

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХЕРСОНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Речицький О.Н., Решнова С.Ф.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ В СХЕМАХ

Частина I

Навчальний посібник

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
II-III курсу напряму підготовки 6.040101. Хімія*

**Херсон
2013**

УДК 547; 0(076.5)

ББК 24.2

P46

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
напряму підготовки Хімія*.
(Лист МОН №1/11-8963 від 28 травня 2013 року)*

Укладачі:

Речицький Олександр Наумович доцент, кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної та біологічної хімії Херсонського державного університету

Решнова Світлана Федорівна доцент, кандидат педагогічних наук, доцент кафедри органічної та біологічної хімії Херсонського державного університету

Рецензенти:

Міщенко Г.В. Завідувач кафедри хімії та екології Херсонського національного технічного університету, доктор технічних наук, професор

Земляков О.Є. Професор кафедри органічної та біологічної хімії Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського, доктор хімічних наук, професор

Речицький О.Н., Решнова С.Ф. Органічна хімія в схемах: Навчальний посібник. – Херсон: ХДУ, 2013. – 1150 с.
ISBN

У першій частині навчального посібника представлені у вигляді блок-схем найважливіші теоретичні положення органічної хімії: склад, будова (хімічна, стереохімічна та електронна) і реакційна здатність органічних речовин; механізми органічних реакцій; склад, будова, ізомерія, номенклатура, хімічні властивості, методи одержання та застосування аліфатичних і циклічних вуглеводнів.

У другій частині посібника представлені найважливіші класи органічних сполук: галогенопохідні вуглеводнів; оксигеновмісні похідні вуглеводнів (спирти, феноли, карбонільні сполуки, карбонові кислоти та їх похідні); сульфуровмісні, нітрогеновмісні, елементоорганічні сполуки, а також гетероциклічні сполуки.

Характеристика найважливіших груп органічних речовин (вуглеводи, білки, ліпіди, нуклеїнові кислоти та ін.) представлена у третій частині посібника.

В посібнику використано сучасну українську термінологію та номенклатуру.

Навчальний посібник призначений для підготовки студентів хімічних спеціальностей, а також він може використовуватись студентами біологічних, фармацевтичних, сільськогосподарських напрямів підготовки.

УДК 547; 0(076.5)
ББК 24.2

ISBN

© Речицький О.Н., 2013
© Решнова С.Ф., 2013
© ХДУ, 2013

ЗМІСТ

Вступ	8
<i>1. Загальні поняття органічної хімії</i>	
1.1. Етапи розвитку органічної хімії	13
1.2. Рекомендована література	16
1.3. Склад органічних речовин	18
1.4. Будова органічних речовин	19
1.4.1. Структурна будова органічних речовин	20
1.4.2. Стереохімічна будова органічних речовин	24
1.4.3. Електронна будова органічних речовин	36
1.5. Класифікація органічних речовин	48
1.6. Номенклатура органічних речовин	51
1.7. Властивості органічних речовин	74
1.7.1. Фізичні властивості органічних речовин	75
1.7.2. Хімічні властивості органічних речовин	82
1.8. Класифікація органічних реакцій	91
1.9. Реакційна здатність органічних речовин	98
1.10. Синтез органічних речовин	103
1.11. Методи розділення, виділення, очистки органічних речовин	107
1.12. Аналіз органічних речовин	112
<i>2. Найважливіші класи органічних речовин</i>	
2.1. Вуглеводні	130
2.1.1. Алкани	131
2.1.2. Алкени	150
2.1.3. Алкадієни	174
2.1.4. Алкіни	192
2.1.5. Аліциклічні вуглеводні	211
2.1.6. Арени	229
2.1.6.1. Ароматичність органічних сполук	230

2.1.6.2. Алкілбензени	239
2.1.6.3. Алкенілбензени	257
2.1.6.4. Алкінілбензени	266
2.1.6.5. Багатоядерні арени з неконденсованими ядрами	268
2.1.6.6. Багатоядерні арени з конденсованими ядрами	281
2.2. Галогенопохідні вуглеводнів	295
2.2.1. Моногалогенопохідні вуглеводнів	296
2.2.2. Полігалогенопохідні вуглеводнів	327
2.3. Гідроксипохідні вуглеводнів	334
2.3.1. Спирти	337
2.3.1.1. Алканולי (одноатомні насичені спирти)	341
2.3.1.2. Багатоатомні спирти	362
2.3.2. Феноли та нафтоли	378
2.3.2.1. Одноатомні феноли та нафтоли	384
2.3.2.2. Багатоатомні феноли	400
2.3.3. Похідні спиртів та фенолів	404
2.3.3.1. Алканоляти та феноляти	405
2.3.3.2. Етери	415
2.4. Оксопохідні вуглеводнів (карбонільні сполуки)	438
2.4.1. Монокарбонільні сполуки	440
2.4.2. Дикарбонільні сполуки	471
2.5. Карбонові кислоти	481
2.5.1. Монокарбонові аліфатичні насичені кислоти	492
2.5.2. Похідні карбонових кислот	510
2.5.2.1. Солі карбонових кислот	518
2.5.2.2. Естери	522
2.5.2.3. Галогеноангідриди карбонових кислот	529
2.5.2.4. Ангідриди карбонових кислот	532
2.5.2.5. Амідни	536

2.5.2.6. Нітрили	540
2.5.3. Галогенокарбонові кислоти	544
2.5.4. Гідроксикарбонові кислоти	550
2.5.5. Оксокарбонові кислоти	566
2.5.6. Ненасичені монокарбонові кислоти	582
2.5.7. Ароматичні карбонові кислоти	596
2.5.8. Дикарбонові кислоти	606
2.5.9. Похідні карбонатної кислоти	635
2.6. Нітрогеновмісні органічні сполуки	659
2.6.1. Нітрозосполуки	660
2.6.2. Нітросполуки	664
2.6.3. Аміни	679
2.6.4. Діазосполуки	707
2.6.5. Амінокарбонові кислоти	724
2.7. Сульфуропохідні вуглеводнів	744
2.8. Елементоорганічні сполуки	778
2.8.1. Металоорганічні сполуки	786
2.8.2. Силіційорганічні сполуки	800
2.8.3. Фосфороорганічні сполуки	806
2.9. Гетероциклічні сполуки	814
2.9.1. П'ятичленні гетероциклічні сполуки	823
2.9.2. Шестичленні гетероциклічні сполуки	848
2.9.3. Складні гетероциклічні сполуки	872
3. Найважливіші групи органічних речовин	
3.1. Високомолекулярні сполуки	880
3.2. Вуглеводи	907
3.2.1. Моносахариди	908
3.2.2. Олігосахариди	942
3.2.3. Полісахариди	949

3.3. Ліпіди	958
3.3.1. Жири	960
3.3.2. Воски	971
3.3.3. Складні ліпіди	972
3.4. Терпени	990
3.5. Білки	1004
3.6. Нуклеїнові кислоти	1027
3.7. Вітаміни	1053
3.8. Алкалоїди	1072
3.9. Барвники	1092
3.10. Поверхнево-активні речовини	1103
<i>Іменний показчик</i>	1111
<i>Абетковий показчик</i>	1122

Нашим вчителям

професору

ЯГУПОЛЬСЬКОМУ ЛЬВУ МУСІЙОВИЧУ

хіміку-енциклопедисту

БАЧКІВСЬКОМУ ІВАНУ ПАВЛОВИЧУ

ПРИСВЯЧУЄТЬСЯ

Вступ

Безперервне збільшення обсягу інформації в області органічної хімії висуває нові проблеми в методиці її викладання, які пов'язані з оптимізацією обсягу програмного матеріалу та його систематизацією.

При модульній системі навчання лекції втрачають свою виключно інформаційну функцію. На лекціях викладають лише узагальнені, вузлові питання й алгоритми розв'язування типових задач.

Тому, з метою оптимізації процесу засвоєння інформації, пропонуємо весь лекційний матеріал представити у вигляді блок-схем з широким залученням для описання фактичного матеріалу теоретичних уявлень про зв'язок будови та реакційної здатності органічних сполук.

Найважливіші теоретичні положення органічної хімії: склад, будова (хімічна, стереохімічна, електронна), властивості та реакційна здатність органічних речовин, механізми органічних реакцій викладені у першій частині посібника.

У другій частині посібника представлені найважливіші класи органічних сполук: вуглеводні, галогенопохідні вуглеводнів; оксигеновмісні похідні вуглеводнів (спирти, феноли, карбонільні сполуки, карбонові кислоти та їх похідні); сульфуровмісні, нітрогеновмісні, елементоорганічні сполуки, а також гетероциклічні сполуки.

Характеристика найважливіших груп органічних речовин (вуглеводи, білки, ліпіди, нуклеїнові кислоти та ін.) висвітлена у третій частині посібника.

В основній частині посібника наводиться характеристика певних класів органічних сполук за наступним алгоритмом: 1. Склад (якісний, кількісний); 2. Будова (хімічна, електронна, стереохімічна); 3. Номенклатура (тривіальна, раціональна, IUPAC); 4. Властивості (фізичні та хімічні: кислотно-основні, електрофільно-нуклеофільні, окисно-відновні та ін.); 5. Одержання (промислове та лабораторне); 6. Аналіз (якісний, кількісний, структурний, з використанням фізичних та фізико-хімічних методів); 7. Знаходження в природі; 8. Застосування.

Блок-схеми допомагають студентам узагальнити теоретичний матеріал, являються наочним посібником і сприяють утворенню чітких і точних образів сприйняття і уявлення, полегшують перехід від сприйняття конкретних предметів до сприйняття абстрактних понять про них шляхом виділення і словесного закріплення очевидних, загальних, суттєвих властивостей предметів.

Автори вдячні рецензентам доктору технічних наук, професору Міщенко Г.В. та доктору хімічних наук, професору Землякову О.Є. за поради та зауваження, що були висловлені при підготовці до друку цього посібника. Вдячність групі авторів (на чолі з Толмачовою В.С.) навчально-методичного посібника "Сучасна термінологія та номенклатура органічних сполук". Окрема вдячність старшому лаборанту кафедри органічної та біологічної хімії ХДУ Гросул Н.В. за допомогу в підготовці рукопису.



