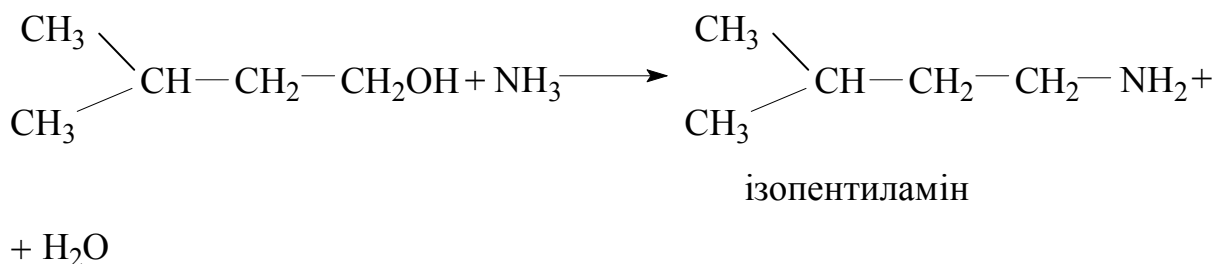
Приклад 3. Здійснити реакцію взаємодії ізобутиламіну з бромистим етилом.

Вирішення:

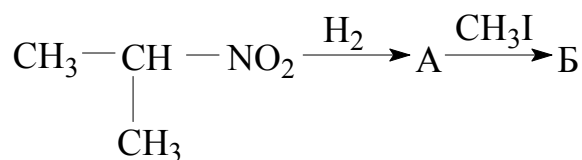


Приклад 4. На ізопентиловий спирт подійте амоніаком. Назвіть утворену сполуку.

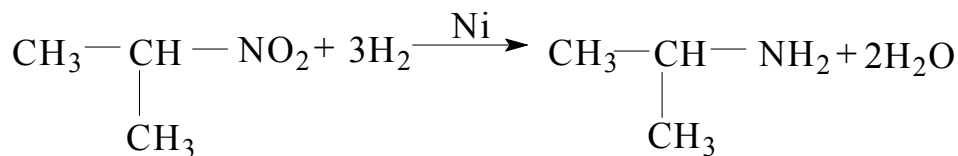
Вирішення:



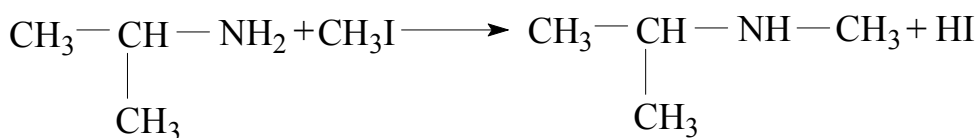
Приклад 5. Здійснити перетворення:



Вирішення:



ізопропіламін

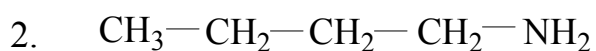
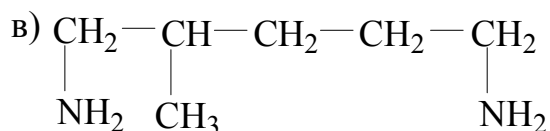
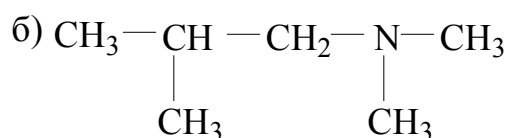
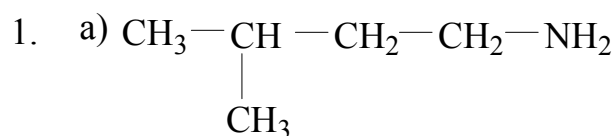


метилізопропіламін

Практичні завдання

1. Напишіть структурні формули сполук: а) ізопентиламін; б) ізобутилдиметиламін; в) 2-метил-1,5-пентандіамін.
2. Напишіть всі можливі структурні формули амінів $C_4H_{11}N$. Вкажіть первинні, вторинні та третинні аміни.
3. Перетворіть втор-бутиловий спирт у втор-бутиламін.
4. На конкретних прикладах показати, як взаємодіють з нітритною кислотою первинні та вторинні аміни.
5. Напишіть схеми реакції взаємодії пропіламіну та етилпропіламіну з хлоридною та нітритною кислотами.
6. На бутанон-2 подіяти гідроксиламіном, а на отриману сполуку – воднем. Скласти відповідні рівняння реакцій.
7. Подіяти на анілін: а) хлористим метилом; б) бромангідридом оцтової кислоти. Скласти відповідні рівняння реакцій.
8. Провести реакцію відновлення 2-нітропропану. Назвати отриману сполуку.
9. На бромистий етил подіяти калій ціанідом, а отриману сполуку – відновити. Скласти відповідні рівняння реакцій.
10. Утворити пропіламін виходячи із: а) відповідного спирту; б) відновленням відповідного нітрилу.

Відповіді на практичні завдання

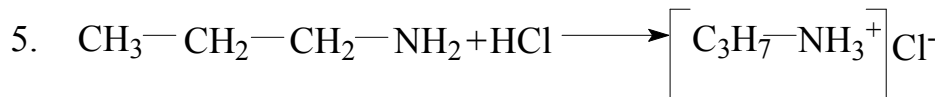


бутиламін (первинний)

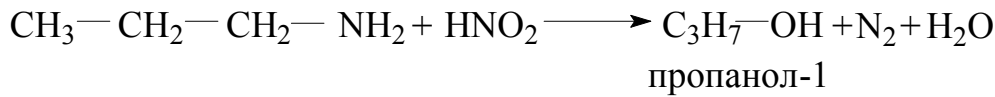
1-амінобутан



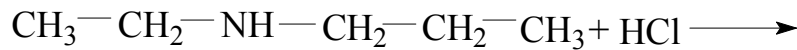
діетиламін (вторинний амін)



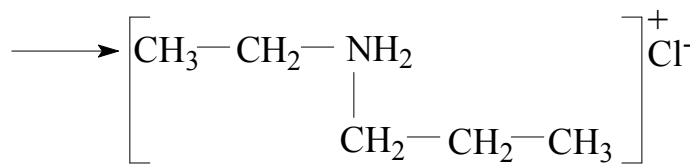
хлорид метил амонію



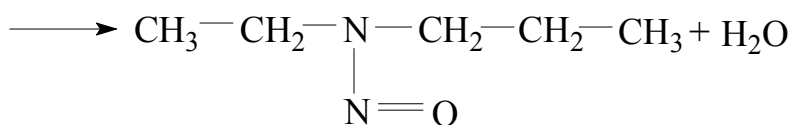
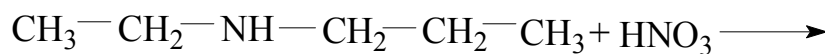
пропанол-1



етилпропіламін

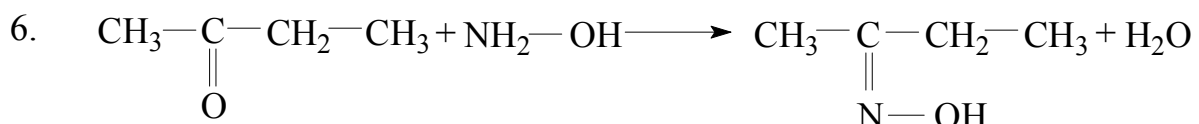


хлорид етилпропіламонію



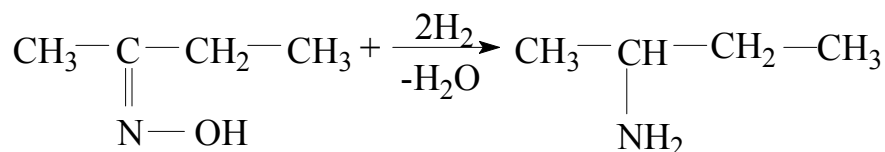
нітрозоамін

N-нітрозоетилпропіламін



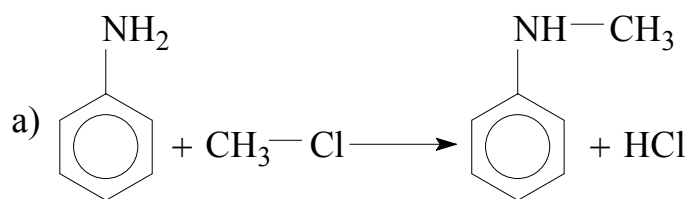
бутанон-2

оксим бутанону-2



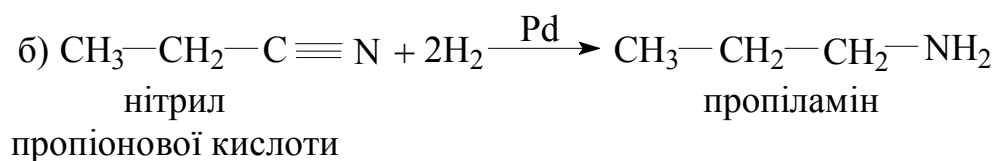
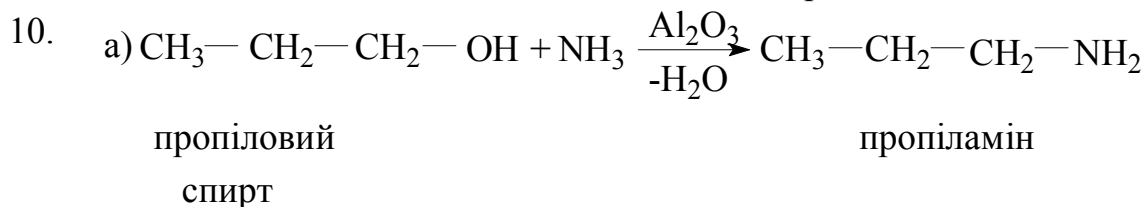
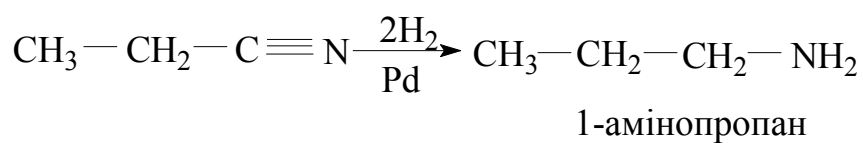
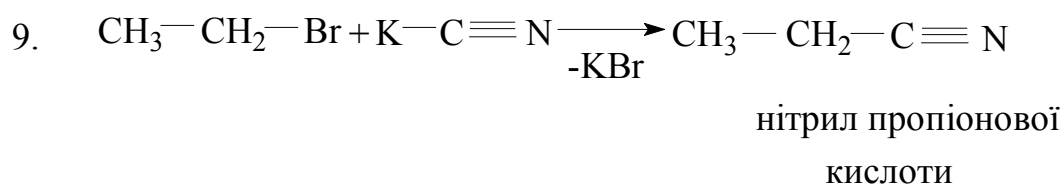
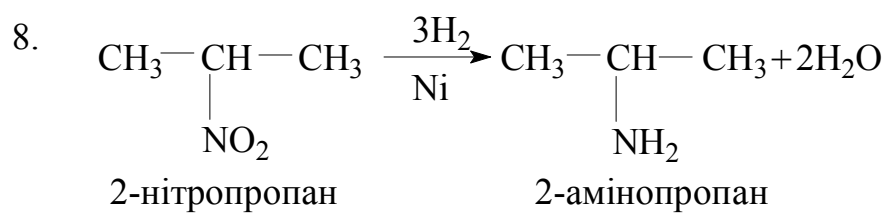
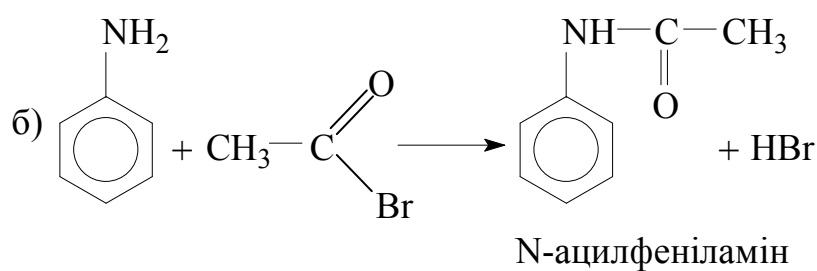
2-амінобутан

7.



анілін

метилфеніламін



РОЗДІЛ 19. АМІНОКИСЛОТИ

Теоретичні основи

Амінокислотами (амінокарбонowymi кислотами) називаються органічні сполуки, що містять в молекулі одночасно карбоксильну і аміногрупу. Їх можна розглядати як заміщені карбонові кислоти, у вуглеводневому радикалі яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на аміногрупи. Із приведеного визначення видно, що амінокислоти за будовою нагадують оксикислоти, але замість гідроксилу другою функціональною групою в них є залишок амоніаку: $\text{NH}_2\text{-R-COOH}$. В природі амінокислоти дуже розповсюджені і відіграють винятково важливу роль в процесах життєдіяльності, бо саме із залишків амінокислот збудовані гігантські молекули носіїв життя – білків.