Загальні поняття органічної хімії

Етапи розвитку

Рекомендована література

Склад органічних речовин

Будова органічних речовин

Класифікація органічних речовин

Номенклатура органічних речовин

Властивості органічних речовин

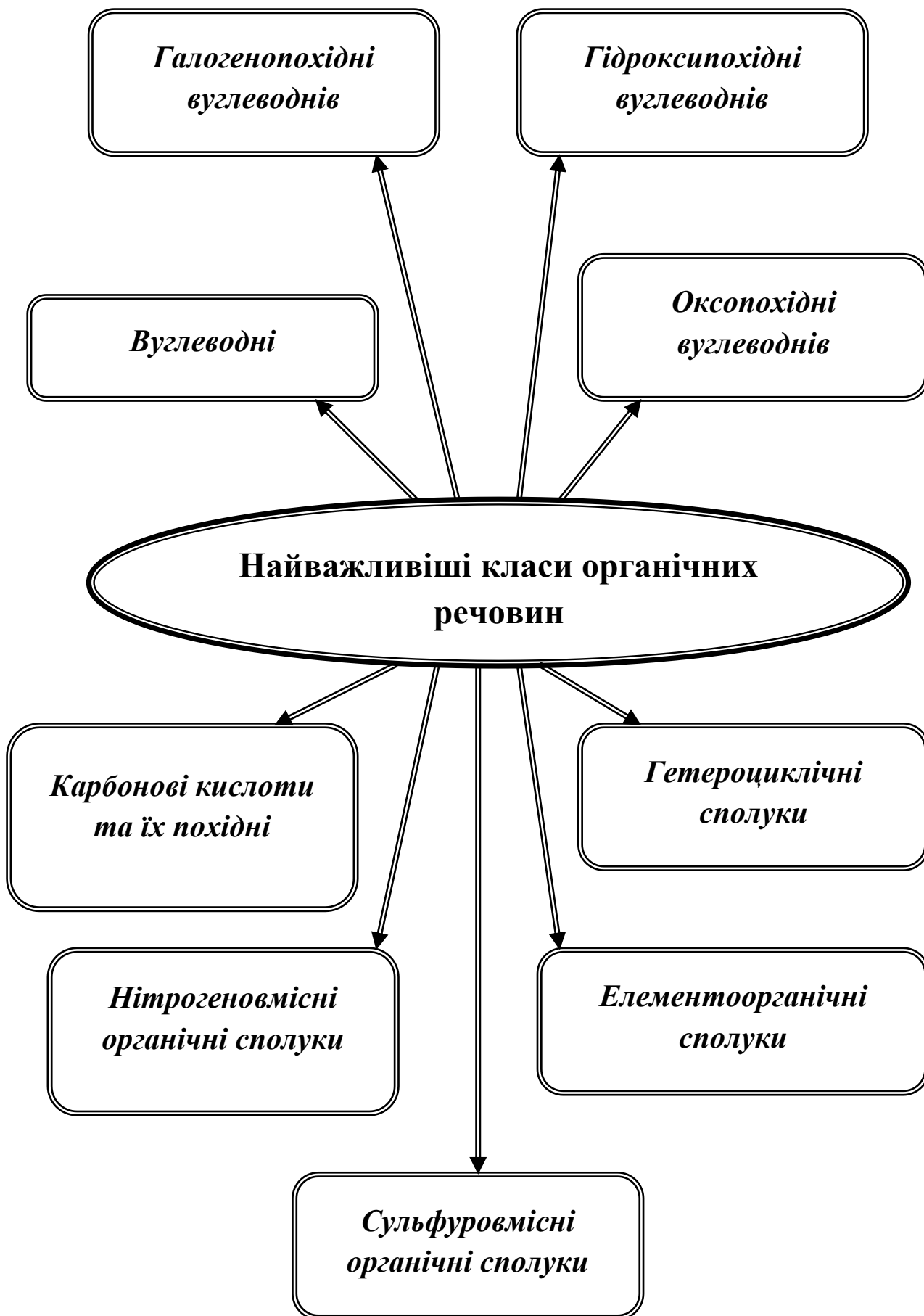
Класифікація органічних реакцій

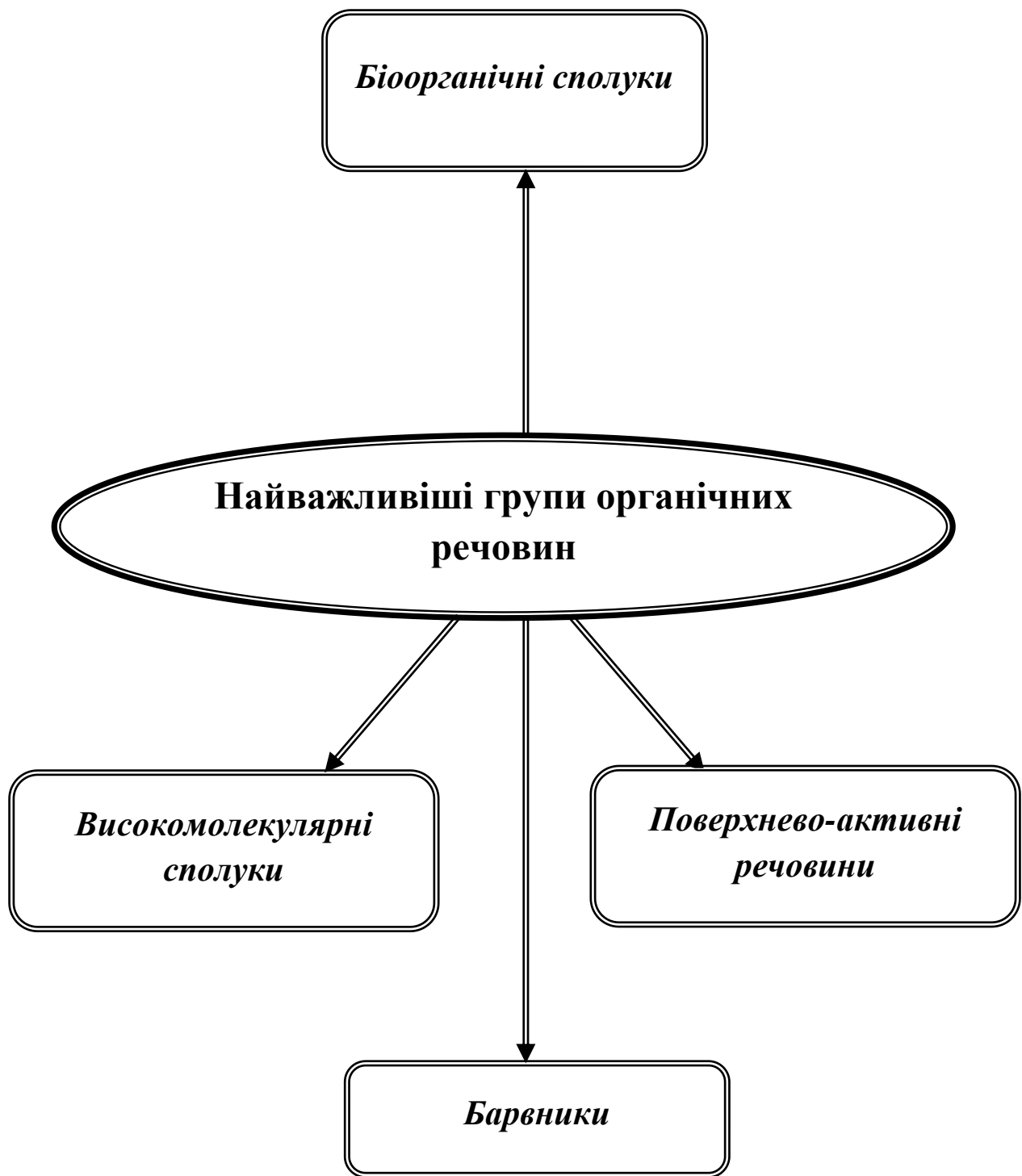
Реакційна здатність органічних речовин

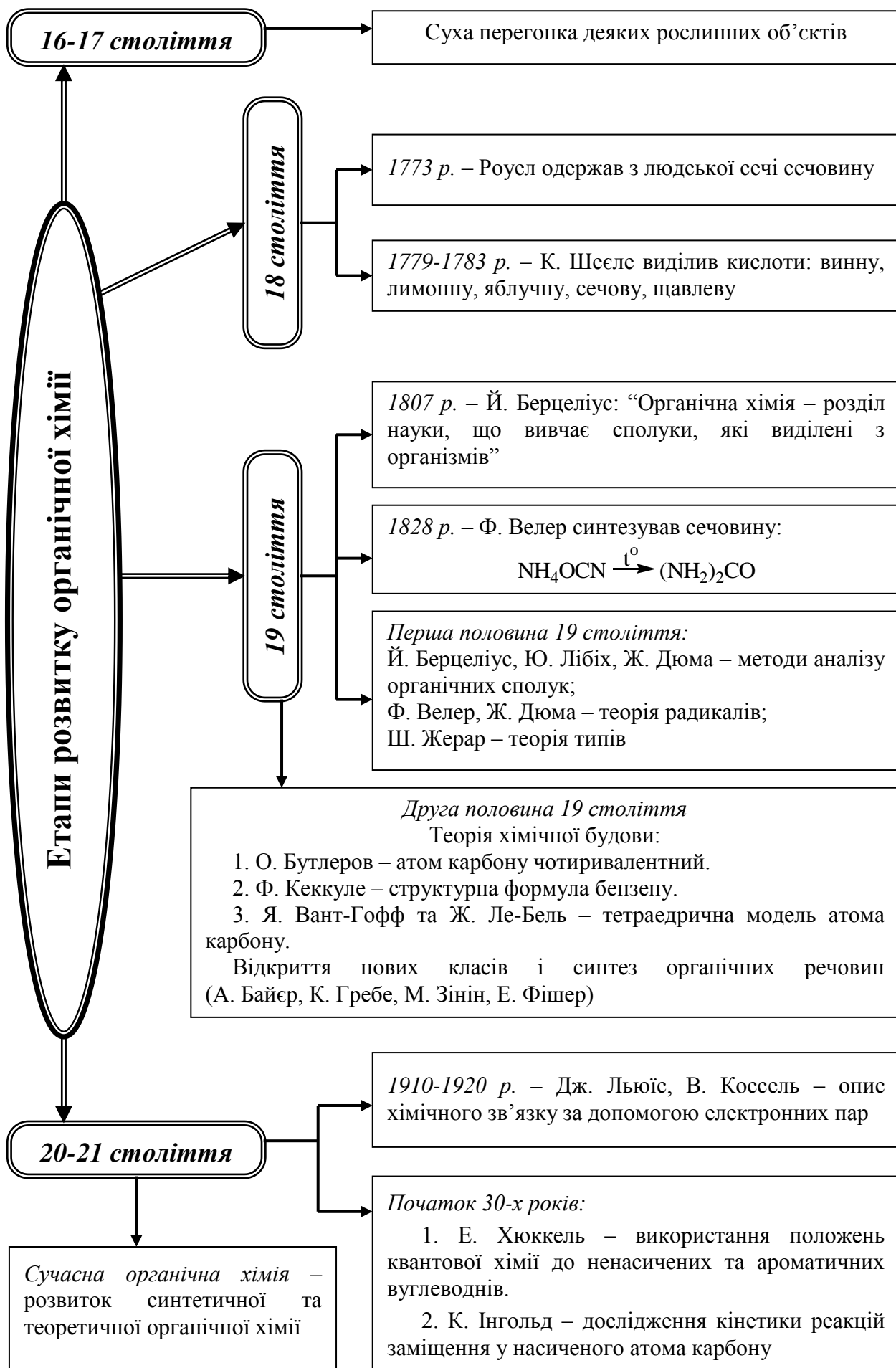
Синтез органічних речовин

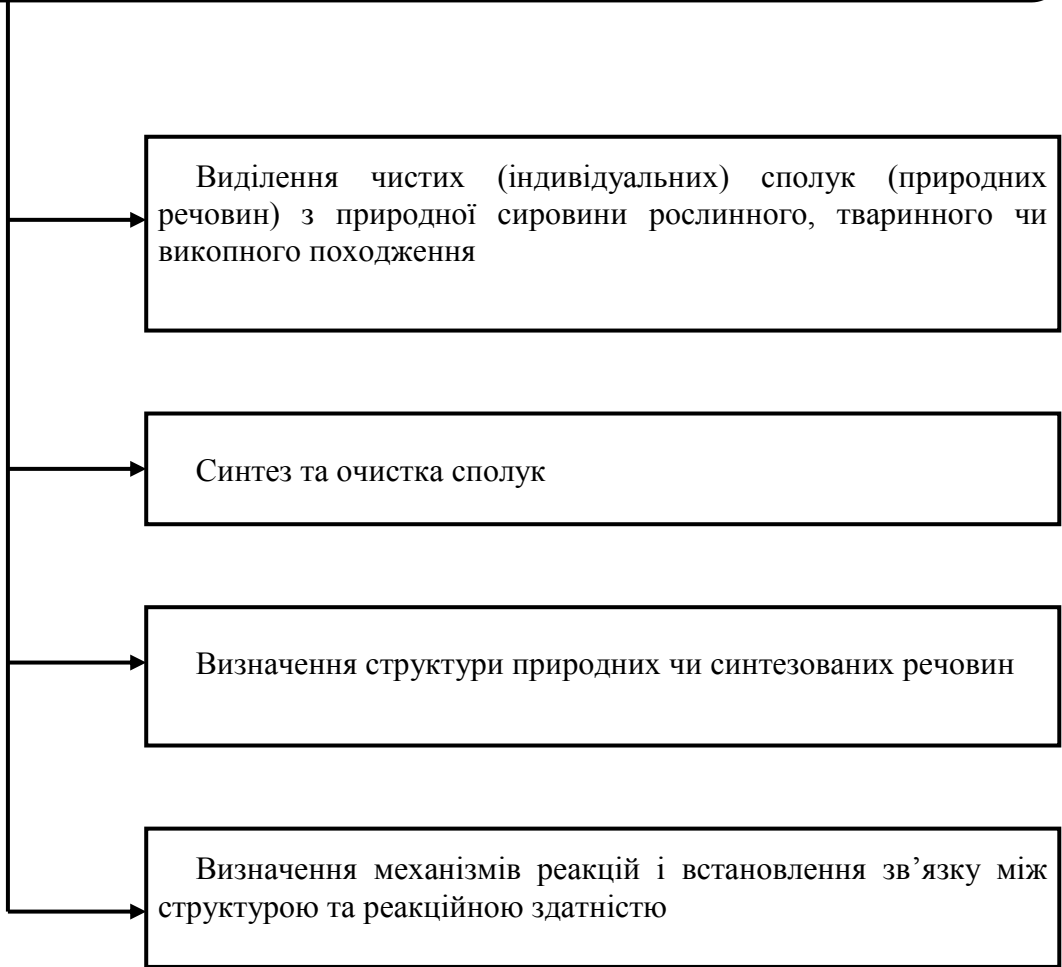
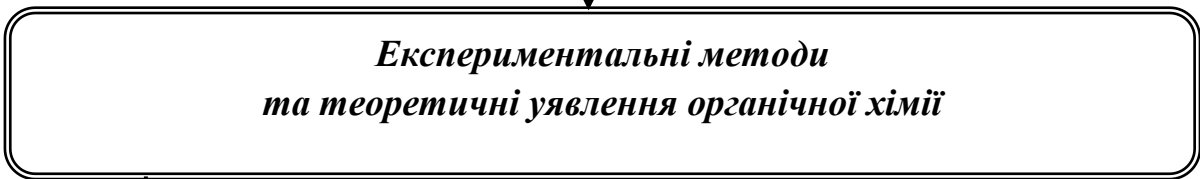
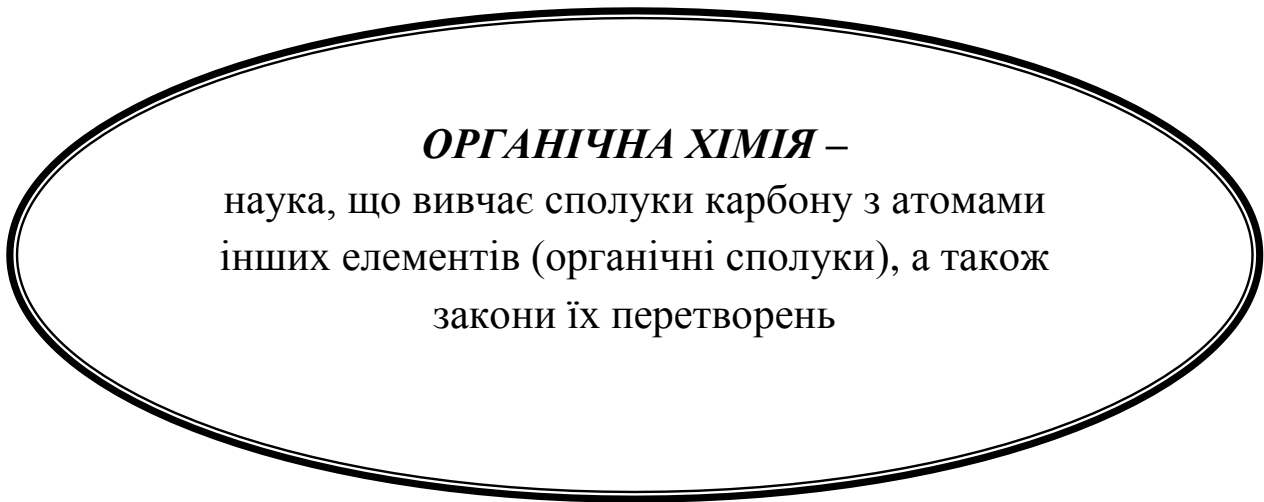
*Методи розділення, виділення та очистки
органічних речовин*

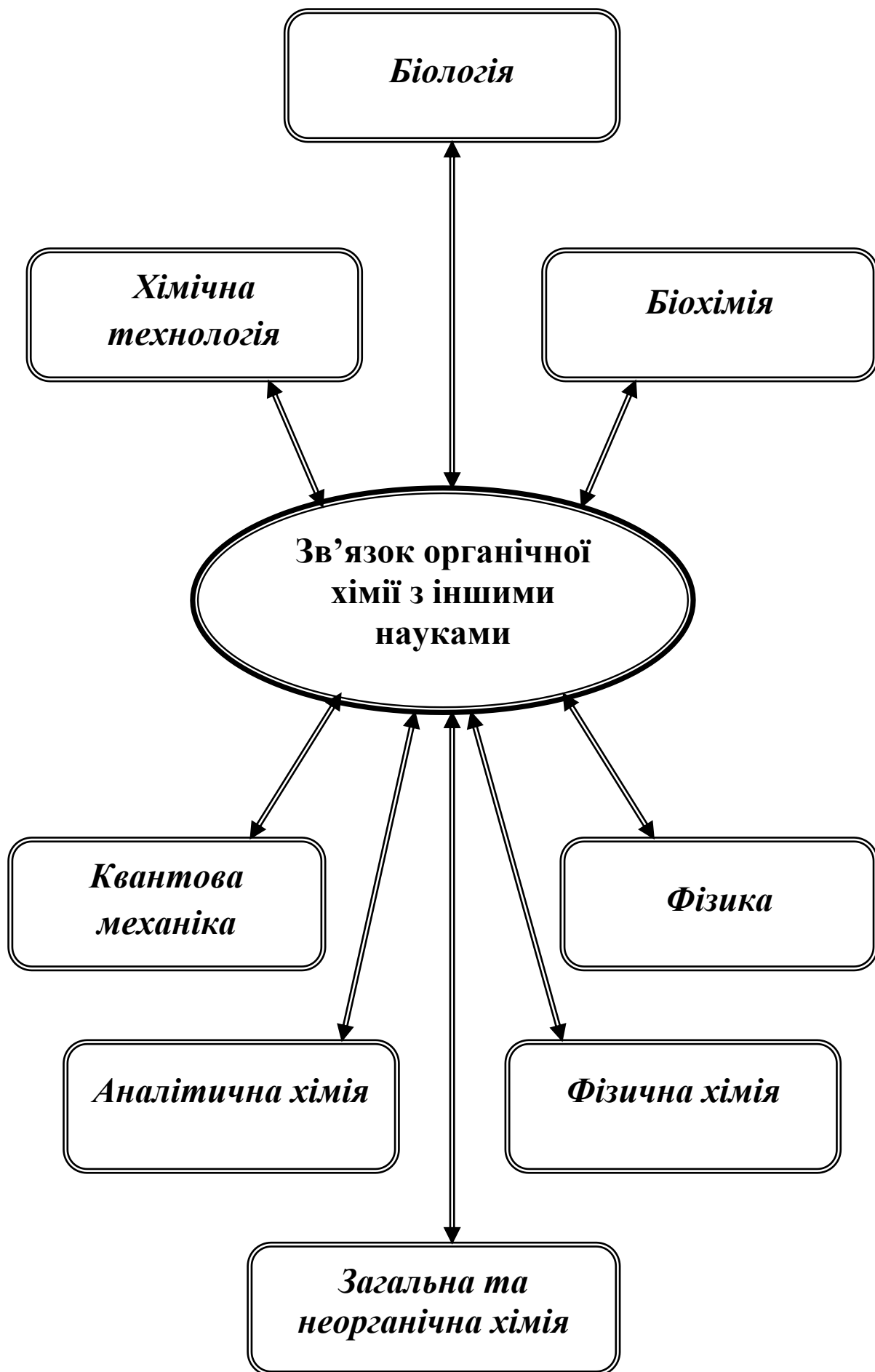
Аналіз органічних речовин











Рекомендована література

1. Аверина А.В., Снегирёва А.Я. Лабораторный практикум по органической химии. – М.: Высшая школа. – 1975. – 208 с.
2. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. – М.: Мир. – 1977. – 658 с.
3. Веселовская Т.К., Мачинская И.В., Прижилголовская Н.М., Горбунова В.М., Сушкевич Ю.И. Вопросы и задачи по органической химии. – М.: Высшая школа. – 1988. – 256 с.
4. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. – М.: Химия. – 1973. – 717 с.
5. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. – М.: Мир. – 1979. – 832 с.
6. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. – Л.: Химия. – 1979. – 520 с.
7. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія. – К.: Вища школа. – 1992. – 503 с.
8. Жедек М.С., Ключник Н.П. Лабораторные работы по курсу органической химии. – К.: Техніка. – 1968. – 256 с.
9. Ионин Б.И., Ершов Б.А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. – Л.: Химия. – 1967. – 328 с.
10. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. – М.: Мир. – 1973. – 1056 с.
11. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: МГУ. – 1979. – 238 с.
12. Каррер П. Курс органической химии. – М.: Госхимиздат. – 1960. – 1216 с.
13. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. – Львів: Центр Європи. – 2009. – 868 с.
14. Ластухін Ю.О. Хімія природних органічних сполук. – Львів: Інтеллект-захід. – 2004. – 557 с.
15. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. – М.: Мир. – 1975. – 556 с.
16. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир. – 1974. – 1132 с.
17. Нейланд О.Я. Органическая химия. – М.: Высшая школа. – 1990. – 752 с.
18. Некрасов В.В. Руководство к малому практикуму по органической химии. – М.: Химия. – 1975. – 328 с.
19. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. – М.: Химия. – 1974. – Т. 1. – 624 с.; Т. 2. – 744 с.
20. Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия. – М.: Просвещение. – 1972. – 631 с.
21. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Б. Органическая химия. – М.: Высшая школа. – 1973. – 624 с.
22. Потапов В.М. Стереохимия. – М.: Химия. – 1976. – 695 с.

Рекомендована література

23. Речицький О.Н. Реакційна здатність органічних сполук та напрямок проходження деяких органічних реакцій. – Херсон: Видавництво ХДУ. – 2002. – 76 с.

24. Речицький О.Н., Решнова С.Ф. Органічна хімія. Практикум до лабораторних занять з органічної хімії для студентів II-III курсів спеціальностей Хімія*, Біологія*.– Херсон: Видавництво ХДУ. – 2010. – 136 с.

25. Речицький О.Н., Решнова С.Ф., Бачківський І.П. Методичні рекомендації до лабораторного практикуму. – Херсон: Айлант. – 2000. – 28 с.

26. Речицький О.Н., Решнова С.Ф. Індивідуальні завдання з органічної хімії. – Херсон: ХДУ. – 2011. – 120 с.

27. Решнова С.Ф., Речицький О.Н. Методичні рекомендації до самостійної роботи з органічної хімії. – Херсон: Видавництво ХДУ. – 2002. – 92 с.

28. Робертс Дж., Касеріо М. Органическая химия. – М.: Мир. – 1968. – Т. 1. – 592 с.; Т. 2. – 550 с.

29. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. – М.: Химия. – 1991. – 448 с.

30. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: Мир. – 1977. – 590 с.

31. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. Наука и искусство. – М.: Мир. – 2001. – 574 с.

32. Смолина Т.А., Васильева Н.В., Куплетская Н.Б. Практические работы по органической химии. – М.: Просвещение. – 1986. – 304 с.

33. Соловьёв Ю.Н., Трифонов Д.Н., Шамин А.Н. История химии. – М.: Просвещение. – 1978. – 352 с.

34. Справочник химика. – Л. – М.: Химия. – Т. 2. – 1168 с.

35. Терней А. Современная органическая химия. – М.: Мир. – 1981. – Т. 1. – 678 с.; Т. 2. – 651 с.

36. Толмачова В.С., Ковтун О.М., Корнілов М.Ю., Гордієнко О.В., Василенко С.В. Сучасна термінологія та номенклатура органічних сполук. – Тернопіль: Навчальна книга – Богдан. – 2008. – 172 с.

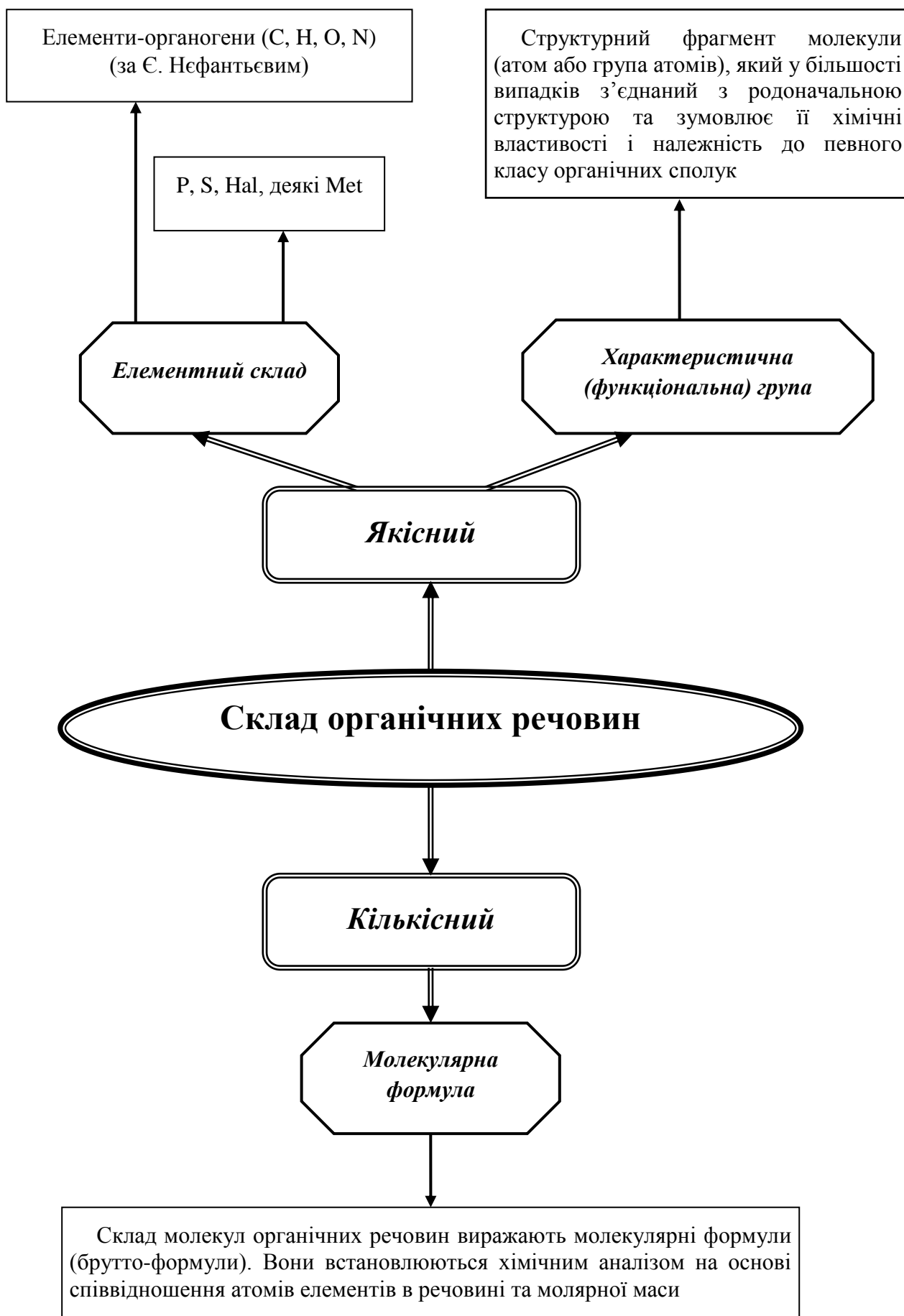
37. Фигуровский Н.А. История химии. – М.: Просвещение. – 1979. – 312 с.

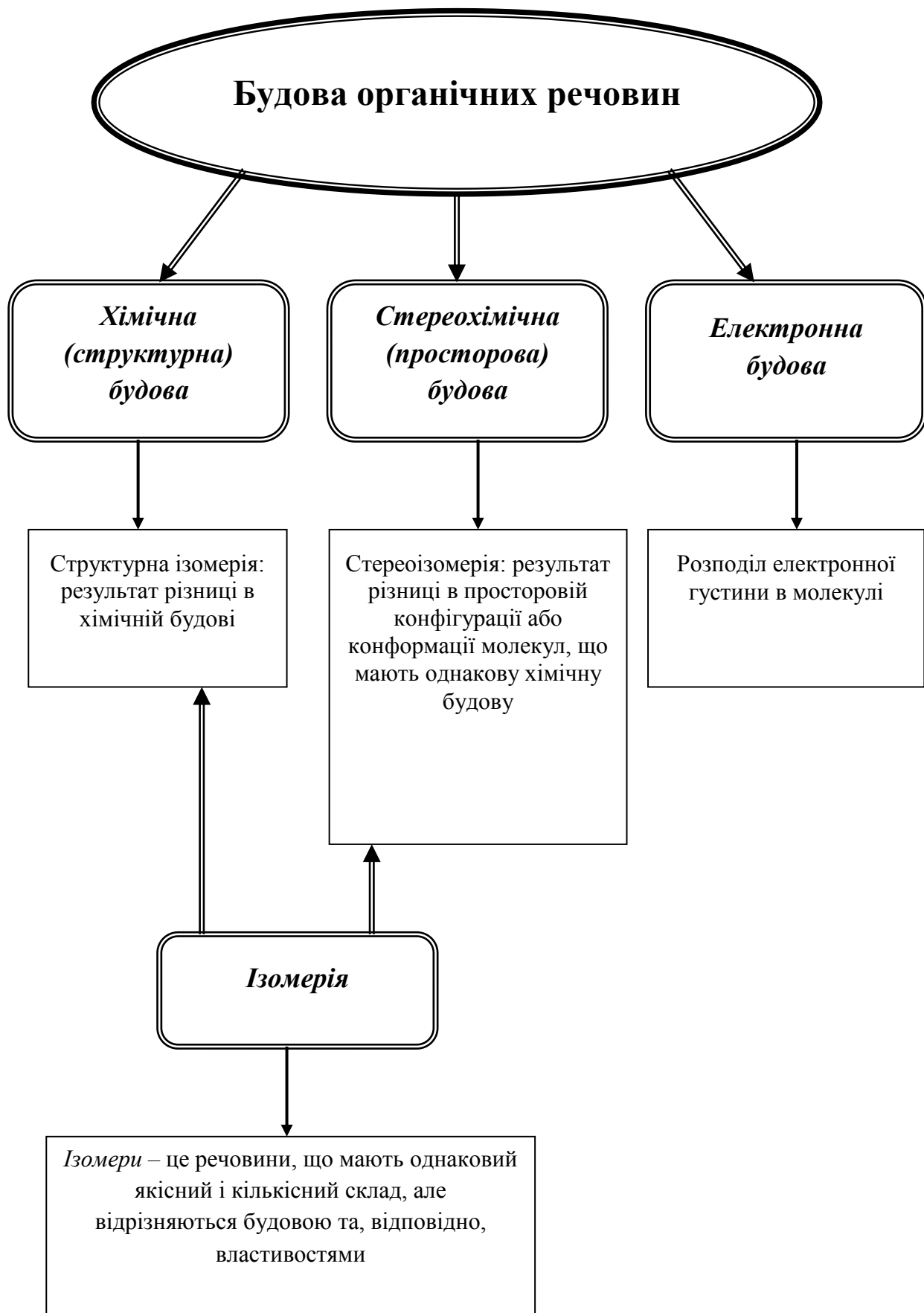
38. Физер Л., Физер М. Органическая химия. – М.: Химия. – 1970. – Т. 1. – 688 с.; Т. 2. – 800 с.

39. Цветков Л.А. Эксперимент по органической химии. – М.: Просвещение. – 1973. – 286 с.

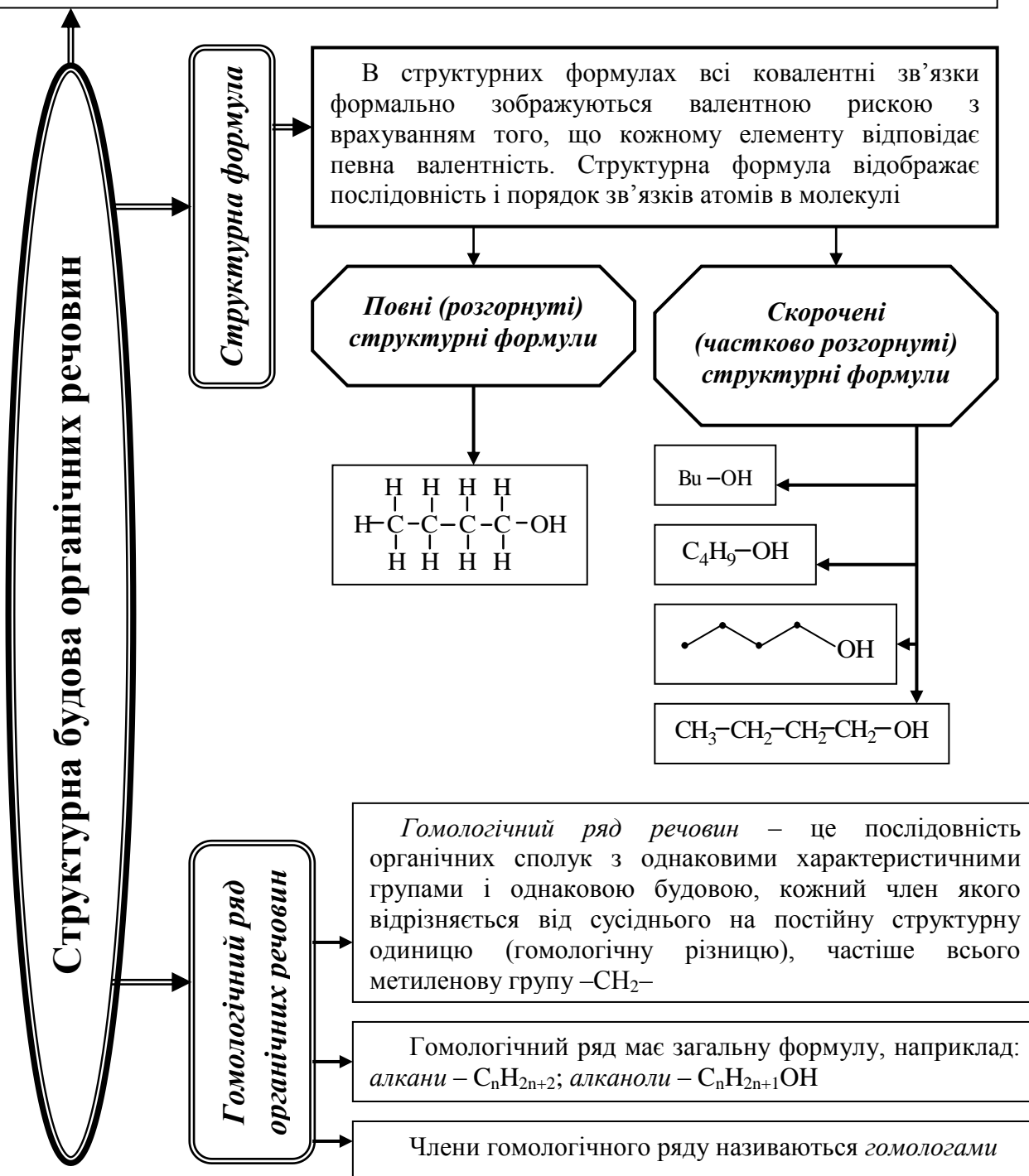
40. Чирва В.Я., Ярмолук С.М., Толкачова Н.В., Земляков О.С. Органічна хімія. – Львів: Бак. – 2009. – 996 с.