Класифікація

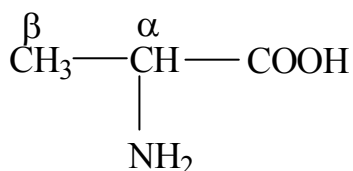
Амінокислоти, як і оксикислоти, поділяються:

1. За основністю (по кількості карбоксилів у молекулі), тобто на монокарбонові (одноосновні), дикарбонові (двохосновні) і т.ін.;
2. За кількістю аміногруп, тобто моноаміно-, діамінокислоти і т.ін.;
3. За характером радикала, пов'язаного з карбоксилем: аліфатичні (насичені і ненасичені) з різним розгалуженням карбонового скелета, ароматичні та жирно-ароматичні амінокислоти і т.ін.;
4. Кислоти, що містять також і інші функціональні групи (ОН, SH, P, галогени і т.ін.);
5. У фізіології розрізняють амінокислоти протеїногенні (амінокислоти, що входять до складу білків) і непротеїногенні (не входять до складу білків);
6. Існують незамінні амінокислоти, які синтезуються лише в рослинах і замінні, що синтезуються і в рослинах, і в тваринних організмах.

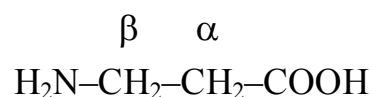
Ізомерія

Кількість та характер ізомерів амінокислот залежить:

1. Від ступеня розгалуження карбонового ланцюга радикала;
2. Від взаємного розташування карбоксилу і аміногрупи, тобто вони поділяються на: α -, β -, γ - і т. ін. амінокислоти:

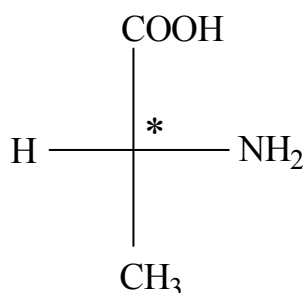


α -амінопропіонова кислота
(α -аланін)

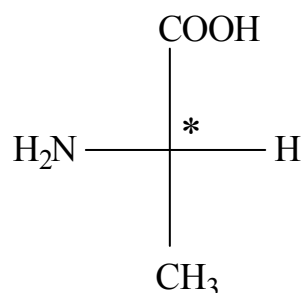


β -амінопропіонова кислота
(β -аланін)

Крім того, усі природні амінокислоти, крім амінооцтової, містять асиметричні атоми Карбону, тому вони мають оптичні ізомери (антиподи). Розрізняють D- і L-ряди амінокислот:



D(-)-аланін

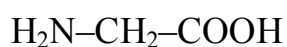


L(+)-аланін

Слід відзначити, що всі амінокислоти, що входять до складу білків, відносяться до L-ряду.

Номенклатура

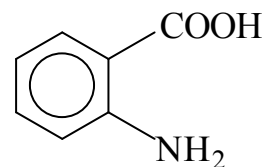
Назви амінокислот будуються від назви відповідної карбонової кислоти із префіксом аміно- та вказівкою місця аміногрупи по відношенню до карбоксилу. Наступні приклади ілюструють основні способи побудови назв амінокарбонових кислот:



2-аміноетанова
кислота (амінооцтова
кислота, гліцин,
глікоколь)



3-амінопропанова кислота
(β -амінопропіонова
кислота, β -аланін)



2-амінобензойна кислота
(o-амінобензойна кислота,
антранілова кислота)

У побут міцно ввійшли емпіричні (тривіальні) назви амінокислот, якими широко користуються в хімії, в біологічних науках, в технології, а також у сільськогосподарській науці і практиці.

Способи утворення

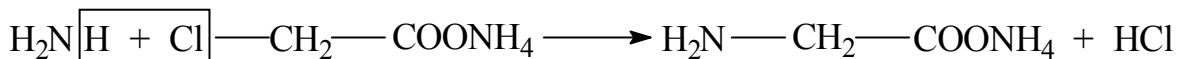
Амінокислоти отримують трьома методами: ферментативним, гідролітичним та синтетичним.

1. Мікробіологічний (ферментативний) метод. У зв'язку з широким застосуванням амінокислот як добавок до корму сільськогосподарських тварин і птиці промисловість в останній час широко використовує мікробіологічні методи синтезу. Сьогодні вже освоєно мікробіологічне виробництво глутамінової і аспарагінової кислот, треоніну, аланіну, триптофану з використанням як сировини крохмалю, меляси та патоки. При мікробіологічному (ферментативному) способі синтезу амінокислоти утворюються в процесі життєдіяльності бактерій.

2. Гідролітичний метод. Заснований на гідролізі білкових природних продуктів, наприклад, рогів, копит, крові (відходів переважно м'ясної промисловості), із яких виділяють амінокислоти. Як гідролітичний, так і ферментативний способи призводять до утворення сумішей оптично активних α -амінокислот.

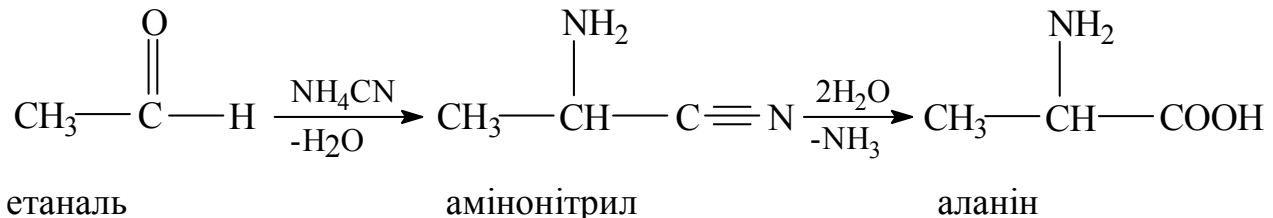
3. Синтетичний метод.

3.1. Дією амоніаку на α -галогенкислоти або їх солі. Сьогодні цей метод є основним промисловим методом синтезу α -амінокислот:

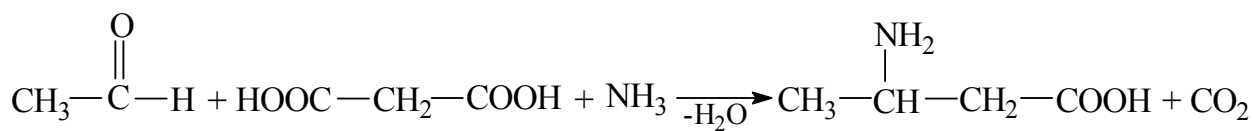


Цю реакцію проводять з надлишком амоніаку, бо спочатку утворюється амонійна сіль галогенопохідної кислоти.

3.2. Взаємодія альдегідів або кетонів з ціанідною кислотою або її солями (ціангідринний або аміонітрильний синтез).



3.3. Метод В.М. Родіонова. β -Амінокислоти можна отримувати конденсацією альдегідів із малоновою кислотою та спиртовим розчином амоніаку:

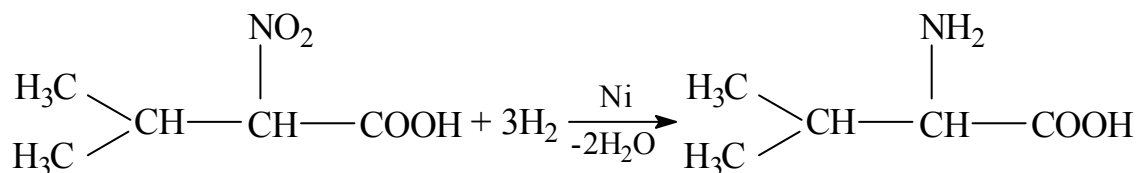


етаналь

малонова кислота

β -аміномасляна кислота

3.4. Відновленням α -нітрокислот, оксимів або гідразонів α -оксикислот.

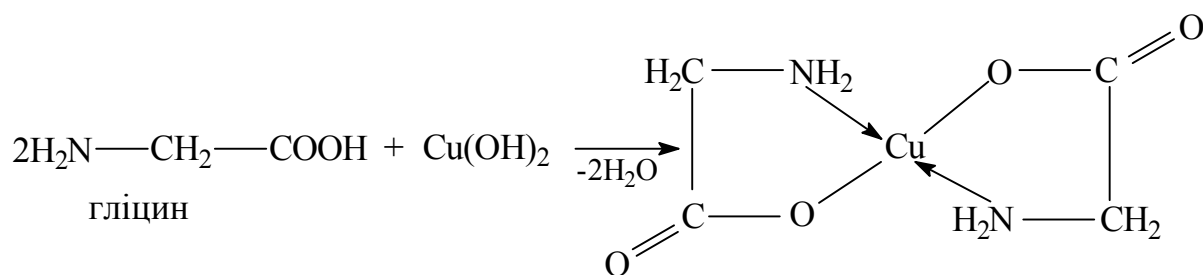


Хімічні властивості

Амінокислоти проявляють властивості, характерні як для кислот, так і для амінів. Крім того, амінокислоти мають специфічні властивості, характерні для сполук з одночасним вмістом двох різних за своєю природою функціональних груп.

Реакції карбоксильної групи амінокислот

1. Утворення солей з основами. Як і аліфатичні кислоти, амінокислоти утворюють солі з основами. Крім звичайних солей, вони за певних умов можуть утворювати внутрішньокмплексні солі з катіонами важких металів. Дуже характерні, внутрішньокмплексні солі α -амінокислот із Купрумом, що добре кристалізуються й інтенсивно забарвлені у синій колір:

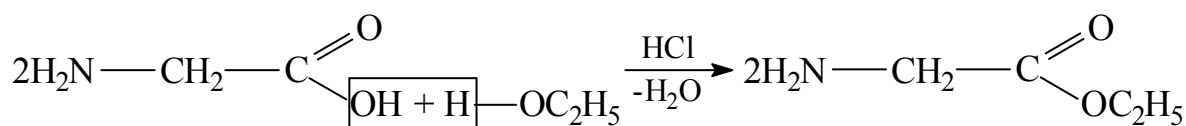


купрумвмісна сіль гліцину

(інтенсивного темно-синього кольору)

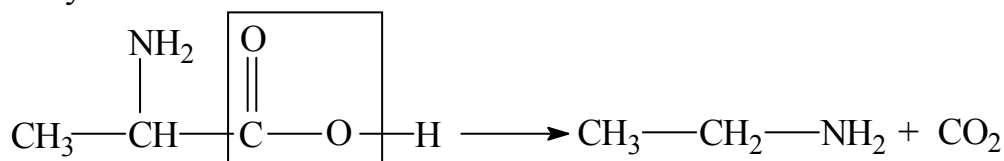
В цих солях атом Купруму з'єднується семіполярними зв'язками з атомами Нітрогену.

2. Утворення естерів. Естери амінокислот отримують діючи на амінокислоти спиртом в присутності гідроген хлориду:



етиловий ефір
амінооцтової кислоти

3. Декарбоксілювання амінокислот. У природі, в рослинних і тваринних організмах поширений ферментативний процес декарбоксілювання амінокислот. При цьому виділяється CO_2 і утворюється амін, що містить на один атом Карбону менше:



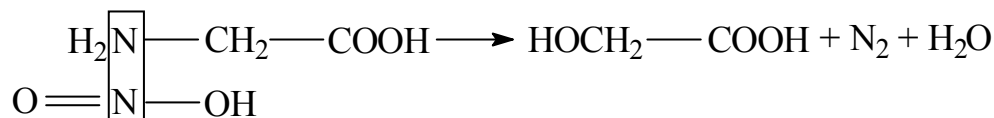
амінопропіонова кислота

аміноетан

Реакції аміногрупи амінокислот

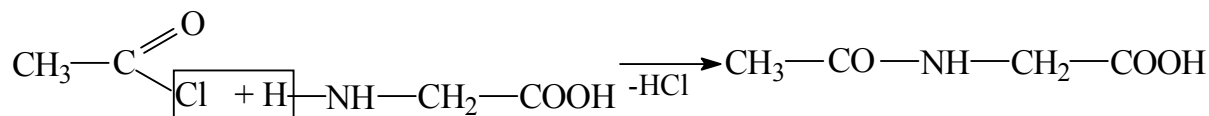
1. Утворення солей з кислотами. З мінеральними кислотами амінокислоти дають солі, як і аміни.

2. Дія нітритної кислоти (утворення оксикислот). При дії нітритної кислоти утворюється оксикислота та виділяються азот і вода:



Цією реакцією користуються для кількісного газометричного визначення аміногруп в амінокислотах, а також у білках і продуктах їх розкладу (*метод Ван-Слейка*).

3. Отримання ацильних похідних. Як ацилюючі агенти застосовують галогенангідриди і ангідриди кислот:

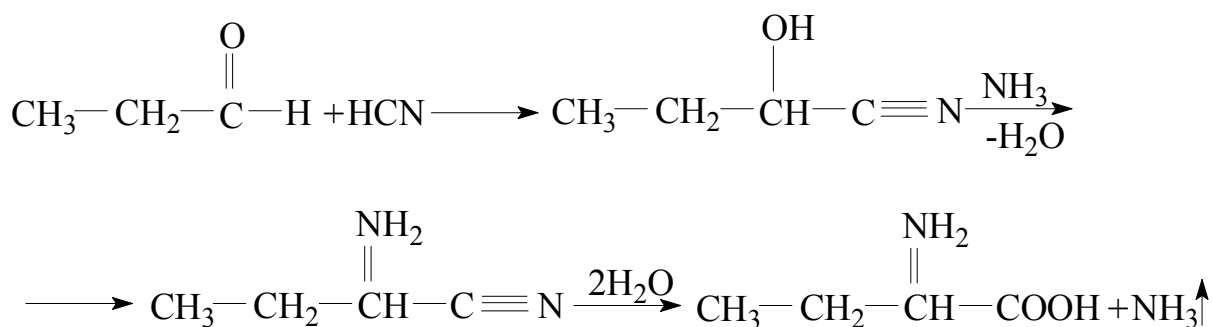


N-ацетиламінооцтова кислота

Приклади вирішення завдань

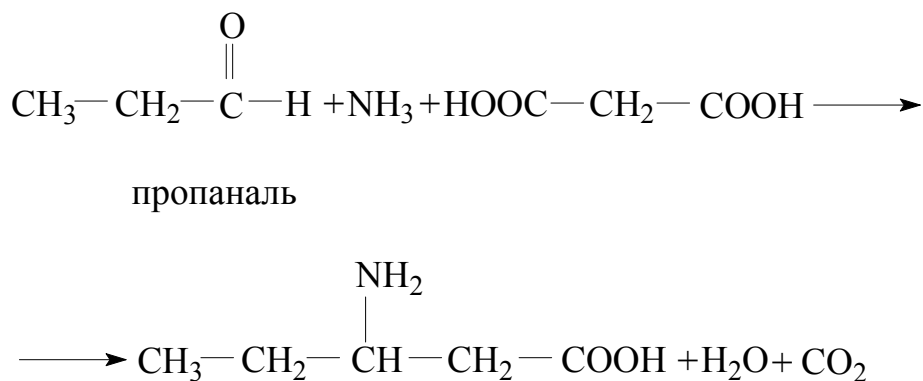
Приклад 1. Отримайте ціангідрильним методом α -аміномасляну кислоту.

Вирішення:



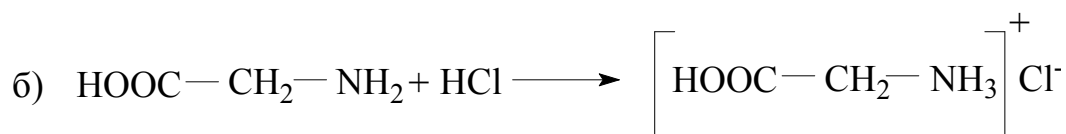
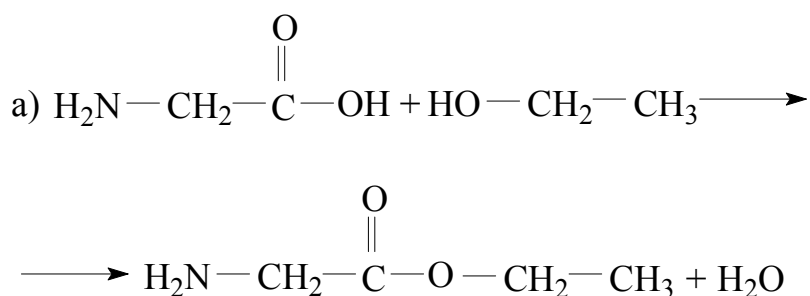
Приклад 2. Утворіть методом Родіонова β -аміновалеріанову кислоту.

Вирішення:



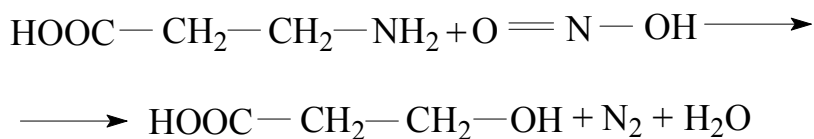
Приклад 3. Подіяти на гліцин речовинами: а) етанолом; б) хлоридною кислотою.

Вирішення:



Приклад 4. Провести реакцію взаємодії β-аланіну з нітритною кислотою:

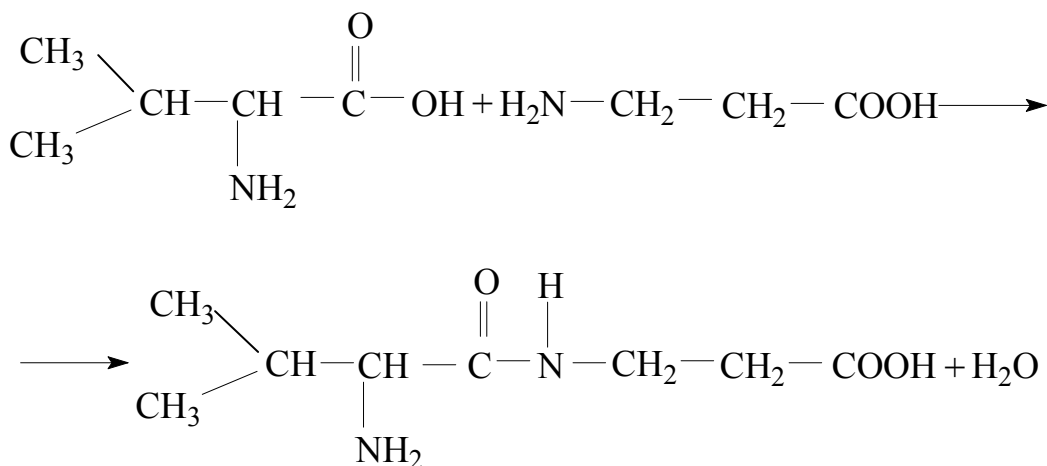
Вирішення:



β-оксипропіонова кислота

Приклад 5. Утворіть дипептид виходячи із валіну та β-аланіну.

Вирішення:

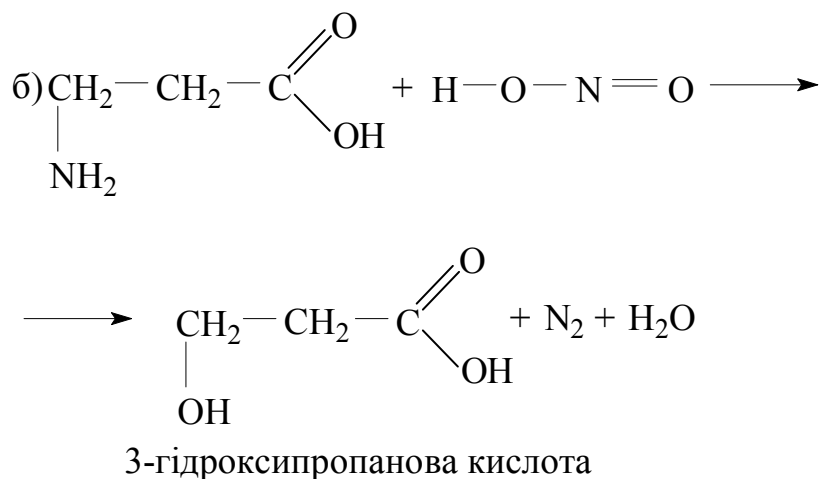
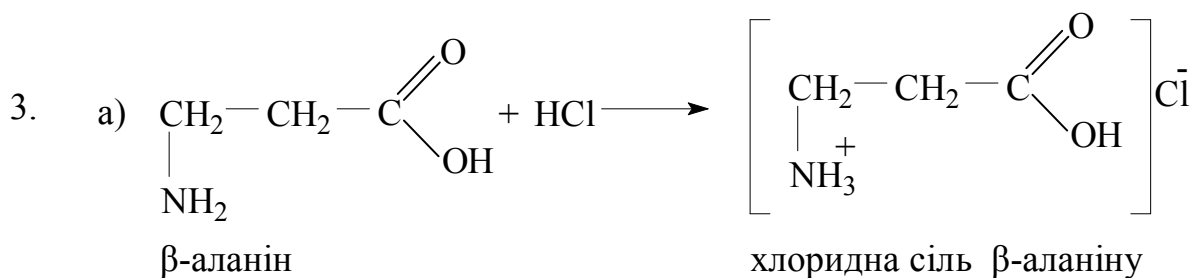
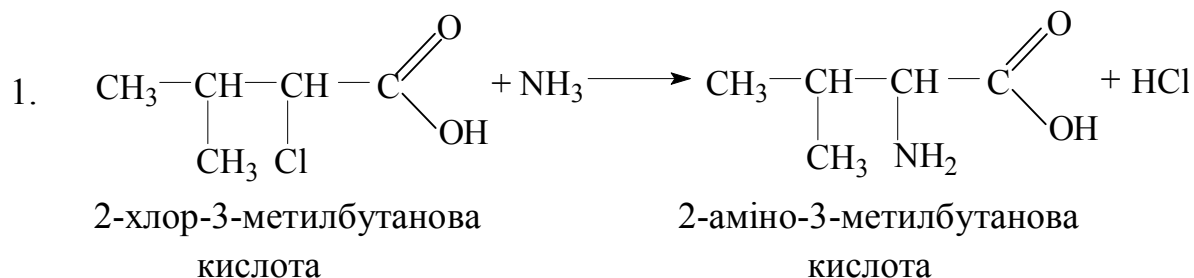


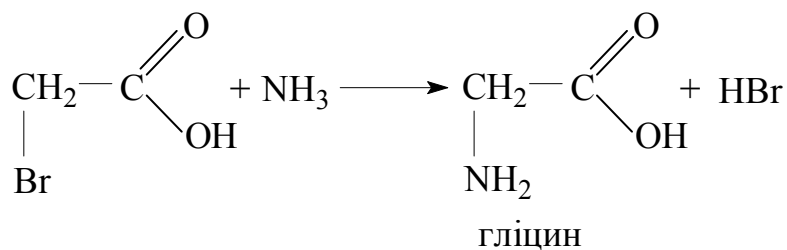
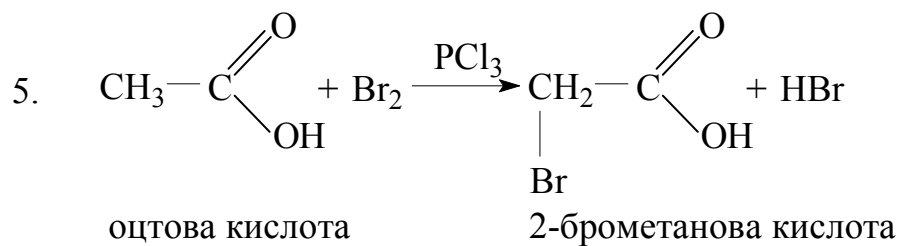
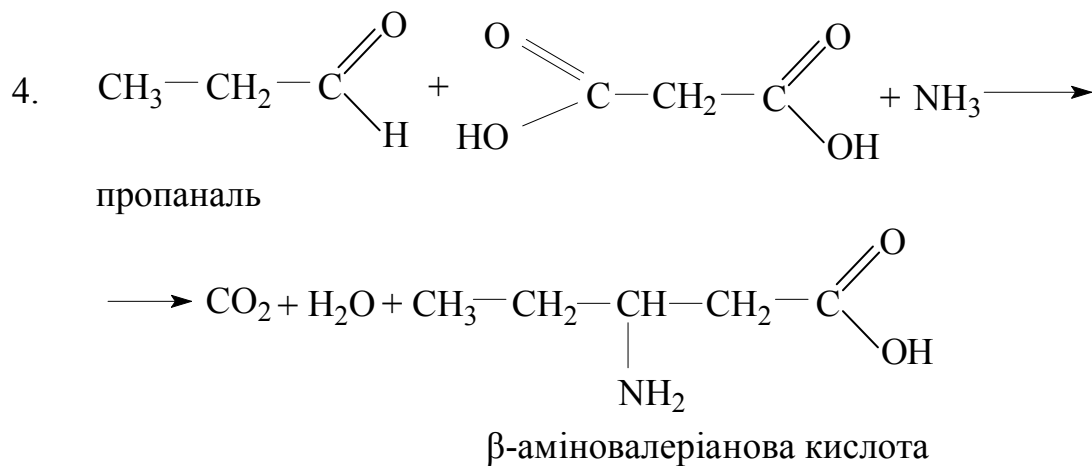
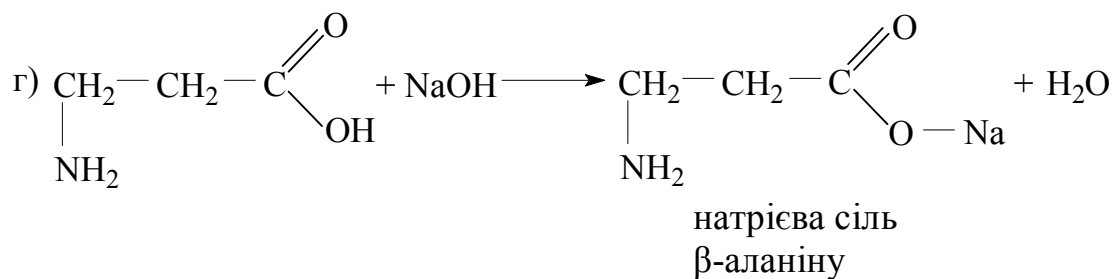
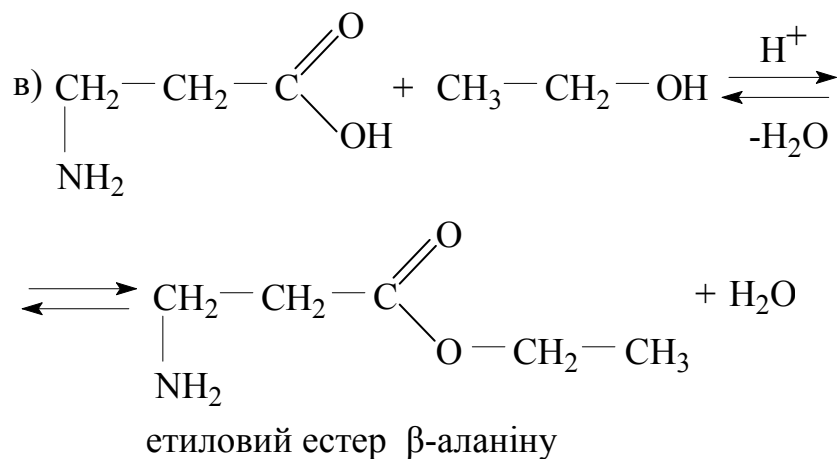
Практичні завдання