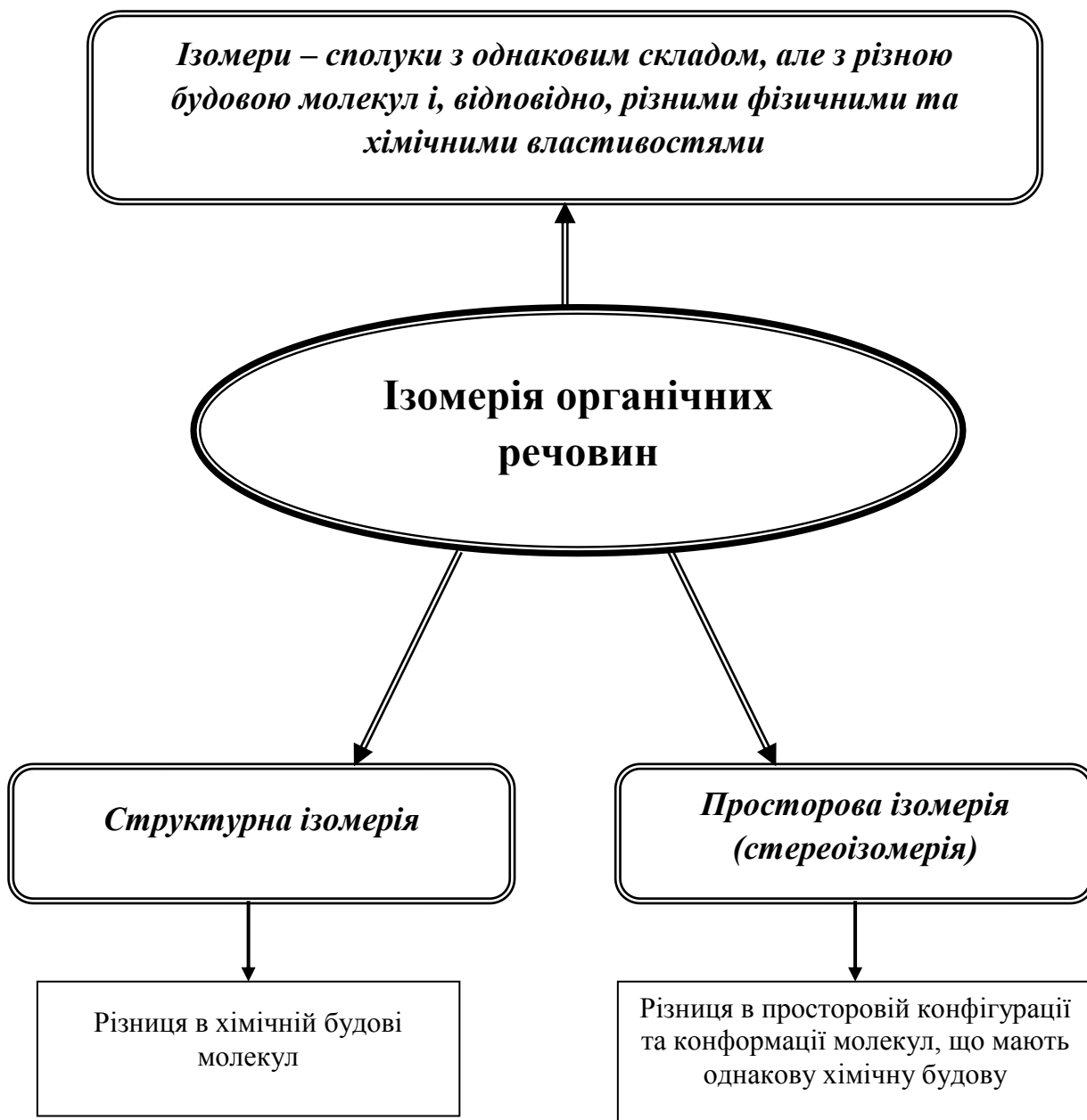
41. Шарп Дж., Госни И., Роули А. Практикум по органической химии. – М.: Мир. – 1993. – 240 с.





1. В молекулах речовин існує певна послідовність хімічного зв'язування атомів, яка називається хімічною структурою (будовою).
2. Хімічні властивості речовини визначаються природою елементарних складових частин, їх кількістю та хімічною будовою.
3. Якщо у речовин з однаковим складом і молярною масою різна будова, виникає явище ізомерії.
4. Так як в конкретних реакціях змінюються тільки деякі частини молекул, то дослідження будови продукту реакції допомагає визначити будову вихідної речовини.
5. Хімічна природа (реакційна здатність) окремих атомів молекули змінюється в залежності від оточення, тобто від того, з якими атомами інших елементів вони з'єднані.
6. Валентність атому карбону – чотири (Бутлеров О.)





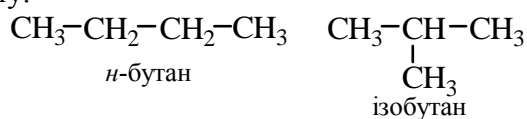
Структурна ізомерія органічних речовин

Статична структурна ізомерія

Динамічна структурна ізомерія (таутомерія)

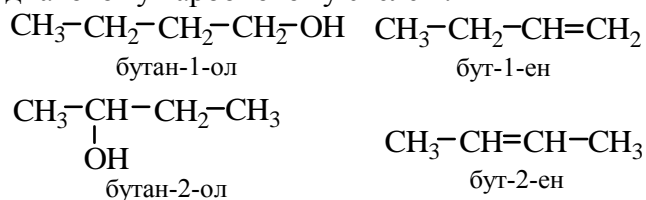
Ізомерія карбонового ланцюга

Обумовлена різним порядком зв'язків атомів карбону:



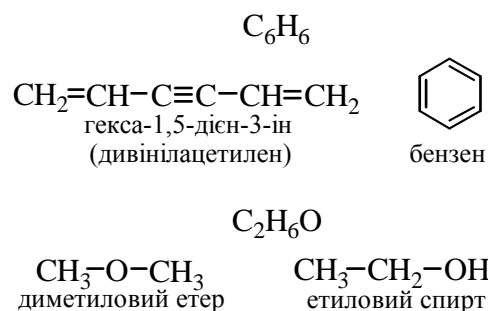
Ізомерія положення характеристичних груп

Обумовлена різним положенням характеристичних груп або кратних зв'язків при однаковому карбоновому скелеті:

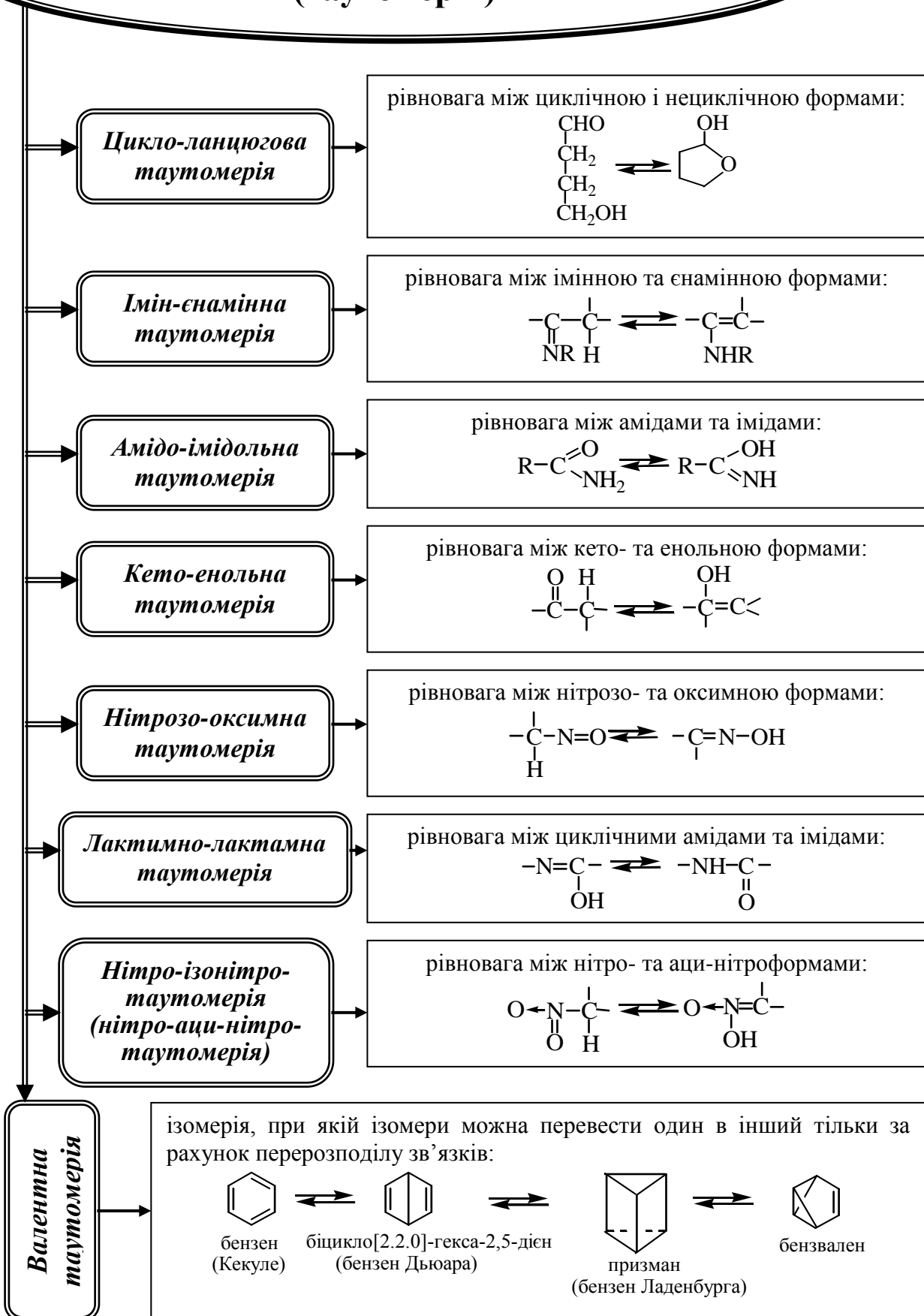


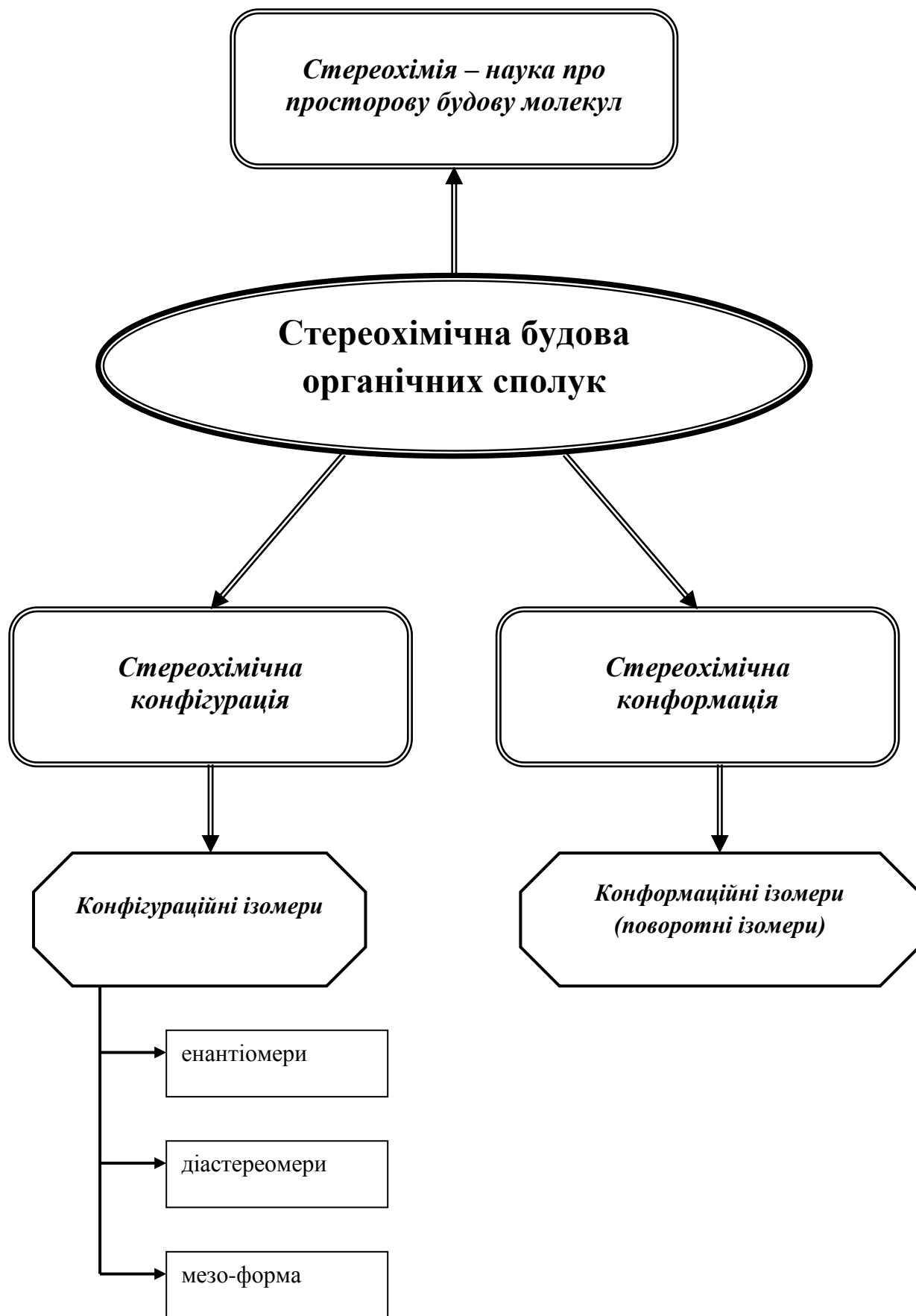
Міжкласова ізомерія

Структурні ізомери можуть належати до різних класів органічних сполук:



Динамічна структурна ізомерія (таутомерія)



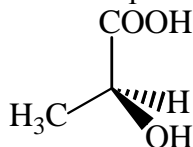


Сtereохімічна конфігурація органічних речовин

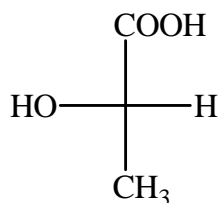
Характеризує просторове розташування атомів чи груп атомів в молекулі сполуки (тетраедрична модель атома карбону) (Вант-Гофф Я., Ле-Бель Ж.)