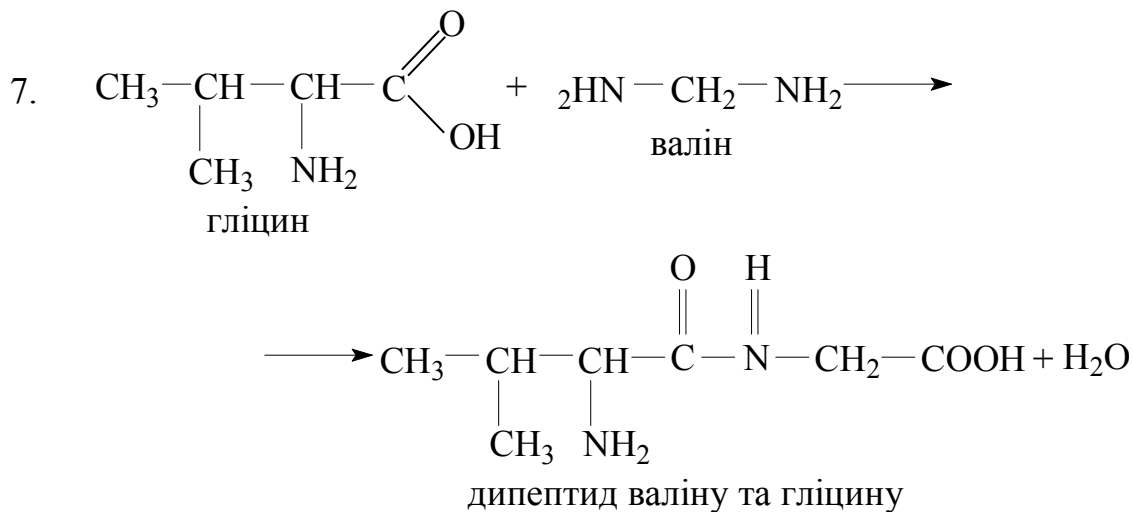
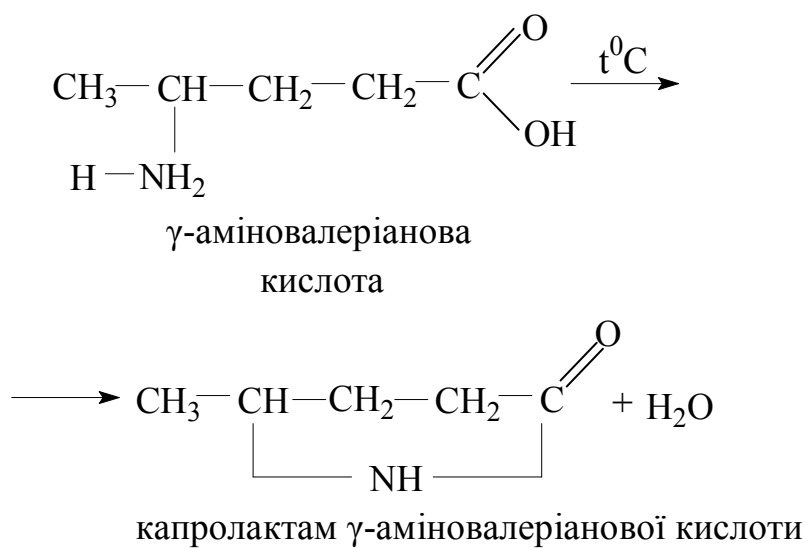
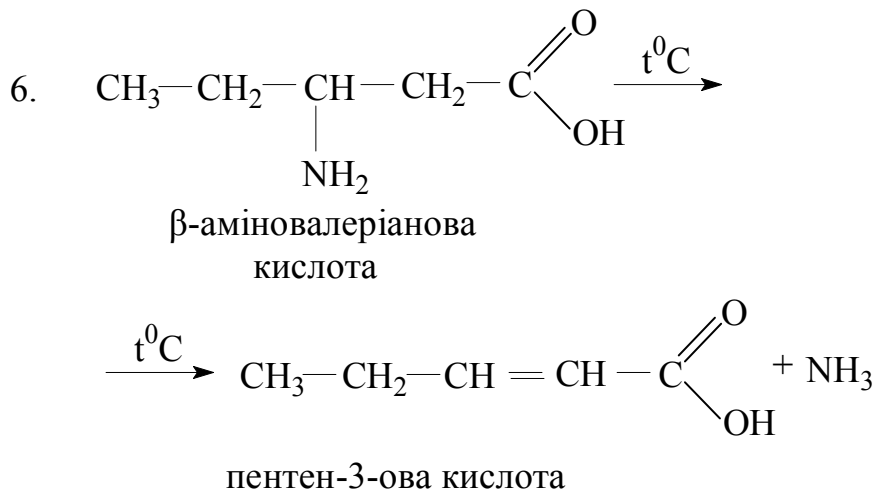
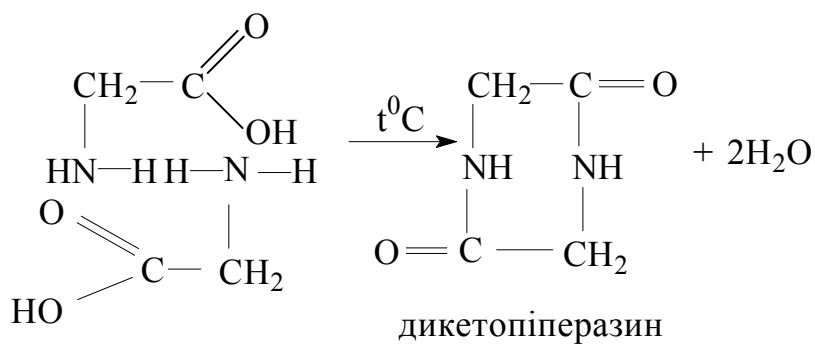
1. Подіяти амоніаком на 2-хлор-3-метилбутанову кислоту.
2. Методом Родіонова отримайте β-аміномасляну кислоту.
3. На β-аланін подіяти речовинами: а) хлоридною кислотою; б) нітритною кислотою; в) етанолом; г) лугом.
4. Отримайте методом Родіонова β-аміновалеріанову кислоту.
5. З оцтової кислоти отримайте гліцин і піддайте його нагріванню.
6. Піддайте нагріванню β- та γ-аміновалеріанову кислоти. Назвіть отримані сполуки.
7. Напишіть структурні формули дипептидів, отриманих із гліцину та валіну.
8. Напишіть структурні формули дипептидів, отриманих із β-аланіну та лейцину.

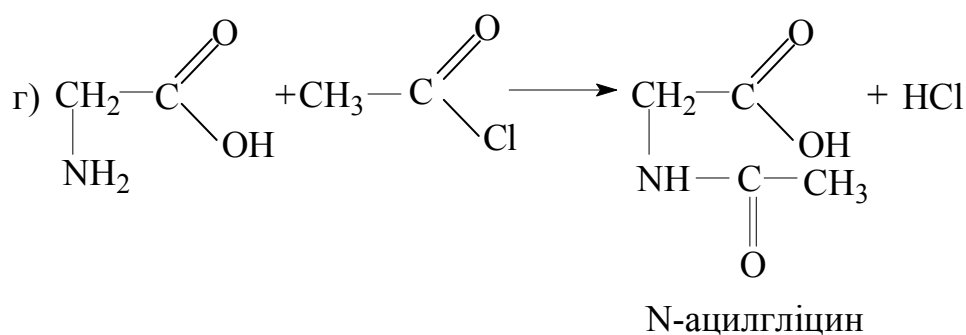
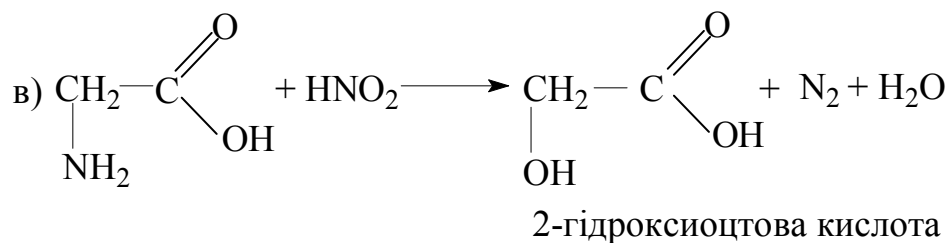
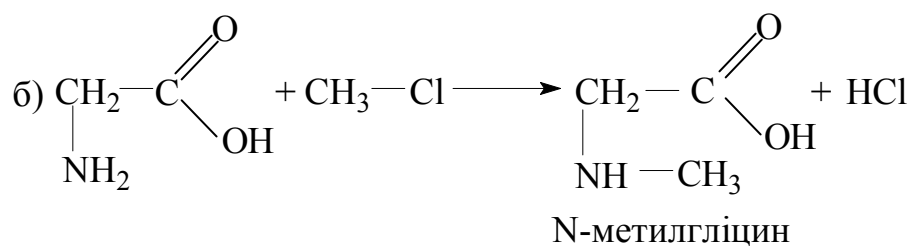
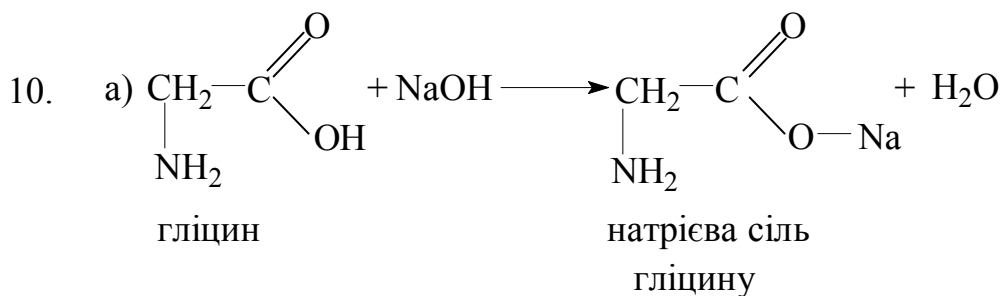
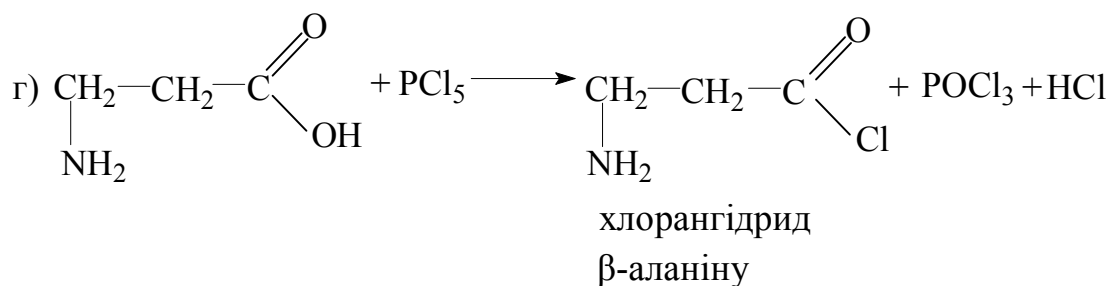
9. Для β-аланіну провести реакції взаємодії з речовинами: а) CH₃OH; б) HCl; в) HNO₂; г) PCl₅. Скласти відповідні рівняння реакцій.
10. На гліцин подіяти речовинами: а) NaOH; б) CH₃Cl; в) HNO₂; г) CH₃-COCl. Скласти відповідні рівняння реакцій.

Відповіді на практичні завдання









РОЗДІЛ 20. ВУГЛЕВОДИ. МОНОСАХАРИДИ

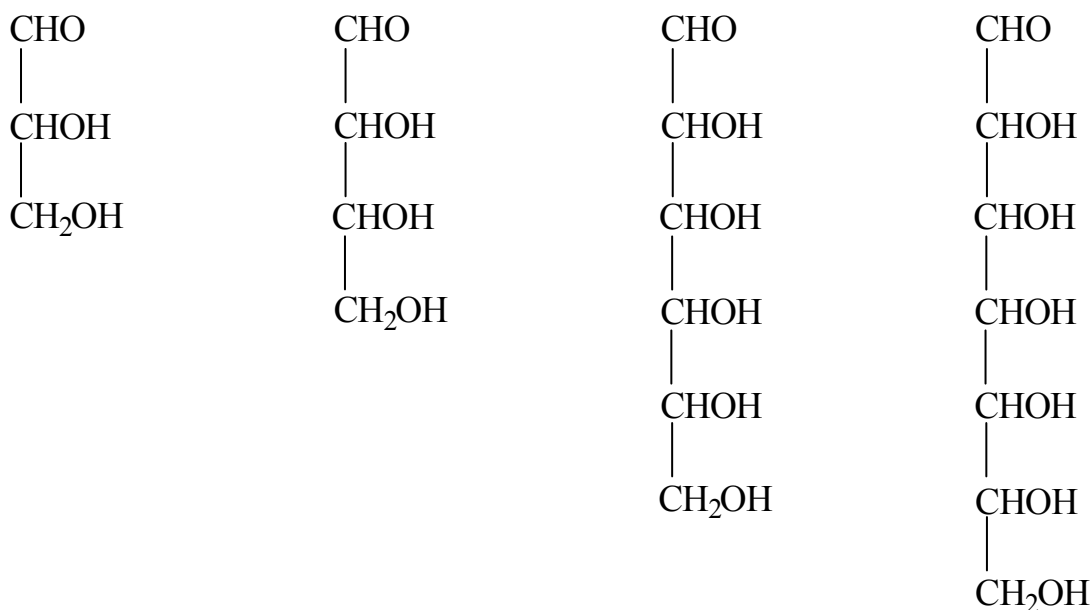
Теоретичні основи

Номенклатура і стереохімія моносахаридів

Окремі моносахариди звичайно мають тривіальні назви з суфіксом – *-оза*, наприклад, глюкоза, маноза, фруктоза, рибоза. Відповідно до пропозиції IUPAC, назву моносахаридів часто скорочують до перших трьох літер їх тривіальної назви, наприклад, маноза позначається як *Man*, фруктоза – *Fru*, рибоза – *Rib*. Виняток робиться для глюкози, яку у міжнародній літературі позначають *Glc*.

Моносахариди, які мають альдегідну групу, позначають префіксом *альдо-*, а сполуки з кетогрупою мають префікс *кето-*. За цією системою гліцеринний альдегід (2,3-діоксипропаналь) носить назву альдотріози, а 1,3-діоксіацетон (1,3-діоксипропанон-2) називається кетотріозою. Глюкоза, як представник альдегідоцукрів із шістьма атомами Оксигену належить до групи альдогексоз.

Альдози формально зв'язані з D-гліцеринним альдегідом, що має один асиметричний атом Карбону:

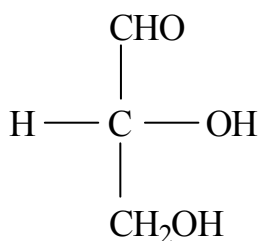


Кетози мають на один асиметричний атом Карбону менше, ніж альдози з тією ж кількістю атомів Карбону. В відповідності з цим для моносахаридів загальної формули $C_6H_{12}O_6$ існує $2^4 = 16$ стереомерних альдогексоз (8 діастереомерних пар енантіомерів) і $2^3 = 8$ стереомерних кетогексоз (4 діастереомерних пари енантіомерів). Всі ці сполуки відомі і виділені в чистому вигляді.

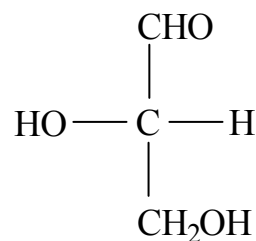
Для позначення конфігурації стереоізомерних моносахаридів використовують D-L-систему. Ця система виходить із фішерівських проєкцій моносаха-

ридів, причому ключовою сполукою є гліцеринний альдегід (2,3-діоксипропаналь).

Якщо у моносахаридів конфігурація асиметричного атома Карбону, найбільш віддаленого від карбонільної групи, співпадає з конфігурацією такого ж атома в D(+)-гліцеринному альдегіді, тоді моносахарид належить до D-ряду. Якщо, навпаки, цей атом має конфігурацію таку ж, як в L(-)-гліцеринному альдегіді, тоді моносахарид належить до L-ряду.



D-гліцеринний альдегід

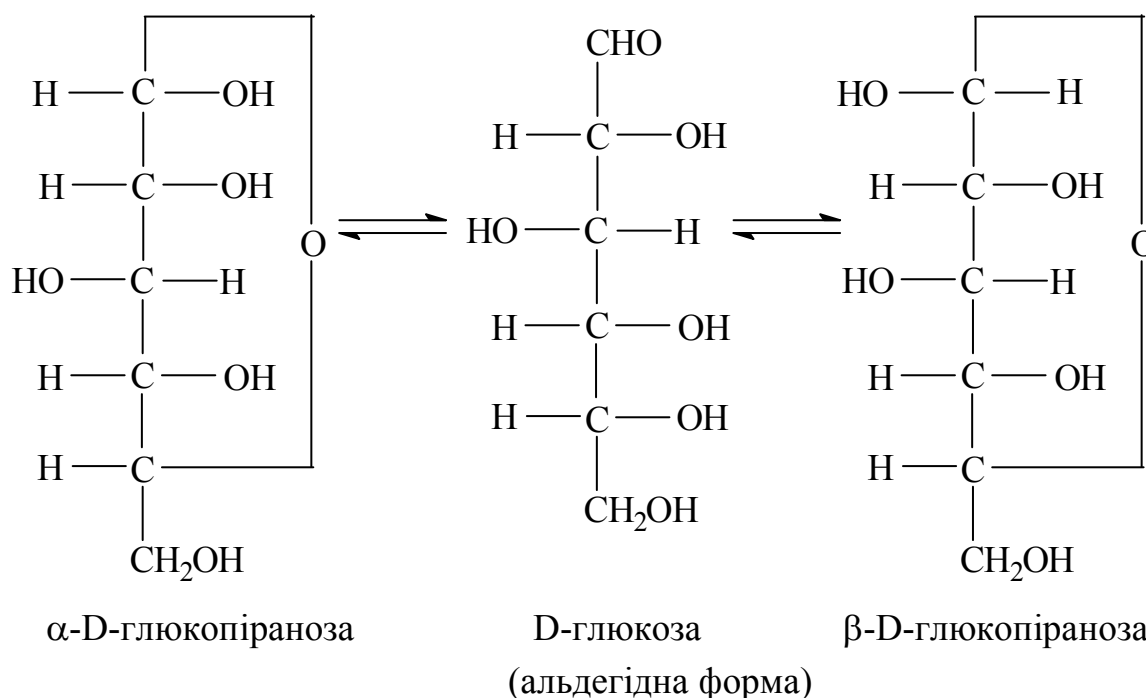


L-гліцеринний альдегід

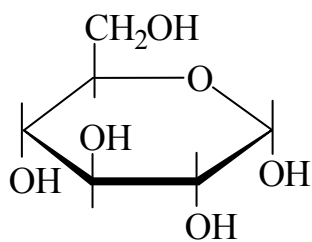
Фішерівські проєкції з альдегідними або кетонними групами, які називаються відкритими або оксоструктурами, добре застосовувати для опису конфігурації моносахаридів. Проте деякі властивості цих сполук не можуть бути пояснені за допомогою таких формул. До них належить, наприклад, **мутаротація**. Якщо перекристалізований із води зразок D(+)-глюкози розчинити у воді, то питома обертаність одержаного розчину спочатку буде $(\alpha)_D^{20} = +111^\circ$. У водному розчині D(+)-глюкози, перекристалізованої із піридину, безпосередньо після розщеплення питома обертаність стане іншим $(\alpha)_D^{20} = +19,2^\circ$. Обертаність двох свіжоприготовлених розчинів поступово змінюється, доки в обох випадках не досягне величини $(\alpha)_D^{20} = +52,5^\circ$. Моносахариди не дають також і деяких реакцій, типових для карбонільних сполук. Так, вони не утворюють бісульфітних похідних при дії натрій бісульфіту. Альдози на відміну від альдегідів не дають червоного забарвлення з фуксинсульфітною кислотою. Ці особливості можна пояснити, якщо прийняти до уваги, що в моносахаридах немає вільної карбонільної групи, а внаслідок **оксо-цикло-таутомерії** (кільчато-ланцюгової таутомерії) вони існують у формі циклічних напівацеталів. В залежності від розміру оксидного кільця (тетрагідропіранове або тетрагідрофуранове) розрізняють **піранози** й **фуранози**. Для назви таких циклічних напівацетальних форм суфікс оксоформи моносахарида *-оза* заміняють на закінчення *-опіраноза* або ж *-офураноза*.

У альдогексоз утворення циклічних напівацеталів протікає переважно за участю альдегідної групи і гідроксогрупи біля п'ятого атома Карбону і тому вони існують у формі піраноз.

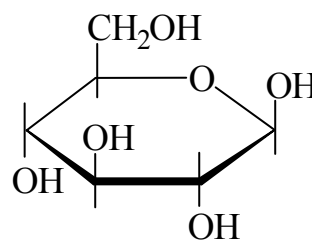
Внутрішньомолекулярне замикання циклу в циклічну напівацетальну структуру, пов'язане з виникненням нового хірального центра, аномерного атома Карбону. Із однієї енантімерної оксоформи внаслідок цього можуть утворитися, зважаючи на обставини, дві хіральної діастереомерні циклічні напівацетальні форми, які називаються *аномерами*. Ці стереоізомери позначають як α - і β -форми. Гідроксогрупу при аномерному атомі Карбону на відміну від інших спиртових груп називають глікозидною гідроксильною групою. У фішерівських проекціях в D-ряді глікозидний гідроксил α -форми розміщують праворуч, а в β -формі – ліворуч. Для цукрів L-ряду використовують зворотне правило. Діастереомерні циклічні напівацеталі можуть через проміжне утворення оксо-форми перетворюватися одна в одну:



Порівняно із проекційними формулами краще уявлення про конфігурацію напівацетальних циклічних форм моносахаридів можна дати за допомогою перспективних циклічних формул за Хеуорсом (1929 р.):



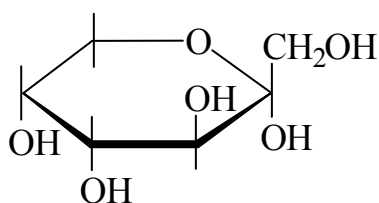
α -D-глюкопіраноза



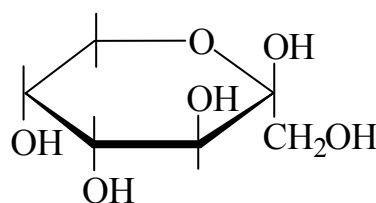
β -D-глюкопіраноза

З наведених формул витікає, що гідроксогрупи при атомах С-1 і С-2 α -D-глюкопіранози знаходяться в цис-положенні, а в β -D-глюкопіранозі ті ж гідроксильні групи розміщені у транс-положеннях. Циклічні формули за Хеуорсом знаходять широке застосування, хоча вони й не досить точно передають просторову будову молекул.

Кетогексози, так само як і альдогексози, у більшості випадків існують у піранозній формі, причому внутрішньомолекулярне замикання циклу протікає за участю кетогрупи і гідроксильної групи при шостому атомі Карбону.