Клиноподібні формули

Молекулу показують як тетраедричну або тригональну конфігурацію на площині креслення. Зв'язки, розташовані на цій площині, позначають звичайними рисками. Зв'язки, які розташовані над (перед) площиною, позначають зафарбованими клинами. Зв'язки, які знаходяться під (за) площиною – незафарбованими клинами або штриховими клинами протилежного напрямку:



*Проекційні формули
Фішера*



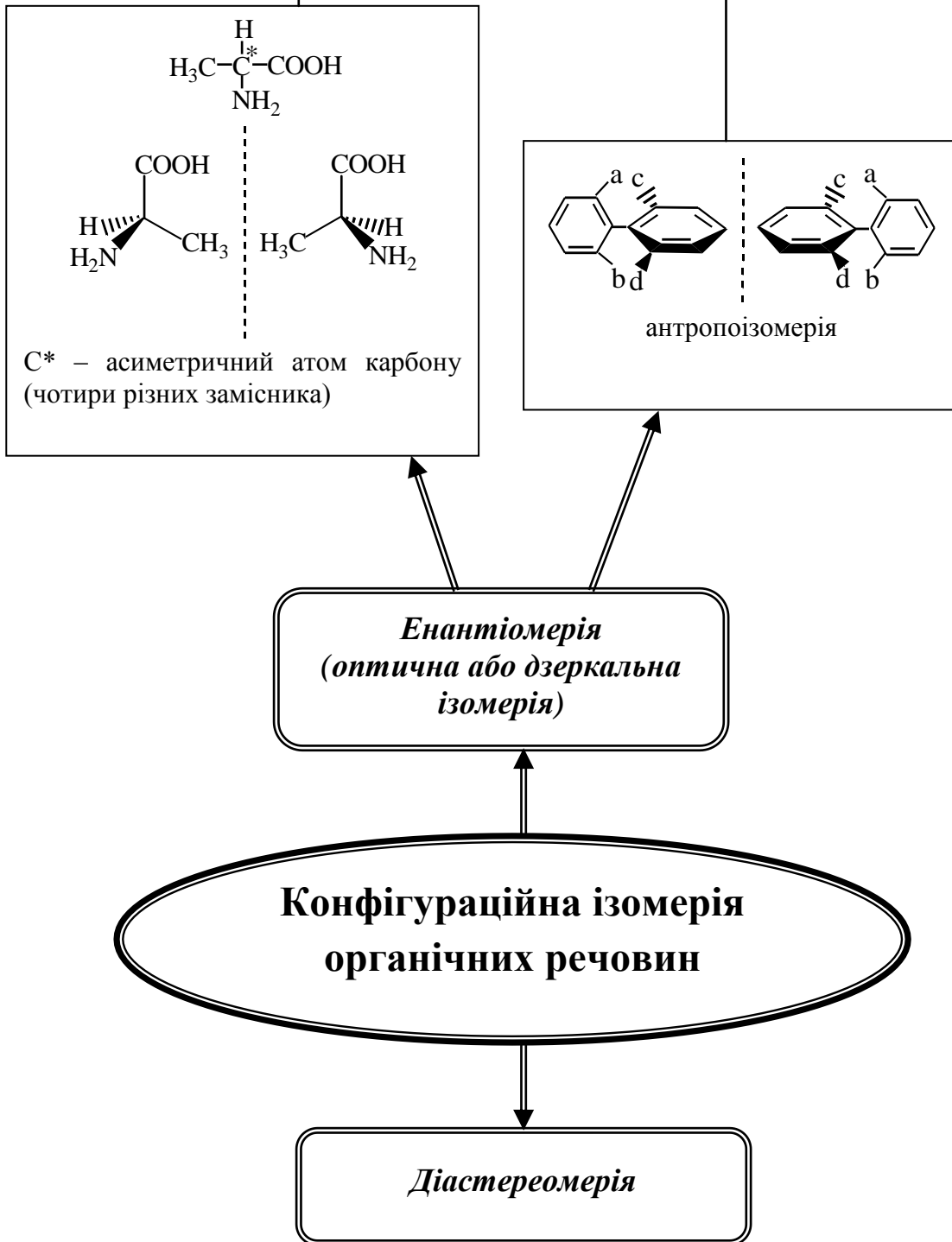
Оптична активність – обертання плоскополяризованого світла:

(+) – правообертаюча молекула

(-) – лівообертаюча молекула

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d} \quad (\text{питомий кут обертання})$$

(±) – рацемат



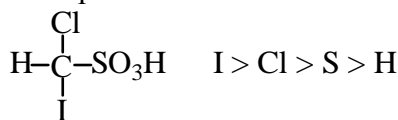
Енантіомери з асиметричним атомом карбону

Позначення конфігурацій:
R та *S*

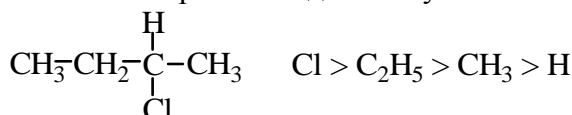
Алгоритм визначення конфігурації:

1. Визначити старшинство замісників, виходячи з правила старшинства (правило Кана-Інгольда-Прелога):

а) старшинство залежить від заряду ядра атома (протонного числа). Найстаршим буде атом з більшим протонним числом:



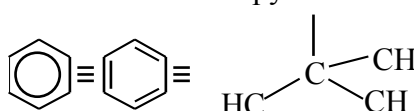
б) якщо старшинство груп неможливо визначити за допомогою правила а), то необхідно провести аналогічне порівняння для наступних атомів в групах:



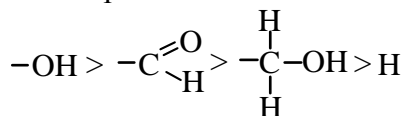
в) атом, що зв'язаний подвійним чи потрійним зв'язком, вважається відповідно за два чи за три атома:



Фенільна група

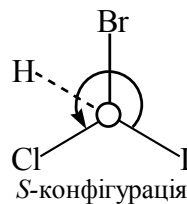
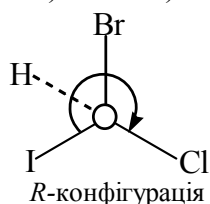


але реальні дві чи три групи А старші за А з подвійним чи потрійним зв'язком.



2. Розташувати молекулу так, щоб молодша група була направлена від спостерігача.

3. Розглянути розташування груп, що залишилися. Якщо старшинство цих груп зменшується за годинниковою стрілкою, то конфігурацію позначають символом *R* (*rectus* (лат.) – правий); якщо навпаки (проти годинникової стрілки) – символом *S* (*sinister* (лат.) – лівий):



Проекційні формули Фішера

Переведення клиноподібних формул у проекційні формули Фішера

Малюють хрест і на кінцях розміщують чотири групи, які зв'язані з асиметричним атомом карбону.

Асиметричний атом карбону знаходиться в точці перехрещення ліній.

Горизонтальна лінія відповідає зв'язкам, що направлені від площини паперу до спостерігача, а вертикальна – зв'язкам, що направлені від спостерігача

Стандартизація проекційних формул Фішера

1. Головну характеристичну групу (якщо вона стоїть наприкінці ланцюга) прийнято ставити зверху.

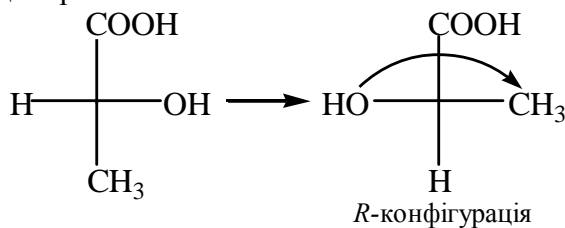
2. Головний ланцюг необхідно розташувати вертикально.

3. Щоб перевести “нестандартно” написану формулу в “стандартну” необхідно використовувати правила користування проекційними формулами

Позначення конфігурацій R і S в проекційних формулах

1. Шляхом парних перестановок перевести молодший замісник донизу.

2. Розглянути розташування останніх груп за правилом Кана-Інгольда-Прелога:

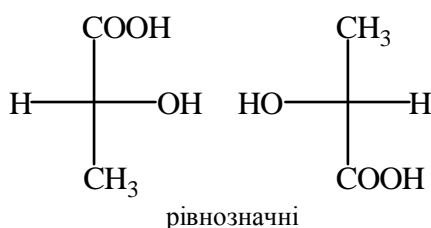


Правила користування проекційними формулами Фішера

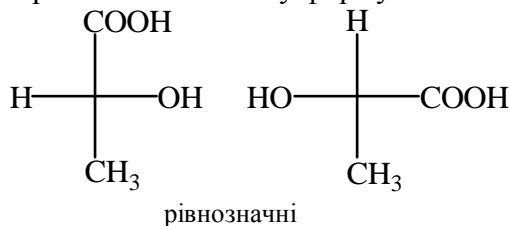
Проекційні формули Фішера

Правила користування проекційними формулами Фішера

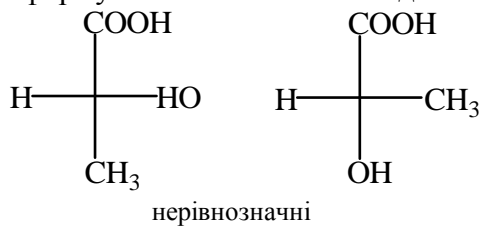
1. Формули можна обертати в площині креслення на 180° , не змінюючи їх стереохімічного сенсу:



2. Дві (чи будь-яке парне число) перестановки замісників у одного асиметричного атома карбону не змінює стереохімічного сенсу формули:

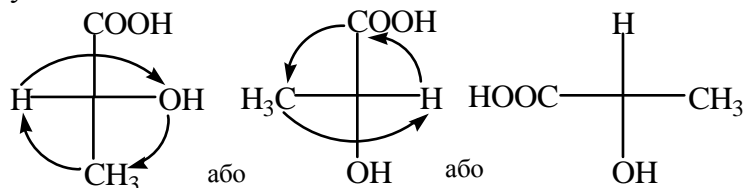


3. Одна (чи будь-яке непарне число) перестановок замісників у асиметричного атома карбону приводить до формули оптичного антипода:



4. Поворот у площині креслення на 90° перетворює формулу на антипод.

5. Замість перестановок, проекційні формули можна перетворювати шляхом обертання трьох замісників за годинниковою стрілкою чи проти неї, четвертий замісник при цьому положення не змінює:

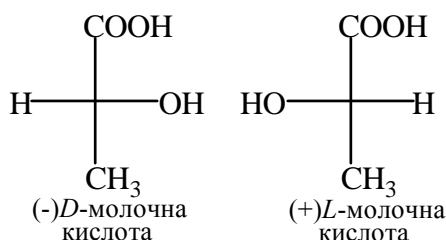
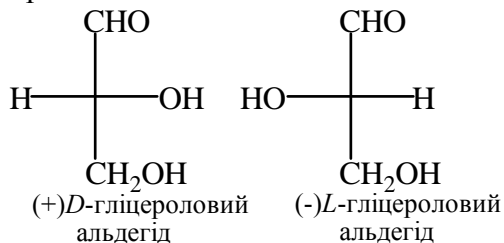


6. Проекційні формули не можна виводити з площини креслення

Відносна конфігурація – порівняння проекційної формули оптично активної речовини з проекційною формулою стандартної речовини.

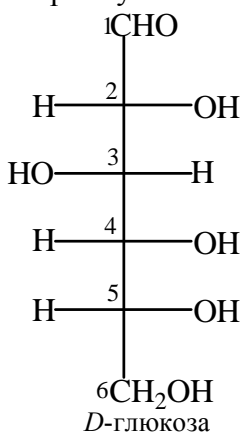
Стандарт – гліцероловий альдегід.

Прийнято:



Знак обертання (+) чи (-) та D- і L-ряд незв'язані між собою.

В цукрах (гексозах) позначення D- та L-ряду відноситься до конфігурації п'ятого атома карбону:



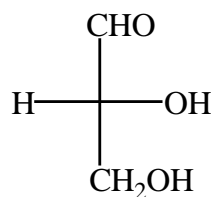
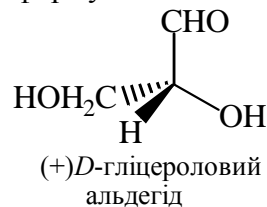
Відносна конфігурація

Відносна та абсолютна конфігурації органічних речовин

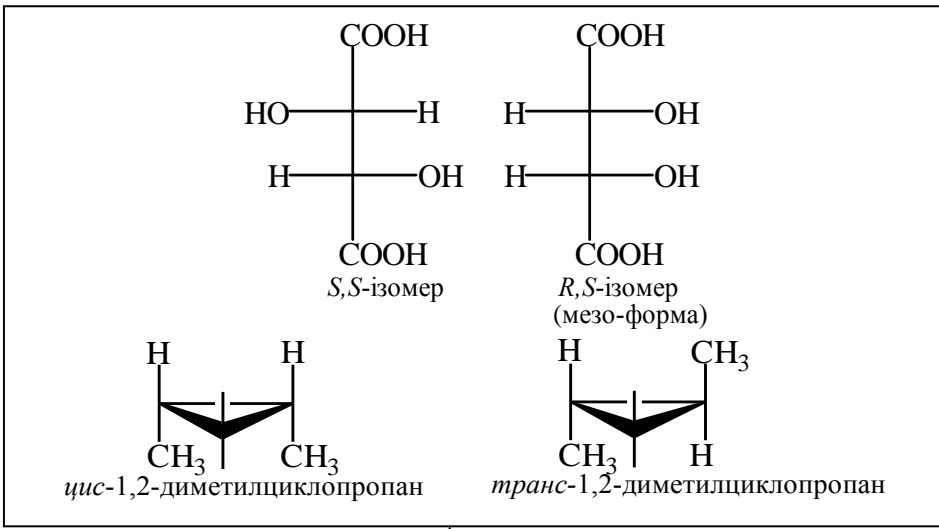
Абсолютна конфігурація

Абсолютна конфігурація – дійсне просторове розташування замісників відносно асиметричного атома карбону.

За допомогою рентгеноструктурного аналізу було доведено, що дійсно D-гліцероловому альдегіду відповідає формула:



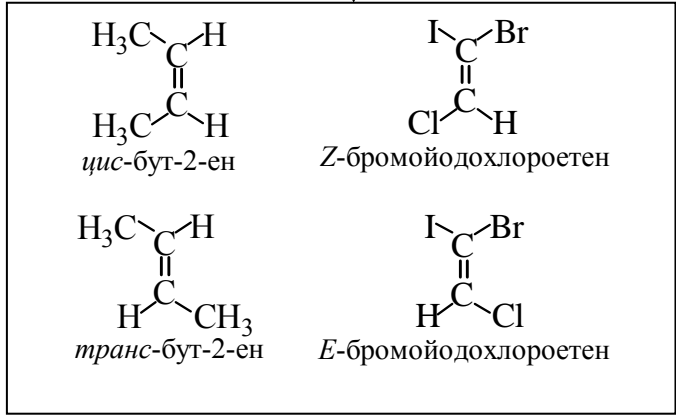
Конфігураційна ізомерія органічних речовин



σ-Діастереомерія

Діастереомерія

π-Діастереомерія (геометрична ізомерія)

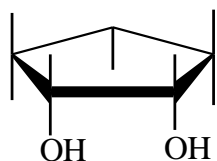


Діастереомерія органічних речовин

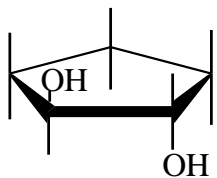
σ -Діастереомерія органічних сполук

Цис-транс-ізомерія циклічних похідних

Циклопентан-1,2-діол



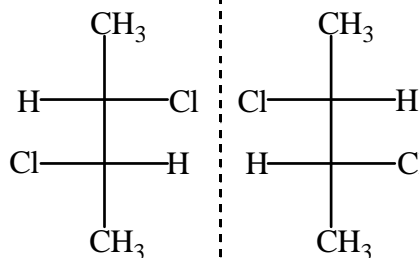
цис-циклопентан-1,2-діол



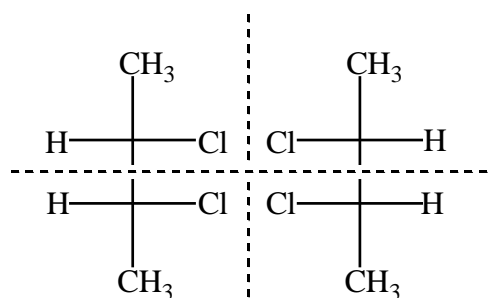
транс-циклопентан-1,2-діол

Мезо-форма у сполук, що мають два і більше асиметричних центрів

Мезо-форма – це сполука, молекули якої сумісні з їх дзеркальним зображенням, хоч вони і мають асиметричний атом карбону:



енантіомери



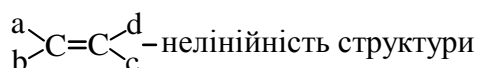
мезо-форма

Діастереомерія органічних речовин

π-Діастереомерія органічних речовин

π-Діастереомери мають *неоднакове розташування замісників відносно площини симетрії π-зв'язку*. Існування таких ізомерів обумовлено *утрудненням обертання навколо подвійного зв'язку*

Умови існування: наявність *π-зв'язку*, який заважає вільному обертанню

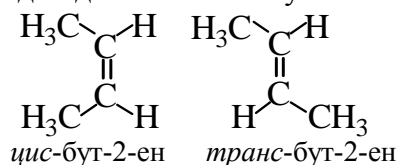


Цис-транс-ізомерія

Необхідна і достатня умова, коли у сполуці $abC=Ccd$: $a \neq b$ і $c \neq d$, а також можливо $a=c$ і $b=d$.

Для позначення ізомерів використовують префікси *цис-* і *транс-*.

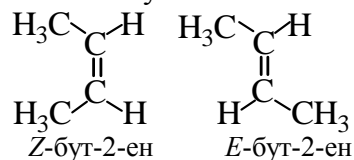
Однозначний результат тільки тоді, коли у кожного з атомів карбону при подвійному зв'язку, знаходиться хоча б по одній однаковій групі. *Цис-* – однакові групи по один бік, *транс-* – по різні боки від подвійного зв'язку:



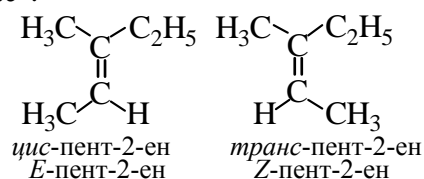
E-, Z-номенклатура

Позначення *E-, Z-* можна використовувати коли у сполуці $abC=Ccd$: $a \neq b \neq c \neq d$.