α -D-фруктопіраноза

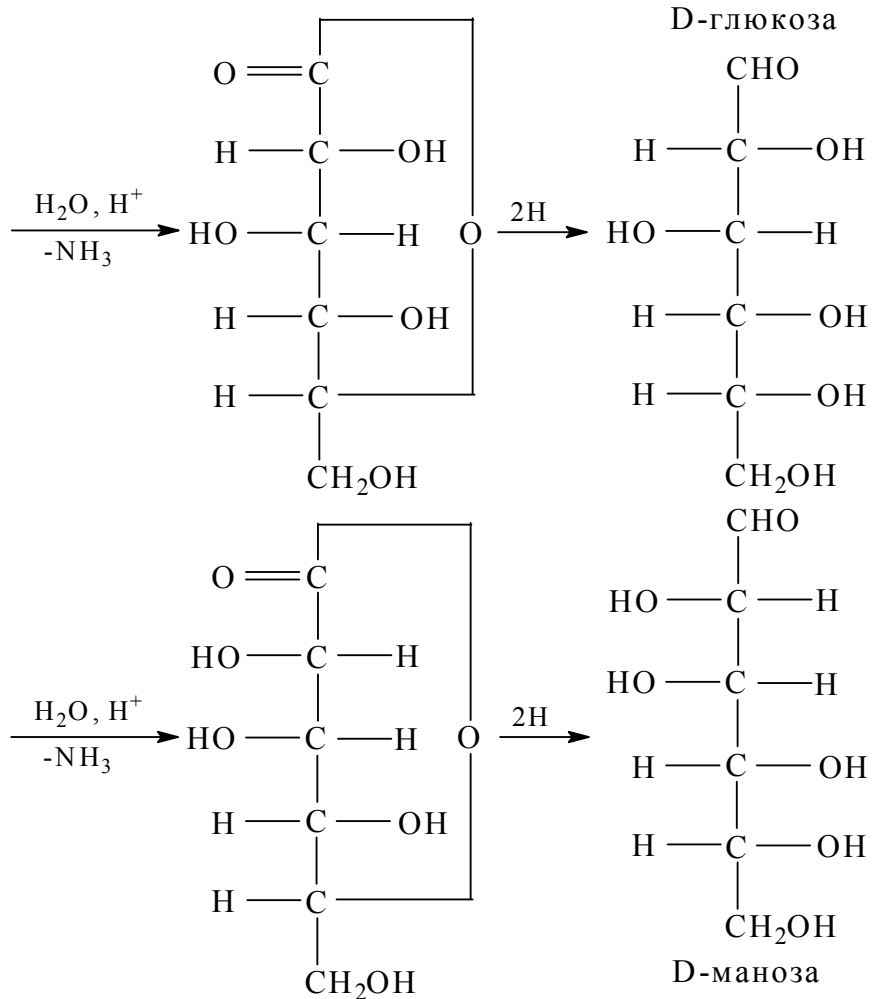
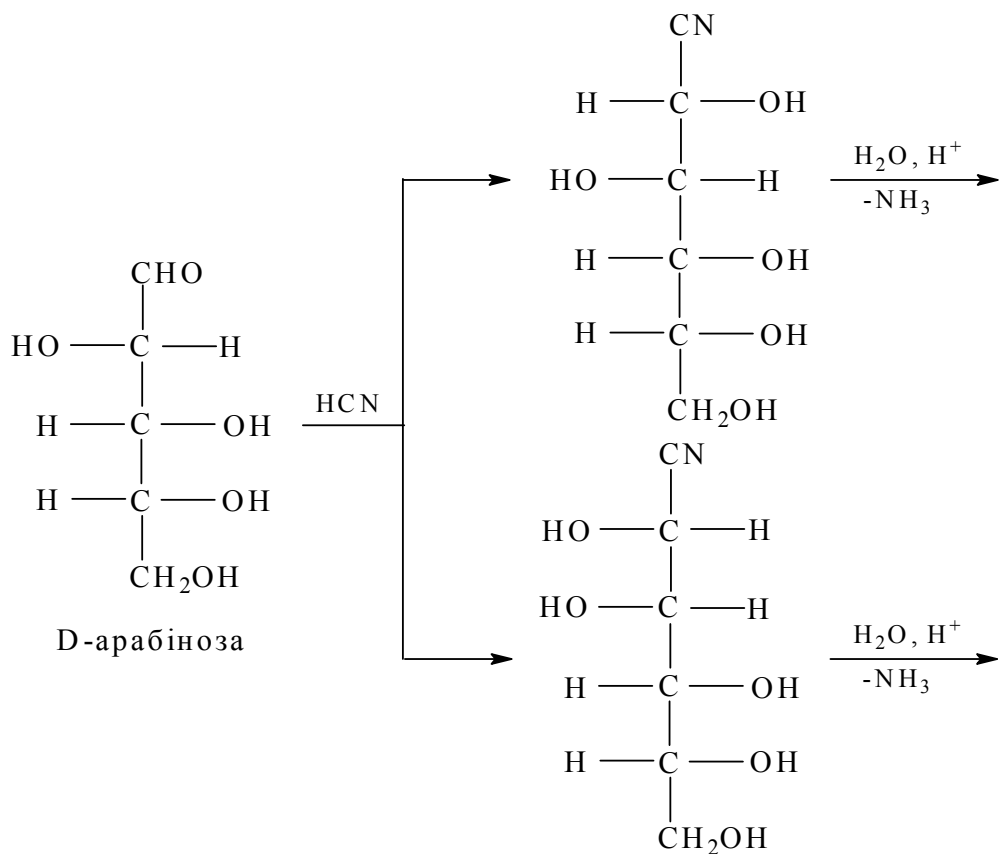


β -D-фруктопіраноза

У випадку альдопентоз кільчасто-ланцюгова таутомерія призводить до замикання кільця за участю альдегідної і гідроксильної груп при п'ятому атомі Карбону і часто призводить до утворення фураноз.

Способи утворення моносахаридів

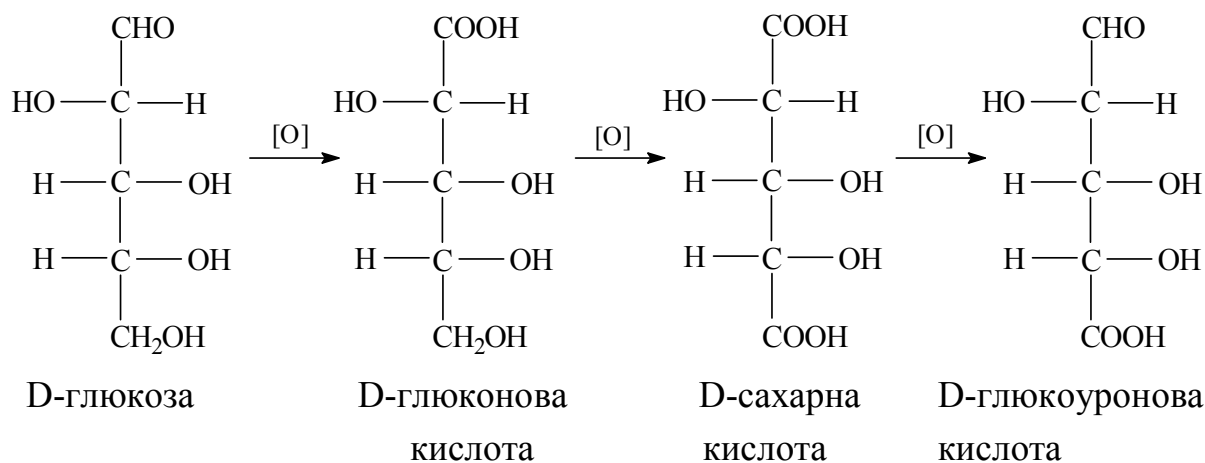
Метод побудови структури моносахаридів (ступінчасте поступове нарощування ланцюга на один атом Карбону на кожній стадії) був запропонований Кіліані та Е. Фішером. В результаті приєднання ціанідної кислоти до альдози спочатку утворюється ціангідрин, із якого кислотним гідролізом одержують лактон, що відповідає альдоновій кислоті. Наступне відновлення амальгамою натрію у слабкокислому середовищі приводить до утворення суміші двох діастереомерних альдоз, які відрізняються за конфігурацією атома С-2 (так звані епімерні моносахариди). Їх можна розділити дробною кристалізацією. На подальшій схемі зображено синтез D-глюкози і D-манози із D-арабінози:



Подібна послідовність реакцій може багатократно повторюватись; цим методом були отримані моносахариди, які містять до 10 атомів Карбону.

Хімічні властивості

1. Окиснення. Подібно до усіх α -оксикарбонільних сполук моносахариди мають відновлюючі властивості. Як альдегідна, так і кінцева первинна спиртова група альдоз можуть бути окиснені до карбоксильних груп. При використанні слабких окисників типу бромної води або розбавленої нітратної кислоти окисненню підлягає лише альдегідна група. При цьому утворюються альдонові кислоти, які у кислому середовищі, відщеплюють воду, одразу ж перетворюючись на лактони. Більш сильні окисники, такі як концентрована нітратна кислота, окиснюють, крім того, і первинну спиртову групу, при цьому утворюються сахарні кислоти. Якщо альдегідна група захищена, як, наприклад, у глікозидах (див. нижче), то стає можливим селективне окиснення первинної спиртової групи. В результаті утворюються уронові кислоти, які мають значення в процесі детоксикації у теплокровних тварин, наприклад, фенол виводиться із організму у вигляді складного ефіру глюкуронової кислоти.

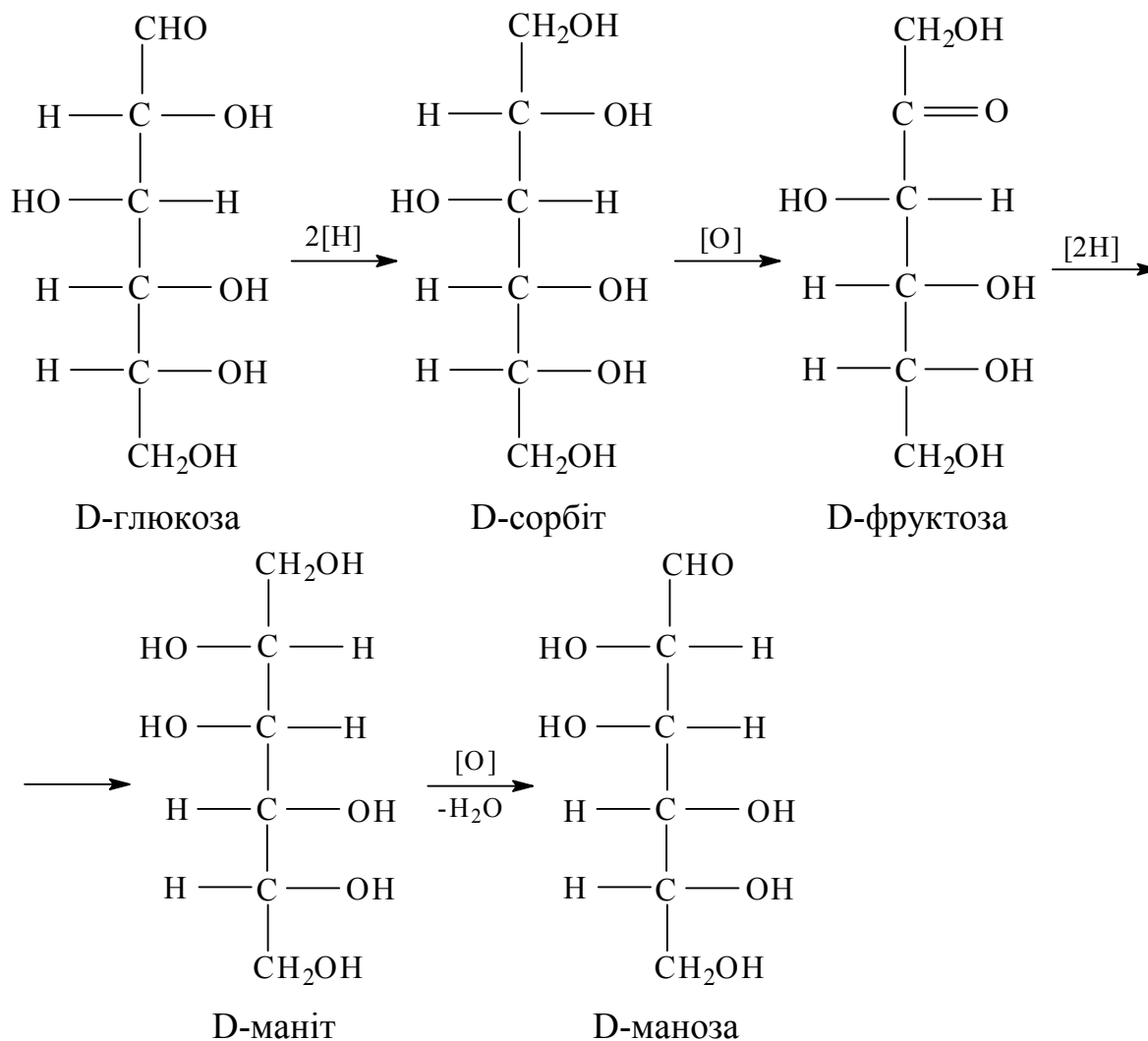


Легка окиснюваність моносахаридів лежить в основі реакцій, які використовуються для їх якісного знаходження. Так, альдози і кетози можуть окиснюватися реактивами Нілендера, Толленса і Фелінга. Ці реакції раніше використовувались також для знаходження патологічної кількості глюкози у сечі.