Спочатку визначають порядок старшинства (відповідно правилу старшинства) двох замісників, що стоять біля кожного з атомів карбону при $C=C$ зв'язку: *Z-* – старші замісники стоять по один бік кратного зв'язку, *E-* – старші замісники по різні боки від подвійного зв'язку:



E- і *Z-* не завжди збігається з *цис-*, *транс-*:

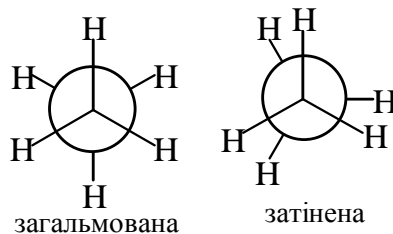
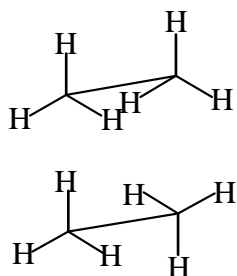


Конформаційні ізомери органічних речовин

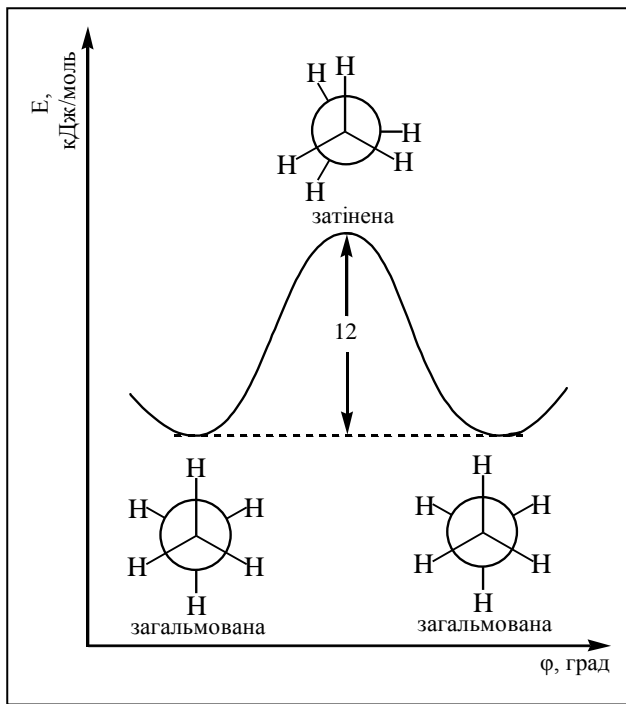
Конформації – певні просторові форми молекул, які виникають при внутрішньому обертанні груп атомів навколо простих зв'язків без їх розщеплення

Перспективні проєкції

Проекції Ньюмена



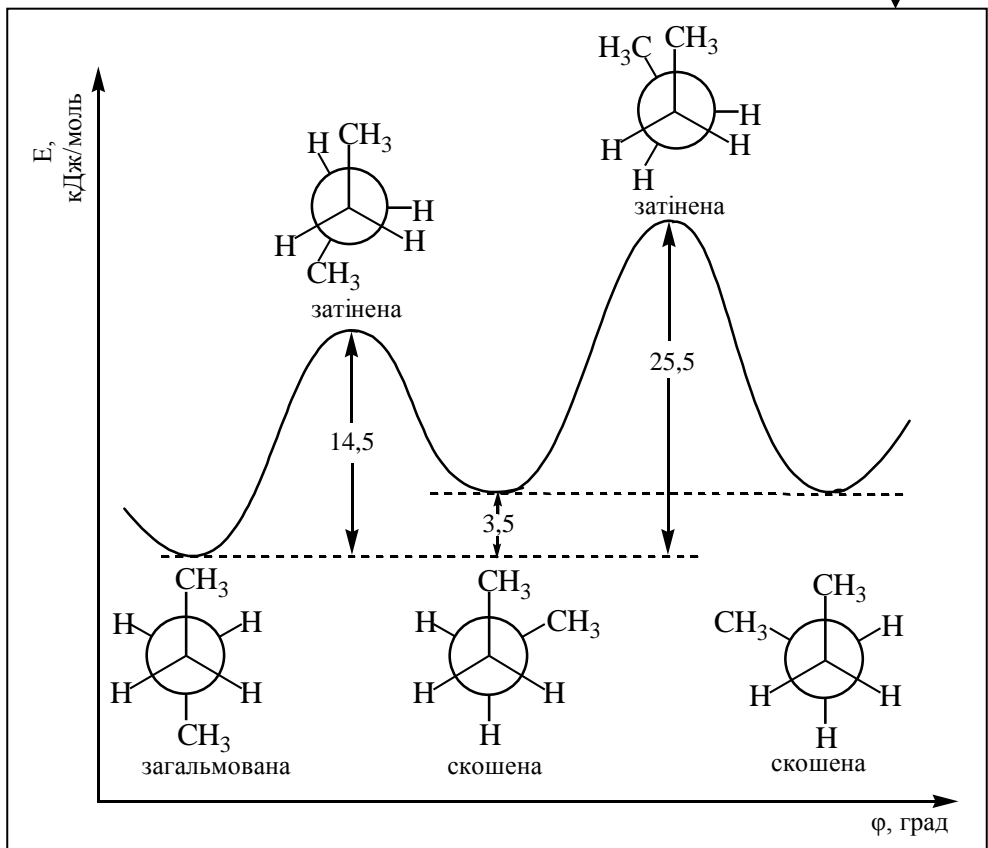
σ -Зв'язок між атомами має циліндричну симетрію відносно лінії, що зв'язує два ядра. Існує вільне обертання навколо одинарного (простого) С–С зв'язку. Однак, обертання навколо одинарного (простого) С–С зв'язку не зовсім вільне: існує енергетичний бар'єр. Конформації мають різну енергію внаслідок стеричних перешкоджань, торсійної напруги, вандерваальсових взаємодій



Конформації етану

Конформаційний аналіз

Конформації бутану





Ковалентний зв'язок

В усіх випадках перекривання атомних орбіталей здійснюється по лінії, що з'єднує ядра атомів. Такий зв'язок називається простим ковалентним зв'язком або σ -зв'язком

Параметри ковалентного зв'язку

Довжина зв'язку (l_{C-H} , нм) – міжядерна відстань між хімічно зв'язаними атомами

Валентний кут ($\angle HCH$, °) – кут між уявними лініями, що проходять через ядра хімічно зв'язаних атомів

Полярність зв'язку (\rightarrow) – різниця в електронегативності атомів, що утворюють хімічний зв'язок, приводить до полярності ковалентного зв'язку. Чим більше різниця, тим більш несиметрично розташовується густина електронної хмари і тим більш полярний зв'язок ($H^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$)

Гібридизація

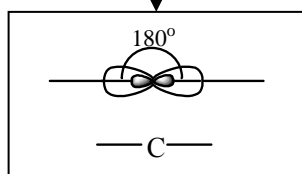
Теорія направлених валентностей походить з принципу максимального перекривання атомних орбіталей. Л. Полінг запропонував ідею про гібридизацію атомних орбіталей, тобто змішування їх і вирівнювання за формою та енергією. Допускається, що з декількох атомних орбіталей з різною енергією і різною симетрією утворюється теж саме число гібридних орбіталей з однаковою енергією і однаковою симетрією. Гібридні орбіталі атома розташовуються у просторі таким чином, щоб забезпечити між ними мінімальне відштовхування

Гібридизація атомних орбіталей – спосіб утворення гібридних орбіталей шляхом комбінування (складання, змішування) первинних атомних орбіталей *s*-, *p*- або *d*-типу

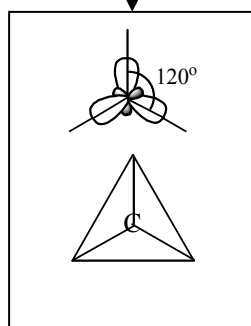
1. Атомні орбіталі, що приймають участь в гібридизації, повинні мати близькі значення енергії.
2. Число гібридних орбіталей має дорівнювати числу вихідних атомних орбіталей.
3. Гібридні атомні орбіталі являють собою лінійні комбінації вихідних

Типи гібридизації

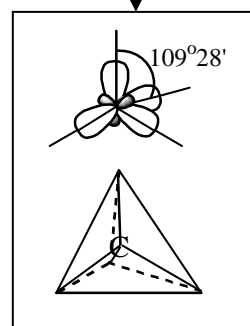
sp-гібридизація



*sp*²-гібридизація



*sp*³-гібридизація



Механізми передачі впливу замісників в органічних речовинах

Індукційний ефект

Здатність атома чи групи атомів викликати поляризацію σ -зв'язків в молекулі називається індукційним ефектом:



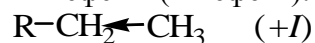
Негативний індукційний ефект

Замісник X, який притягує пару електронів зв'язку сильніше, ніж атом карбону, володіє електроноакцепторним або негативним індукційним ефектом (-I-ефектом):

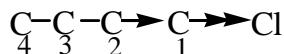


Позитивний індукційний ефект

Протилежний випадок – електродонорний або позитивний індукційний ефект (+I-ефект):



Полярність зв'язку передається на сусідні зв'язки, але цей ефект швидко затухає в насиченому ланцюгу після другого атома карбону:



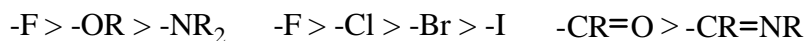
Індукційний ефект впливає на фізичні та хімічні властивості органічних сполук

-I-ефект

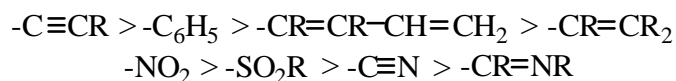
1. Величина ефекту зростає зі збільшенням заряду замісника. Йони індукують особливо сильні та далекодіючі зміщення зарядів:



2. Негативний ефект тим більший, чим більша електронегативність атома X:



3. Ненасичені замісники викликають негативний індукційний ефект, який збільшується з зростанням ступеня ненасиченості замісника:



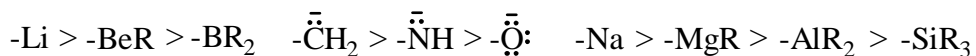
Індукційний ефект

Визначення знака та величини індукційного ефекту

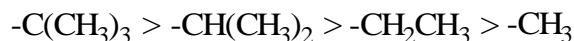
+I-ефект

1. Величина ефекту зростає зі збільшенням заряду замісника.

2. +I-ефект замісника тим сильніше, чим менше електронегативність відповідного гетероатома:



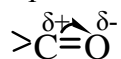
3. Завдяки хоч і невеликій полярності зв'язку C-H, алкільні групи виявляють +I-ефект:



Механізми передачі впливу замісників в органічних речовинах

Мезомерний ефект

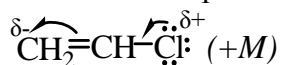
Поляризуюча дія певного атомного угруповання, що викликає поляризацію спряженої системи зв'язків молекули або йона, називається *мезомерним ефектом*. Мезомерний ефект є результатом перерозподілу електронів, який відбувається в ненасичених системах і особливо в спряжених системах за участю їх π -орбіталей:



Мезомерний ефект спостерігається тільки тоді, коли атом чи група атомів X зв'язані з sp^2 - чи sp -гібридизованим атомом карбону

Позитивний мезомерний ефект (+M)

Мезомерний ефект вважається позитивним, якщо замісник отримує позитивний заряд:

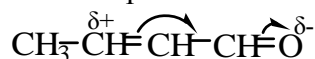


Негативний мезомерний ефект (-M)

Мезомерний ефект вважається негативним при негативному заряді замісника:



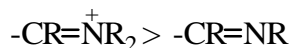
Якщо замісник спряжений з подвійним зв'язком C=C, то поляризація може передаватися і далі уздовж ланцюга внаслідок наявності π -електронів:



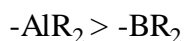
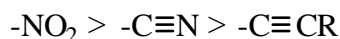
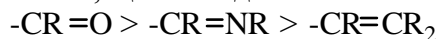
Мезомерний ефект, на відміну від індукційного ефекту, зменшується не так швидко

-M-ефект

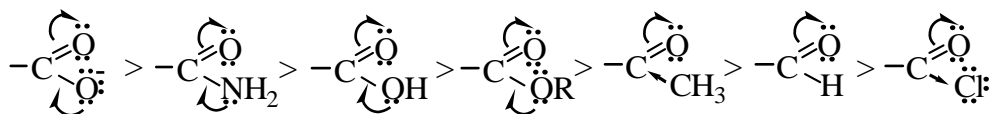
1. Величина ефекту зростає зі збільшенням заряду замісника. Йони виявляють при цьому дуже сильний мезомерний ефект:



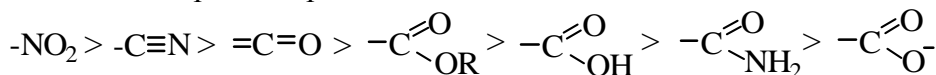
2. Негативний мезомерний ефект тим більший, чим більша електронегативність елементів, що знаходяться в заміснику:



3. Негативний мезомерний ефект тим більший, чим менша внутрішня мезомерія:



Зв'язок між окремими рядами деяких замісників:



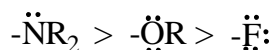
Визначення знака та величини мезомерного ефекту

+M-ефект

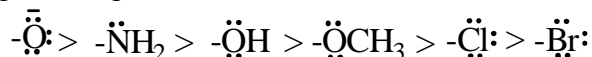
1. Величина ефекту зростає зі збільшенням заряду замісника. Йони виявляють при цьому дуже сильний мезомерний ефект:



2. Позитивний мезомерний ефект тим більший, чим менша електронегативність відповідного гетероатома:



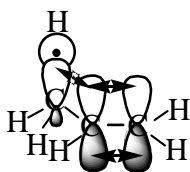
Зв'язок між окремими рядами деяких замісників:



Механізми передачі впливу замісників в органічних речовинах

Гіперкон'югація

Гіперкон'югація – це делокалізація електронів за рахунок перекривання між негібризованою p -орбіталлю атома карбону в алкенах чи p -орбіталлю з неспареним електроном у вільних радикалах і σ -орбіталями алкільних груп



Внаслідок такого перекривання кожна пара електронів приймає участь у зв'язуванні не тільки подвійно зв'язаних атомів карбону чи карбону і гідрогену, а також в деякому ступені охоплює усі чотири атоми

Механізми передачі впливу замісників в органічних речовинах

Якщо індукційний і мезомерний ефекти мають протилежні знаки, то звичайно переважає один з них

Частіше сила проявлення M -ефекту більша, ніж I -ефекту

Механізми передачі впливу замісників в органічних речовинах

Електронні ефекти найважливіших характеристичних груп [3]

Група	Ефект			
	<i>-M</i>	<i>-I</i>	<i>+M</i>	<i>+I</i>
$-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}$	++++	++++		
$-\text{NO}_2$	+++	+++		
$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$		++++		
$-\text{CF}_3$		++++		
$-\overset{ }{\text{C}}=\text{O}$	++	++		
$-\text{C}\equiv\text{N}$	++	+++		
$-\text{CO}_2\text{CH}_3$	+	++		
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$		+++		
$-\text{F}$		+++	++	
$-\text{Cl}$ та $-\text{Br}$		++	+	
$-\text{I}$		+	+	
$-\text{C}_6\text{H}_5$	+	+	+	
$-\text{CH}_3$			+	+
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$				++
$-\text{SCH}_3$	+	+	+	
$-\text{OCH}_3$		+	++	
$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$			+++	
$-\text{O}$			++++	+++

Механізми передачі впливу замісників в органічних речовинах

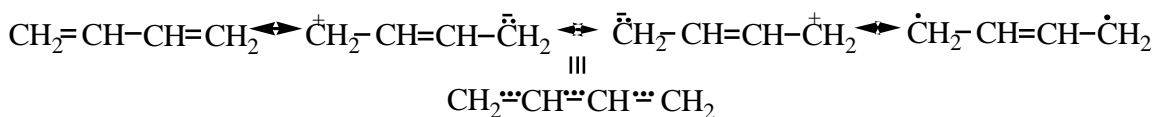
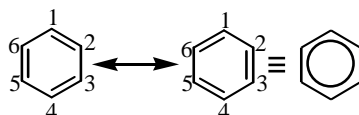
Теорія резонансу (Полінг Л.)

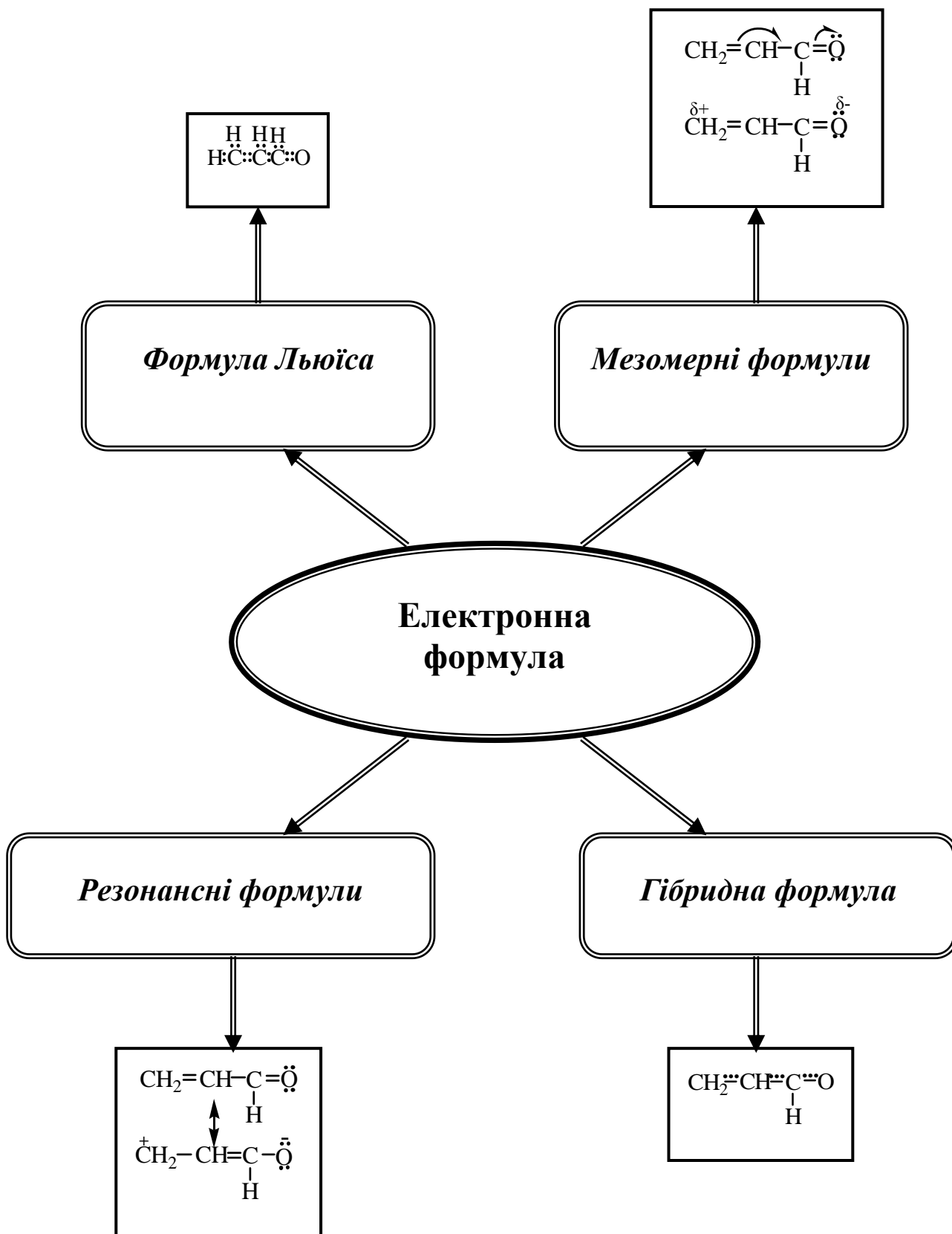
Відповідно до теорії резонансу молекулу можна описати двома (або більшою кількістю) формулами, які швидко флюктують між собою (резонансні структури), і одна з яких набуває більшу стабільність, завдяки резонансній енергії цієї флюктуації. Теорія резонансу – це спосіб якісного описання розподілу електронної густини в молекулах органічних речовин. Цей розподіл зображується за допомогою класичних структурних формул (канонічних чи резонансних гібридних структур)

1. Якщо молекула може бути зображена двома і більше структурами, які відрізняються тільки розподілом електронів, тобто структурами, в яких атомні ядра розташовані однаково, то стає можливим резонанс. Молекула являє собою гібрид цих структур і не може бути задовільно уявлена ні однією з структур. Кожна з цих структур вносить свій внесок в гібрид.

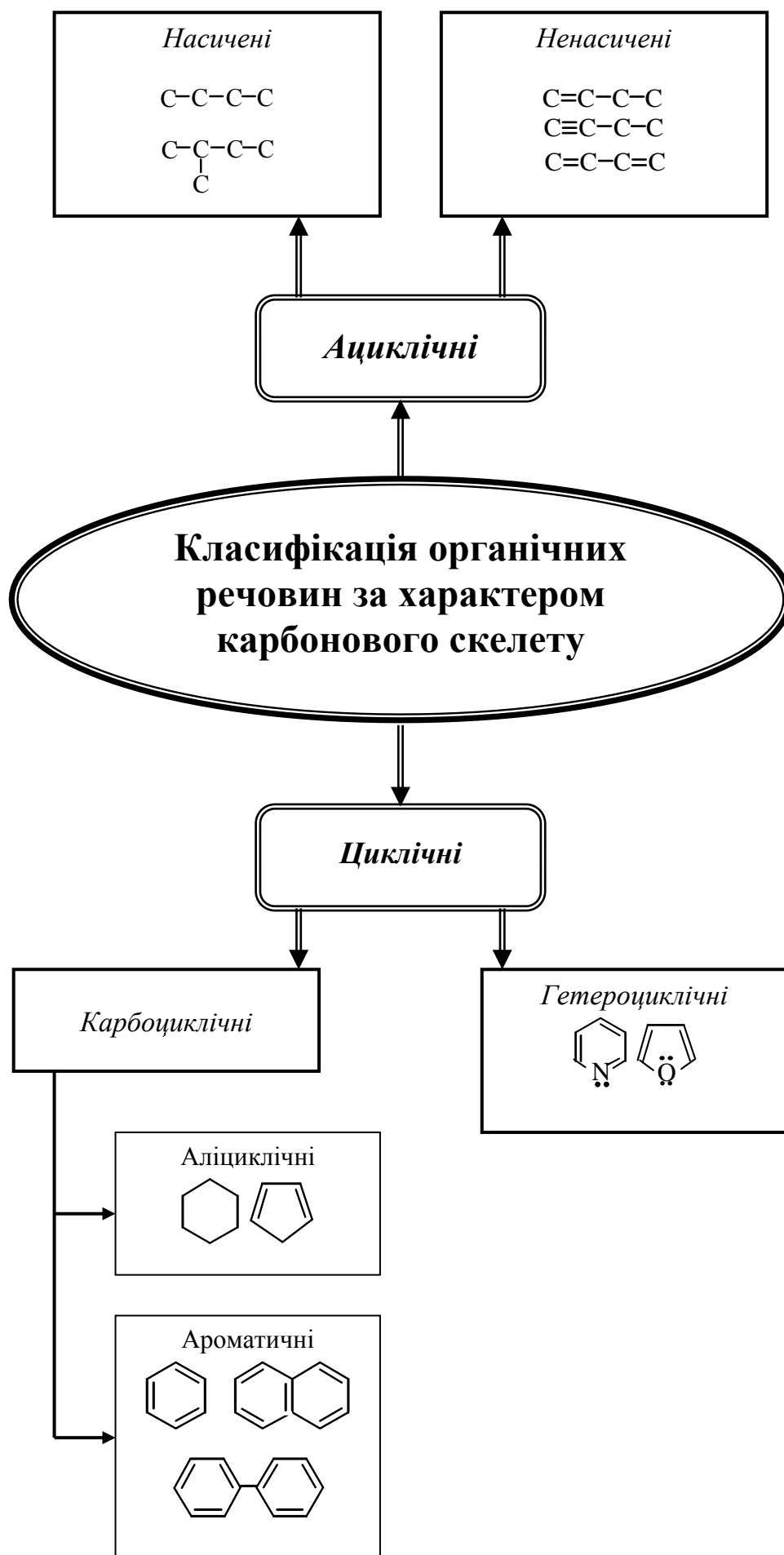
2. Якщо структури, що приймають участь у резонансі близькі за стійкістю (тобто містять приблизно однакову кількість енергії), то в цьому випадку резонанс буде дуже істотний. Внесок кожної структури в гібрид залежить від відносної стійкості структури: чим більш стійка структура, тим більший її внесок.

3. Резонансний гібрид більш стабільний, ніж будь-яка з структур, що приймає участь у резонансі. Таке збільшення стійкості називають *енергією резонансу*. Чим ближче за стійкістю резонансні структури, тим більше енергія резонансу

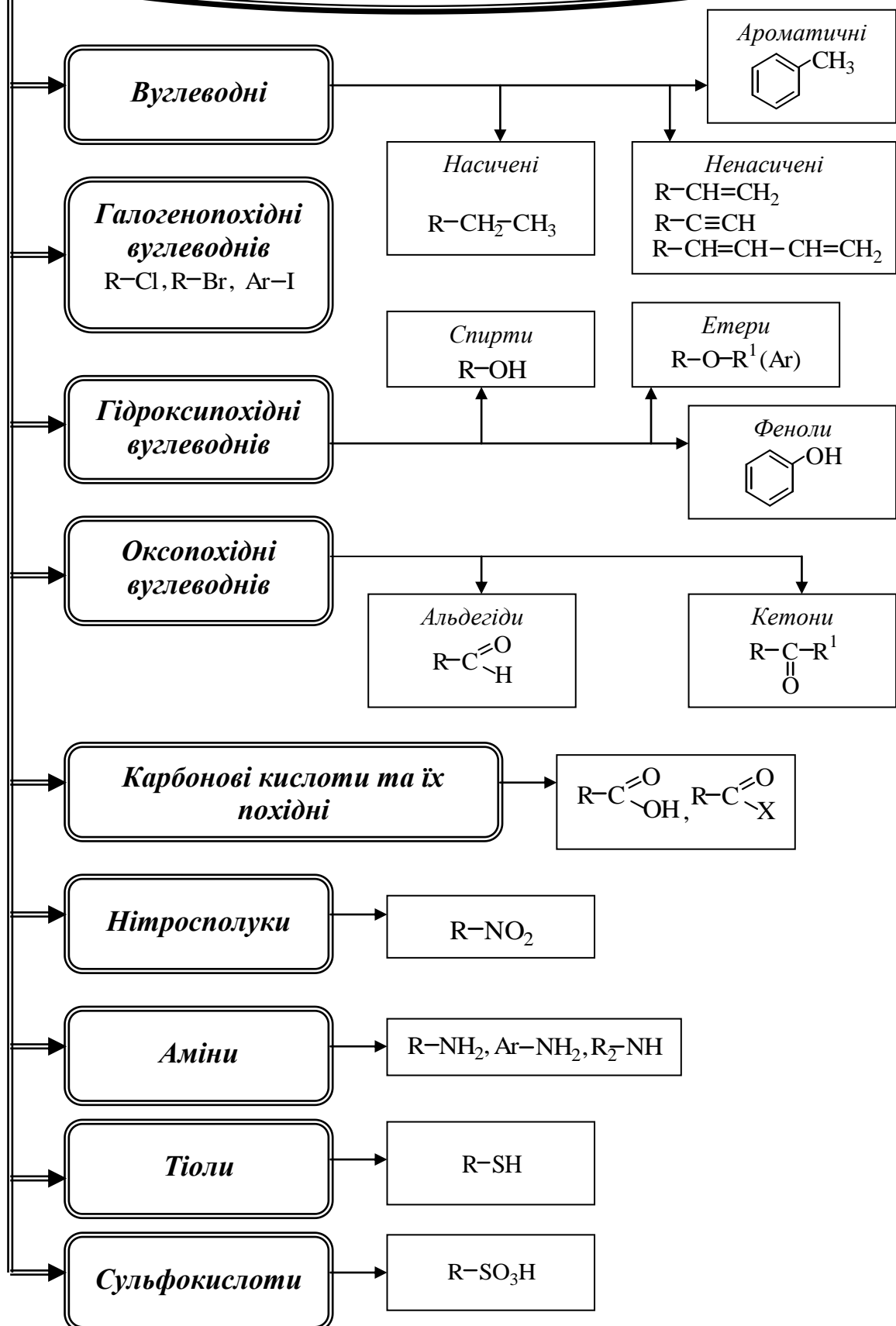








Класифікація органічних речовин за характеристичними групами



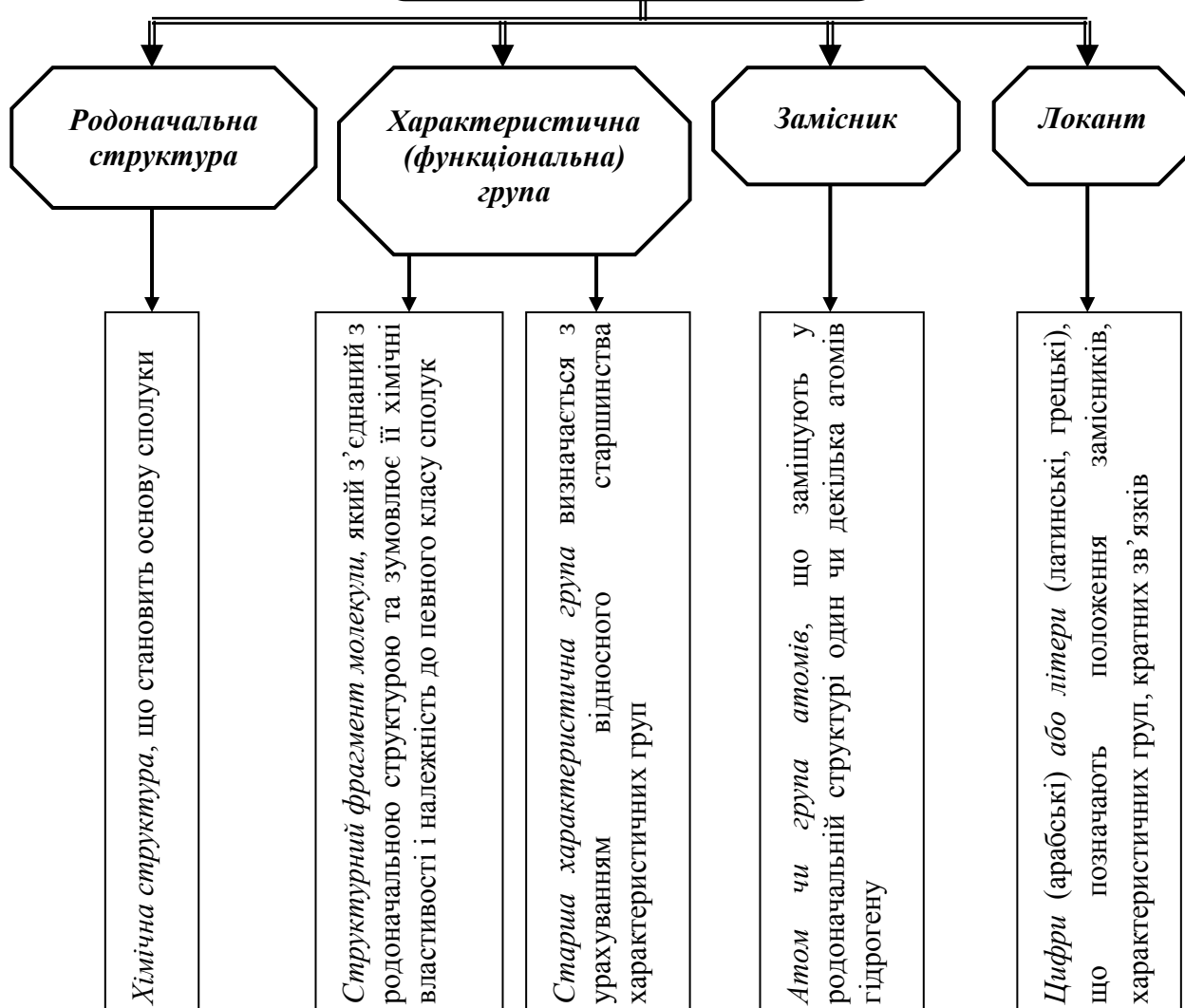


Номенклатура IUPAC органічних речовин [36]