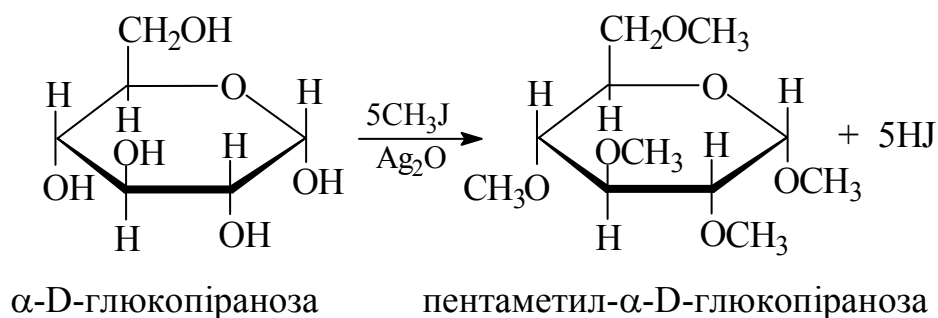
2. Відновлення. При відновленні карбонільної групи моносахариду амальгамою натрію в розбавленій сульфатній кислоті, натрій борогідридом або

воднем в присутності каталізаторів утворюються багатоатомні спирти, які іноді називають сахарними спиртами. Назви цим сполукам дають за назвами моносахаридів, причому суфікс *-оза* замінюється на суфікс *-ит*.

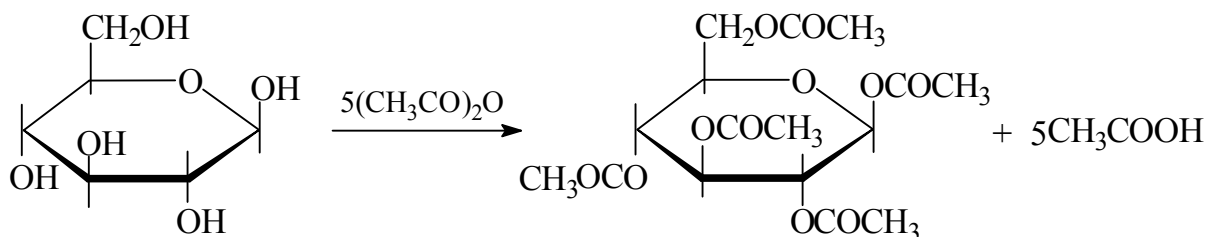
Із D-глюкози при цьому утворюється D-сорбіт, із D-манози – D-маніт, а із D-фруктози – суміш D-маніту і D-сорбіту:



3. Алкілювання й ацилювання. Змінам можуть піддаватись також і спиртові угруповання моносахаридів. Атоми Гідрогену в гідроксильних групах моноз можна замінити на вуглеводневі радикали, наприклад, на метильні групи, дією метилуючих агентів:



При дії на моносахариди або сахарати ангідридів кислот або інших ацилюючих агентів утворюються складні ефіри циклічних форм моноз, наприклад:

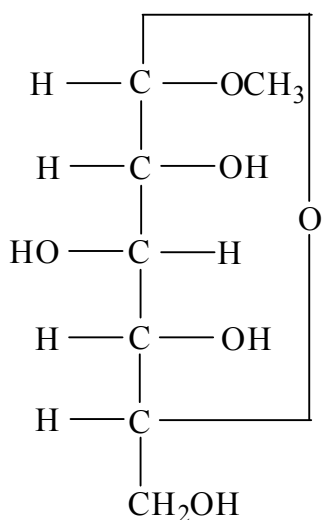


β -D-глюкопіраноза

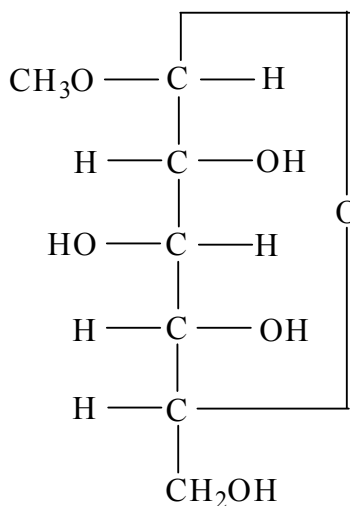
пентаацетил- β -D-глюкопіраноза

5. Утворення глікозидів (Жерар, 1952 р.). При взаємодії моносахаридів зі спиртами і фенолами, так званими агліконами, реагують глікозидні гідроксильні групи. При цьому з відщепленням води утворюються ацеталі або кеталі, які називають глікозидами. Сполуки такого типу позначають суфіксом *-озид* в їх назвах.

При дії, наприклад, метанолу і хлоридної кислоти на D-глюкозу переважно утворюються метил- α -D-глюкопіранозид і метил- β -D-глюкопіранозид; як побічні продукти утворюються також невеликі кількості метил- α -D-глюкофуранозиду і метил- β -D-глюкофуранозиду:



метил- α -D-глюкопіранозид



метил- β -D-глюкопіранозид

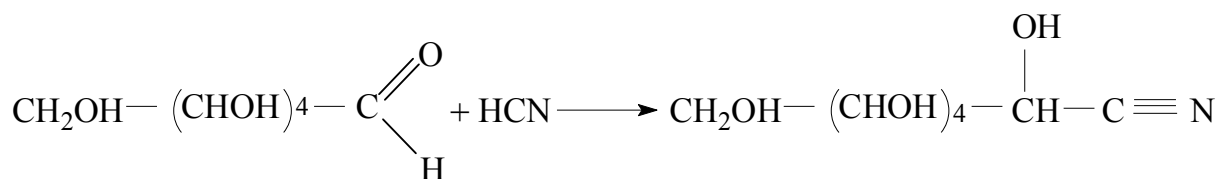
Полісахариди – складні вуглеводи, молекули яких мають більше 10 моносахаридних залишків, сполучених між собою O-глікозидними зв'язками і які утворюють лінійні або розгалужені ланцюги. Їх розділяють на гомо- (грец. *homos* – рівний) і гетеро- (грец. *heteros* – різний) полісахариди. Гомополісахариди представлено пентозанами $(C_5H_8O_4)_n$ і гексозанами $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Останні включають такі життєво важливі поліглікозиди, як крохмаль, клітковину, глікоген, інулін, хітин, пектинові речовини тощо. До складу молекул гетерополісахаридів, крім вуглеводної частини, входять неуглеводні компоненти (залишки спиртів, органічних і мінеральних кислот, амінів тощо). Вони поділяються на глікозаміноглікани і глікополісахариди. Розрізняють кислі (хондроїтинсульфатна кислота, гіалуронова кислота, гепарин, дерматан, кератан) і нейтральні (молекули, побудовані з залишків нейрамінової і сіалових кислот) глікозаміноглікани. Глікополісахариди об'єднують пектинові речовини, агар-агар, геміцелюлозу, гуміарабік, декстрини, полісахаридні комплекси мікроорганізмів і деякі інші вуглеводи.

Приклади вирішення завдань

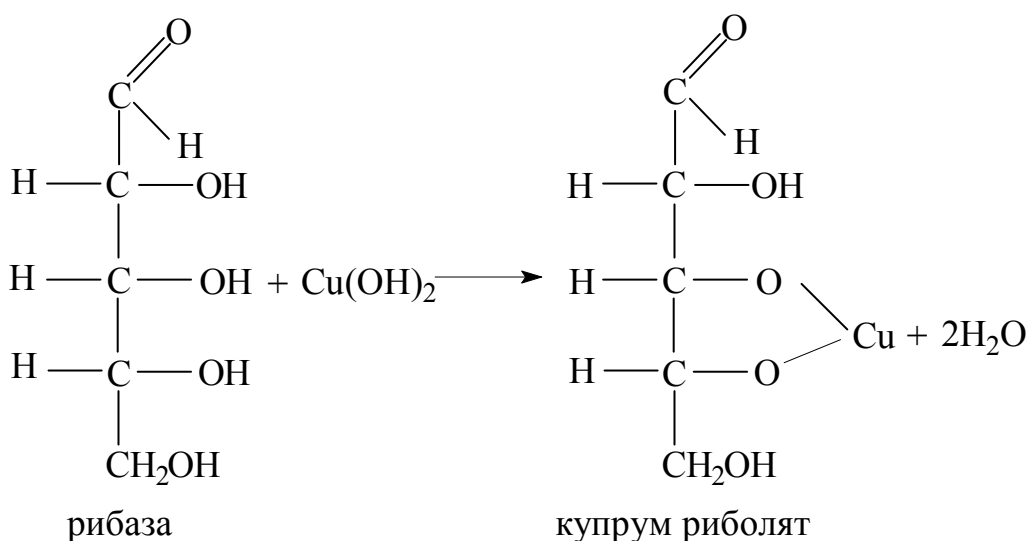
Приклад 1. Проведіть реакцію приєднання ціанідної кислоти до глюкози.

Вирішення:



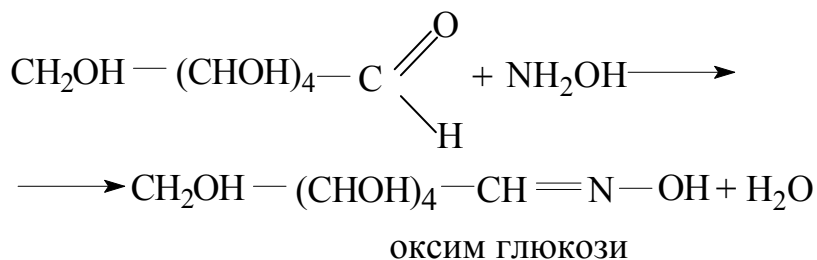
Приклад 2. Напишіть рівняння реакції рибози за участю спиртових гідроксильних груп.

Вирішення:



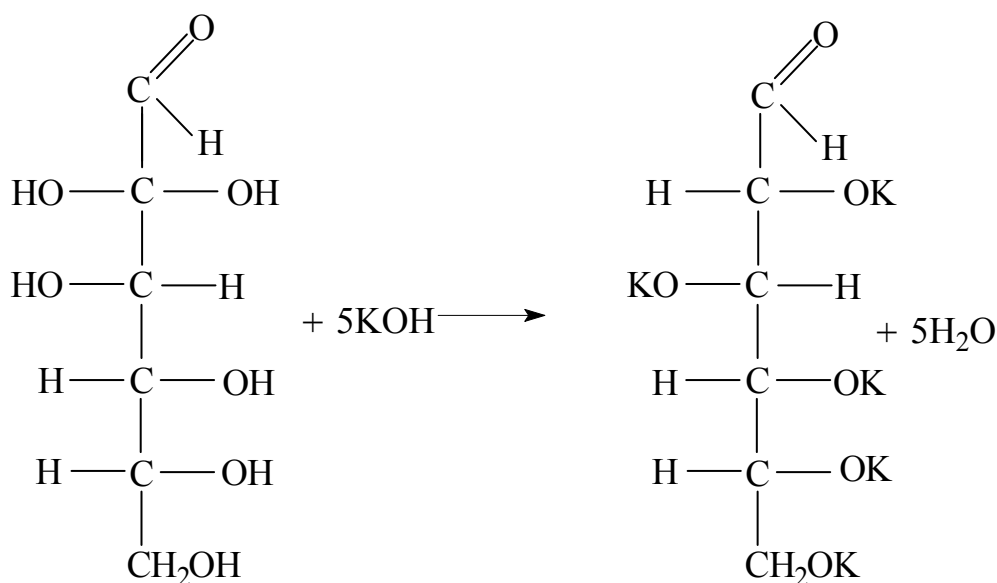
Приклад 3. Отримайте із глюкози відповідний оксим. Складіть відповідне рівняння.

Вирішення:



Приклад 4. Утворіть із глюкози сахарат калію.

Вирішення:



глюкоза

сахарат калію (білий осад)

Приклад 5. Які види бродіння моносахаридів вам відомі? Напишіть відповідні рівняння реакцій.

Вирішення:

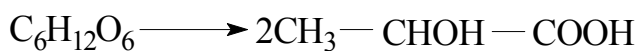
1. Спиртове бродіння. Відбувається при дії дріжджів:



глюкоза

етанол

2. Молочнокисле (лактатне) бродіння, як правило, викликають бактерії *Bacillus Delbriickii*:



молочна (лактатна) кислота

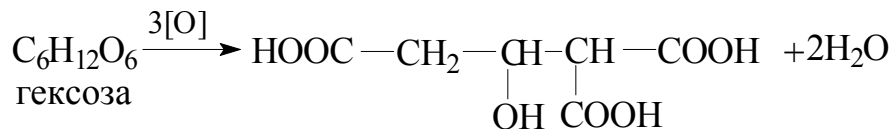
3. Маслянокисле бродіння. Викликають маслянокислі бактерії *Clostridium pasteuriamin*, *Clostridium bityricum*:



гексоза

масляна кислота

4. Лимоннокисле (цитратне) бродіння. Викликають плісеневі грибки *Citromyces grabber*, *Aspergillus niger*:



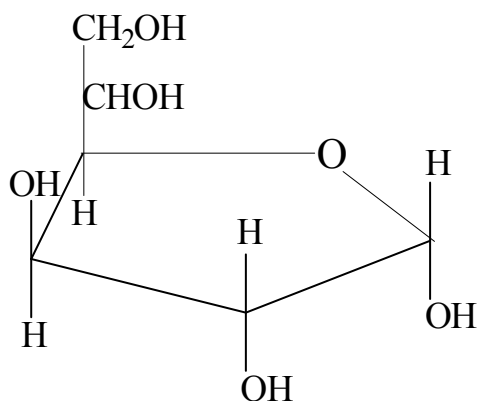
Лимонна (цитратна) кислота

Приктичні завдання

1. Скласти перспективну формулу Хеуорса α -D-глюкофуранози.
2. Скласти перспективну формулу Хеуорса β -D-галактопіранози.
3. Скласти перспективну формулу Хеуорса β -L-фруктопіранози.
4. Скласти перспективну формулу Хеуорса α -L-фруктофуранози.
5. Скласти перспективну формулу Хеуорса β -L-галактофуранози.
6. Скласти перспективну формулу Хеуорса α -L-манофуранози.

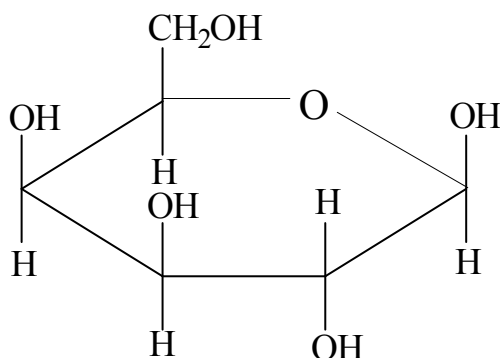
Відповіді на приктичні завдання

1.



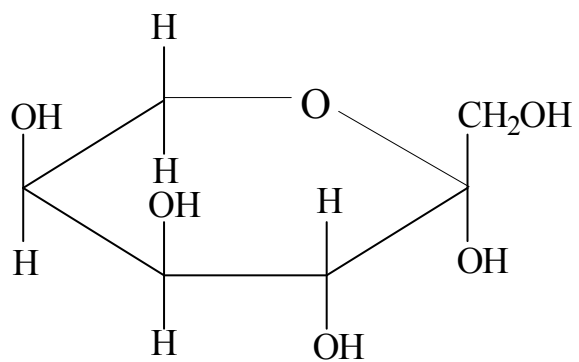
α -D-глюкофураноза

2.



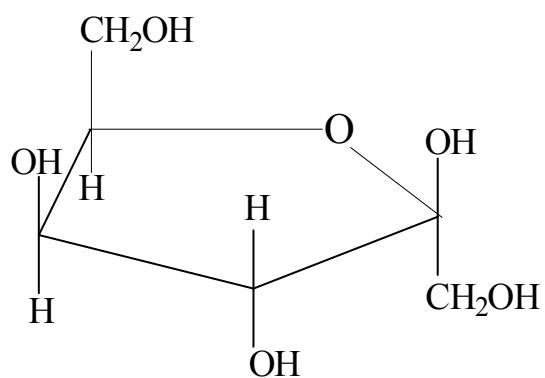
β -D-галактопіраноза

3.



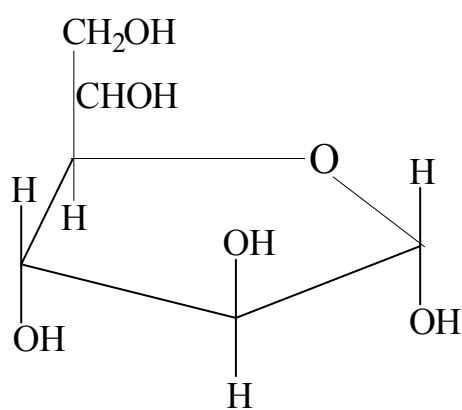
β -L-фруктопіраноза

4.



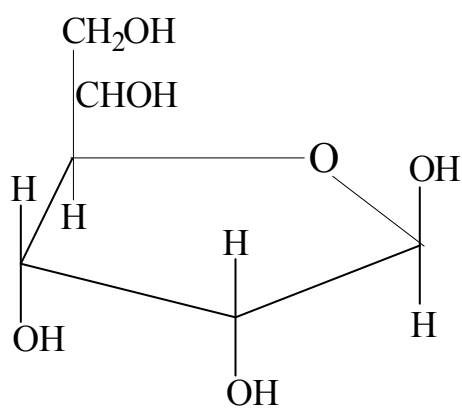
α -L-фруктофураноза

5.



β -L-галактофураноза

6.



α -L-манофураноза

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Кононський О.І. Органічна хімія. Київ: “Сільгоспосвіта”, 1994. – 528 с.
2. Органічна хімія / Л.Д. Бобрівник, В.М. Руденко, Г.О. Лезенко. – К.: ВТФ “Перун”, 2002. – 544 с.
3. Буря О.І., Чигвінцева О.П. Органічна хімія. – Дніпропетровськ: “Федорченко А.А. ”, 2010. – 527 с.
4. Ерохин Ю.М., Фролов В.И. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие для средних спец. учебных заведений. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: “Высшая школа ”, 1998 – 304 с.
5. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – М.: “Высш. школа”, 1969. – 671 с.
6. Вопросы и задачи по органической химии / Т.К. Веселовская, И.В. Мачинская, Н.М. Пржиялговская // Учеб. пособие для вузов. – М.: “Высшая школа”, 1977 – 230 с.
7. Данильченко В.Є., Фрадіна Н.В. Хімія. 10-11 класи: навч. посібник. – Х.: “Країна мрій”, 2008. – 220 с.
8. Вопросы и задачи по органической химии / Под ред. Н.Н.Суворова. М.: “Высшая школа”, 1977. – 547 с.
9. Стародубцев Д.С. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1991. – 368 с.
10. Грандберг И.И. Органическая химия: М.: “Высшая школа”, 1980. – 479 с.
11. Ярошенко О.Г., Новицька В.І. Завдання і вправи з хімії. – Київ: “Станіца”, 2003. – 230 с.
12. Хомченко Г.П., Хомченко І.Г. Збірник задач з хімії для вступників до вищих навчальних закладів; Пер.з рос. – К.: “А.С.К.”, 2004. – 320 с.
13. Збірник задач і вправ з хімії / Я.Л. Гольдфарб, Ю.В. Ходаков, Ю.Б. Додонов // Навч. посібник для учнів 8-11 класів середньої школи. К.: “Радянська школа”, 1989. – 176 с.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
РОЗДІЛ 1. НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ. АЛКАНИ	4
Теоретичні основи	4
Номенклатура	4
Способи утворення	6
Хімічні властивості	8
Приклади вирішення завдань	9
Практичні завдання	11
Відповіді на практичні завдання	14
РОЗДІЛ 2. НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ З ПОДВІЙНИМ ЗВ'ЯЗКОМ. АЛКЕНИ	21
Теоретичні основи	21
Номенклатура	21
Способи утворення	22
Ізомерія	22
Будова подвійного зв'язку	23
Хімічні властивості	24
Приклади вирішення завдань	25
Практичні завдання	27
Відповіді на практичні завдання	29
РОЗДІЛ 3. АЛКАДІЄНИ.	35
Теоретичні основи	35
Номенклатура та ізомерія.	35
Отримання дієнових вуглеводнів.	36
Хімічні властивості.	37
Приклади вирішення завдань	39
Практичні завдання	39
Відповіді на практичні завдання	40
РОЗДІЛ 4. АЛКІНИ.	43
Теоретичні основи	43

Номенклатура	43
Способи утворення	44
Хімічні властивості	45
Приклади вирішення завдань	47
Практичні завдання	49
Відповіді на практичні завдання	50
РОЗДІЛ 5. АРЕНИ	55
Теоретичні основи	55
Будова молекули бензолу	55
Поняття “ароматичності”.	56
Ізомерія. Номенклатура	57
Способи утворення	58
Хімічні властивості	59
Правила орієнтації у бензольному ядрі.	61
Приклади вирішення завдань	63
Практичні завдання	65
Відповіді на практичні завдання.	67
РОЗДІЛ 6. ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІ	71
Теоретичні основи	71
Ізомерія.	71
Номенклатура	71
Способи утворення	72
Хімічні властивості.	74
Приклади вирішення завдань	74
Практичні завдання	76
Відповіді на практичні завдання	78
РОЗДІЛ 7. НАСИЧЕНІ ОДНОАТОМНІ СПИРТИ	82
Теоретичні основи.	82
Номенклатура.	82
Способи утворення.	83

Хімічні властивості	84
Приклади вирішення завдань	86
Практичні завдання.	88
Відповіді на практичні завдання.	89
РОЗДІЛ 8. ДВО- ТА ТРИАТОМНІ СПИРТИ	93
Теоретичні основи	93
Номенклатура та ізомерія	93
Способи отримання	94
Хімічні властивості.	95
Приклади вирішення завдань	98
Практичні завдання	99
Відповіді на практичні завдання	99
РОЗДІЛ 9. ФЕНОЛИ.	101
Теоретичні основи.	101
Класифікація та номенклатура	101
Способи утворення.	101
Хімічні властивості.	102
Приклади вирішення завдань	104
Практичні завдання	106
Відповіді на практичні завдання	107
РОЗДІЛ 10. АЛЬДЕГІДИ ТА КЕТОНИ	113
Теоретичні основи	113
Номенклатура	113
Способи утворення	114
Хімічні властивості.	116
Приклади вирішення завдань	118
Практичні завдання	121
Відповіді на практичні завдання.	122
РОЗДІЛ 11. ОДНООСНОВНІ НАСИЧЕНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ	128
Теоретичні основи	128
Номенклатура	128

Способи утворення	128
Хімічні властивості	130
Приклади вирішення завдань	132
Практичні завдання	133
Відповіді на практичні завдання.	134
РОЗДІЛ 12. НЕНАСИЧЕНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ	140
Теоретичні основи	140
Способи утворення	142
Хімічні властивості	143
Приклади вирішення завдань	145
Практичні завдання	146
Відповіді на практичні завдання	147
РОЗДІЛ 13. ЛІПІДИ.	148
Теоретичні основи	148
Хімічні властивості	150
Приклади вирішення завдань	152
Практичні завдання	153
Відповіді на практичні завдання.	154
РОЗДІЛ 14. НАСИЧЕНІ ДВООСНОВНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ	157
Теоретичні основи	157
Номенклатура та ізомерія.	157
Способи утворення	157
Хімічні властивості	158
Приклади вирішення завдань	161
Практичні завдання	162
Відповіді на практичні завдання.	163
РОЗДІЛ 15. ОКСИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ.	167
Теоретичні основи	167
Ізомерія та номенклатура	167
Способи утворення	167
Хімічні властивості	169

Приклади вирішення завдань	172
Практичні завдання	173
Відповіді на практичні завдання	174
РОЗДІЛ 16. ОКСОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ.	176
Теоретичні основи	176
Класифікація, ізомерія та номенклатура.	176
Способи утворення	177
Хімічні властивості	177
Приклади вирішення завдань	178
Практичні завдання	179
Відповіді на практичні завдання	180
РОЗДІЛ 17. ГАЛОГЕНОЗАМІЩЕНІ КИСЛОТИ	181
Теоретичні основи	181
Номенклатура	181
Способи утворення	181
Хімічні властивості	182
Приклади вирішення завдань	184
Практичні завдання	184
Відповіді на практичні завдання	185
РОЗДІЛ 18. АМІНИ	187
Теоретичні основи	187
Класифікація та ізомерія	187
Номенклатура	188
Способи утворення	188
Хімічні властивості	189
Приклади вирішення завдань	190
Практичні завдання	192
Відповіді на практичні завдання	192
РОЗДІЛ 19. АМІНОКИСЛОТИ	196
Теоретичні основи	196
Класифікація	196

Ізомерія	196
Номенклатура.	197
Способи утворення	198
Хімічні властивості	199
Приклади вирішення завдань	201
Практичні завдання	202
Відповіді на практичні завдання	203
РОЗДІЛ 20. ВУГЛЕВОДИ. МОНОСАХАРИДИ	208
Теоретичні основи.	208
Номенклатура і стереохімія моносахаридів.	208
Способи утворення моносахаридів	211
Хімічні властивості	213
Приклади вирішення завдань	216
Практичні завдання	218
Відповіді на практичні завдання	218
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	220

Навчальне видання

ЧИГВІНЦЕВА Ольга Павлівна

ЗБІРНИК ПРАКТИЧНИХ ЗАВДАНЬ З ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Українською мовою

Редактор С.Г. Пустовчарова
Комп'ютерний набір і верстка О.П. Чигвінцева

Підписано до друку .
Формат 60 × 84/16. Папір офсетний.
Обл. вид. арк. Ум. друк. арк. 13,6 Тираж 100 прим. Зам. №

Видавець “ФОП Середняк Т.К.”
Ідентифікатор видавця у системі ISBN: 7029
Ntk/798-47-22? 063-401-55-03
49000, Дніпропетровськ, а/я 1212,
пр. Гагаріна, 11, оф. 5

Віддруковано на базі поліграфічно-видавничого
центру «Адверта»
49018, м. Дніпропетровськ-18, а/я №1212
тел.066-55-312-55,798-47-22
www.isbn.com.ua
www.adverta.com.ua
www.vk.com/izdatelstvo_adverta
www.facebook.com/adverta.Izdatelstvo