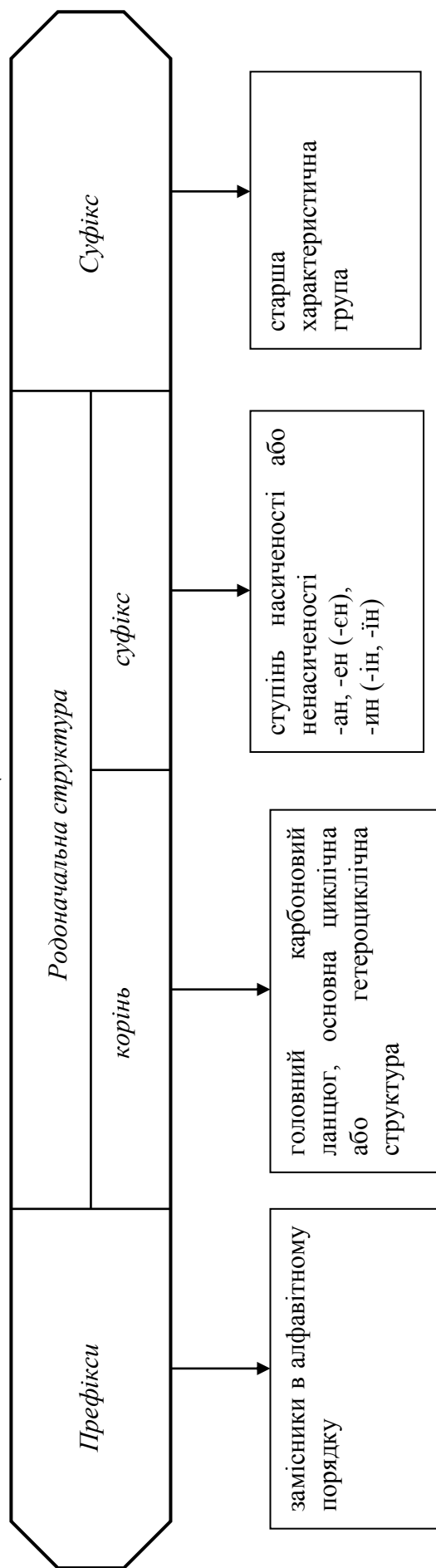
Головний принцип формування назв

Принцип заміщення – органічні сполуки розглядаються як продукти заміщення атомів гідروгену у молекулах вуглеводнів будь-якої будови іншими атомами або групами атомів

Основні терміни



**Схема складання назв органічних речовин
за номенклатурою ІУРАС [36]**



Характеристичні групи і відповідні префікси та суфікси [36]

Клас	Формула групи	Префікс	Суфікс
Солі карбонових кислот	$-(C)OO^- Met^+$ $-COO^- Met^+$		(катіон)...оат (катіон)...карбоксилат
Карбонові кислоти	$-(C)OOH$ $-COOH$	- карбокси-	-ова кислота -карбонова кислота
Сульфонові кислоти (сульфо кислоти)	$-SO_2-OH$	сульфо-	-сульфонова кислота (сульфо кислота)
Естери карбонових кислот	$-(C)OOR$ $-COOR$	- (R)-оксикарбоніл-	(R)...оат (R)...карбоксилат
Галогеноангідриди карбонових кислот	$-(C)O-Hal$ $-CO-Hal$	- галогенокарбоніл-	-оїлгалогенід -карбонілгалогенід
Аміди карбонових кислот	$-(C)O-NH_2$ $-CO-NH_2$	- карбомоїл-	-амід -карбоксамід
Нітрили	$-(C)\equiv N$ $-C\equiv N$	ціано-	-нітрил -карбонітрил
Альдегіди	$-(C)HO$ $-CHO$	оксо- форміл-	-аль -карбальдегід
Кетони	$=C=O$	оксо-	-он
Спирти і феноли	$-OH$	гідрокси-	-ол
Тіоли	$-SH$	сульфаніл-	-тіол
Гідроперокси	$-O-OH$	гідроперокси-	-
Аміни	$-NH_2$	аміно-	-амін
Етери	$-OR$	(R)-окси-	-
Сульфід	$-SR$	(R)-сульфаніл-	-
Перокси	$-O-OR$	(R)-перокси-	-

Характеристичні групи розташовані у порядку зменшення відносного старшинства

Характеристичні групи, які у систематичній номенклатурі позначають тільки префіксами [36]

Формула характеристичної групи	Префікс
-F	флуоро-
-Br	бромо-
-Cl	хлоро-
-I	йодо-
-N ⁺ ≡N	діазо-
-OR	(R)-окси-, алкокси-
-NO	нітрозо-
-OC ₆ H ₅	фенокси-
-NO ₂	нітро-
-SR	(R)-сульфаніл-, алкілсульфаніл-

Правила складання назв органічних речовин за номенклатурою IUPAC



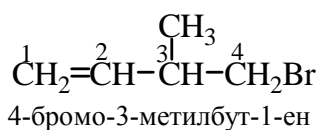


Природа характеристичної групи

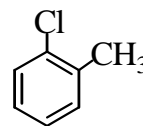
Характеристична група, яку позначають тільки префіксом

*Родоначальна структура –
або найдовший ланцюг, або
цикл*

Характеристична група сполучається з родоначальною структурою:

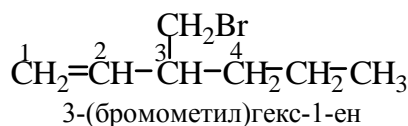


4-бромо-3-метилбут-1-ен

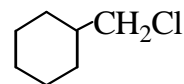


1-метил-2-хлоробензен

Характеристична група не сполучається з родоначальною структурою:



3-(бромометил)гекс-1-ен



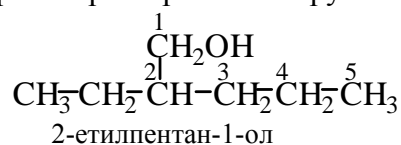
(хлорометил)циклогексан

Природа характеристичної групи

Старша характеристична група, яку позначають тільки суфіксом

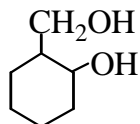
Родонаціальна структура – структура, яка безпосередньо сполучена з старшою характеристичною групою

Одна старша характеристична група:



Декілька однакових старших характеристичних груп, що сполучаються з різними структурними фрагментами

За родонаціальну структуру вибирають більш складну:



2-(гідроксиметил)циклогексанол

Природа характеристичної групи

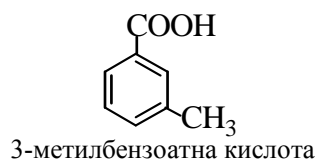
Старша характеристична група сполучена з бензеновим кільцем

Для деяких моноядерних аренів назва "бензен" не входить в родонаціальну структуру

Вибирають головну структуру

Родонаціальна структура + старша характеристична група

Анілін
Бензальдегід
Бензоатна кислота
Бензамід
Фенол



Визначення локантів у назвах органічних речовин

Локанти записують перед суфіксом або префіксом і відокремлюють з обох боків дефісом.
Локанти відокремлюють між собою комами

*Локанти
кратних зв'язків*

*Локанти старшої
характеристичної групи*

*Локанти
однакових
замісників*

Локанти кратних зв'язків

Спочатку зазначають локант подвійного зв'язку, а потім потрійного зв'язку

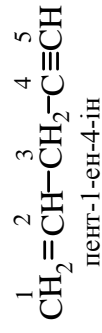
Подвійний і потрійний зв'язки знаходяться на різній відстані від кінців карбонового ланцюга

Кратні зв'язки повинні позначатися найменшими локантами:



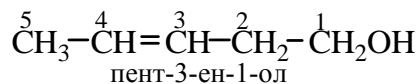
Подвійний і потрійний зв'язки знаходяться на однаковій відстані від кінців карбонового ланцюга

Напрямок нумерації визначає подвійний зв'язок:



Локанти старшої характеристичної групи

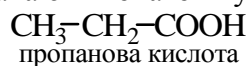
*Локант старшої
характеристичної групи
ставиться після локантів
кратних зв'язків*



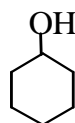
Локантами не позначають

Старші характеристичні групи альдегідів, карбонових кислот, естерів.

Ці групи завжди визначають початок нумерації:

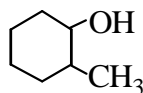


Замісники у молекулах монозаміщених похідних циклічної будови:



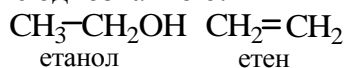
циклогексанол

Положення старших характеристичних груп у молекулах ди- та полізаміщених похідних циклічної будови:



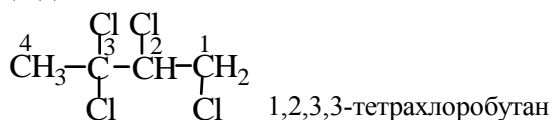
2-метилциклогексанол

Назва сполуки є однозначною:



Локанти однакових замісників

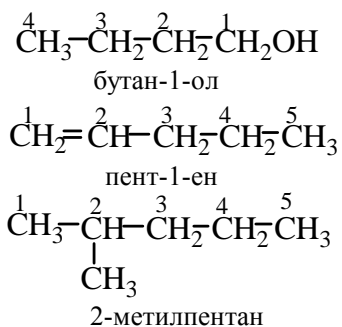
Якщо в молекулі є кілька однакових замісників, то локант повторюють у назві стільки разів, скільки є однакових замісників з додаванням множного префікса ди-, три-, тетра-, пента- тощо до назви замісника:



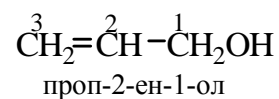
Принцип наименьших локантів

Найменшим локантом позначають

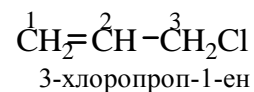
- старшу характеристичну групу;
- кратний зв'язок;
- замісники



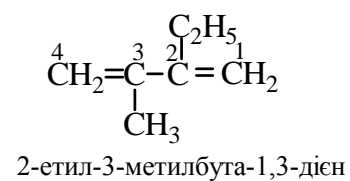
старшу характеристичну групу за наявності кратного зв'язку



кратний зв'язок за наявності характеристичної групи, що позначають тільки в префіксі



замісник, назву якого за алфавітом вживають раніше (при наявності рівновіддалених характеристичних груп чи кратних зв'язків)



Назви вуглеводневих замісників

Алкільний (арильний) замісник – замісник (структурний фрагмент), утворений відщепленням гідрогену від молекули алкану (Alk або R) або арену (Ar)

насичені

ненасичені

ароматичні

Назви одновалентних алкільних замісників будують шляхом заміни суфікса -ан у назві відповідного алкану на суфікс -ил (-іл)

Назви замісників будують додаванням до назви вуглеводню суфікса -ил (-іл)

C_6H_5 – феніл
 $C_6H_5CH_2$ – бензил

Назви двовалентних або тривалентних замісників, у яких дві або три валентності відходять від одного атома карбону, утворюють додаванням до назви відповідного одновалентного замісника закінчення **-іден** (двовалентні замісники), а тривалентних – **-идин** (тривалентні замісники)

Назви алканів та алкільних замісників [36]

Структурна формула та назва алкану	Структурна формула та назва алкільного замісника	Структурна формула та назва алкану	Структурна формула та назва алкільного замісника	
CH₄ метан	CH ₃ - метил	CH₃CH₂CH₃ пропан	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - пропіл	
	CH ₂ < метилен		CH ₃ -CH-CH ₃ ізопропіл	
	CH≡ метин (метилідин)		CH ₃ -CH ₂ -CH< пропіліден	
CH₃-CH₃ етан	CH ₃ -CH ₂ - етил		CH ₃ -C-CH ₃ ізопропіліден	
	CH ₃ -CH< етиліден		CH ₃ -CH-CH ₂ пропан-1,2-дііл	
	-CH ₂ -CH ₂ - етилен		CH ₃ -CH ₂ -C≡ пропілідин	
	CH ₃ -C≡ етилідин		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - триметилен	
CH₃CH₂CH₂CH₃ бутан	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - бутил		CH₃(CH₂)₃CH₃ пентан	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ - пентил
	CH ₃ -CH-CH ₂ -CH ₃ втор-бутил			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ неопентан
	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH< бутиліден		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ неопентил	
	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -C≡ бутилідин			











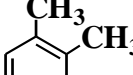
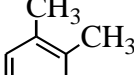

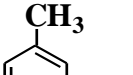
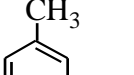


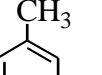
Продовження таблиці “Назви алканів та алкільних замісників”

Структурна формула та назва алкану	Структурна формула та назва алкільного замісника	Структурна формула та назва алкану	Структурна формула та назва алкільного замісника	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{ізобутан} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{ізобутил} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{ізопентан} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{ізопентил} \end{array}$	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH} < \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{ізобутиліден} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{трет-бутил} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{трет-пентил} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C} \leq \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{ізобутилідин} \end{array}$			

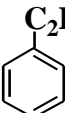
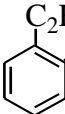





Назви замісників ненасичених вуглеводнів [36]

Структурна формула та назва вуглеводню	Структурна формула та назва вуглеводневого замісника	Структурна формула та назва вуглеводню	Структурна формула та назва вуглеводневого замісника
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ етен	$\text{CH}_2=\text{CH}-$ вініл (етеніл)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ бут-1-ен	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ бут-1-еніл
	$\text{CH}_2=\text{C}<$ вініліден (етеніліден)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ бут-2-ен	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ кротил (бут-2-еніл)
	$-\text{CH}=\text{CH}-$ вінілен (етенілен)		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ бут-2-енілен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ пропен	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ пропен-1-іл	$\text{CH}\equiv\text{CH}$ етин (ацетилен)	$\text{CH}\equiv\text{C}-$ етиніл (ацетиленіл)
	$\text{CH}_3-\underset{\text{ }}{\text{C}}=\text{CH}_2$ ізопропеніл	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ пропін	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ пропін-1-іл
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ аліл (проп-2-еніл)		$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ пропін-2-іл (проп-2-ініл)
	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}<$ пропеніліден		
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}<$ аліліден		

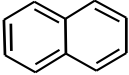
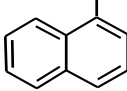
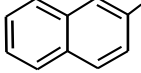
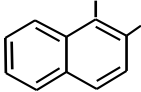
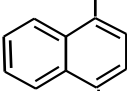
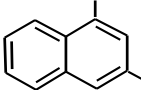
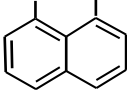
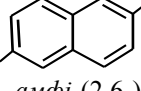
Назви замісників однойдерних аренів [36]

Структурна формула та назва вуглеводню	Структурна формула та назва вуглеводневого замісника	Структурна формула та назва вуглеводню	Структурна формула та назва вуглеводневого замісника
 бензен	 феніл	 толуен	 <i>o</i> -толіл
	 <i>o</i> -фенілен		 <i>m</i> -толіл
	 <i>m</i> -фенілен		 <i>p</i> -толіл
	 <i>p</i> -фенілен		 бензил
 <i>o</i> -ксилен	 2,3-ксиліл		 бензиліден
 <i>m</i> -ксилен	 2,4-ксиліл		 бензилідин
 <i>p</i> -ксилен	 2,5-ксиліл		

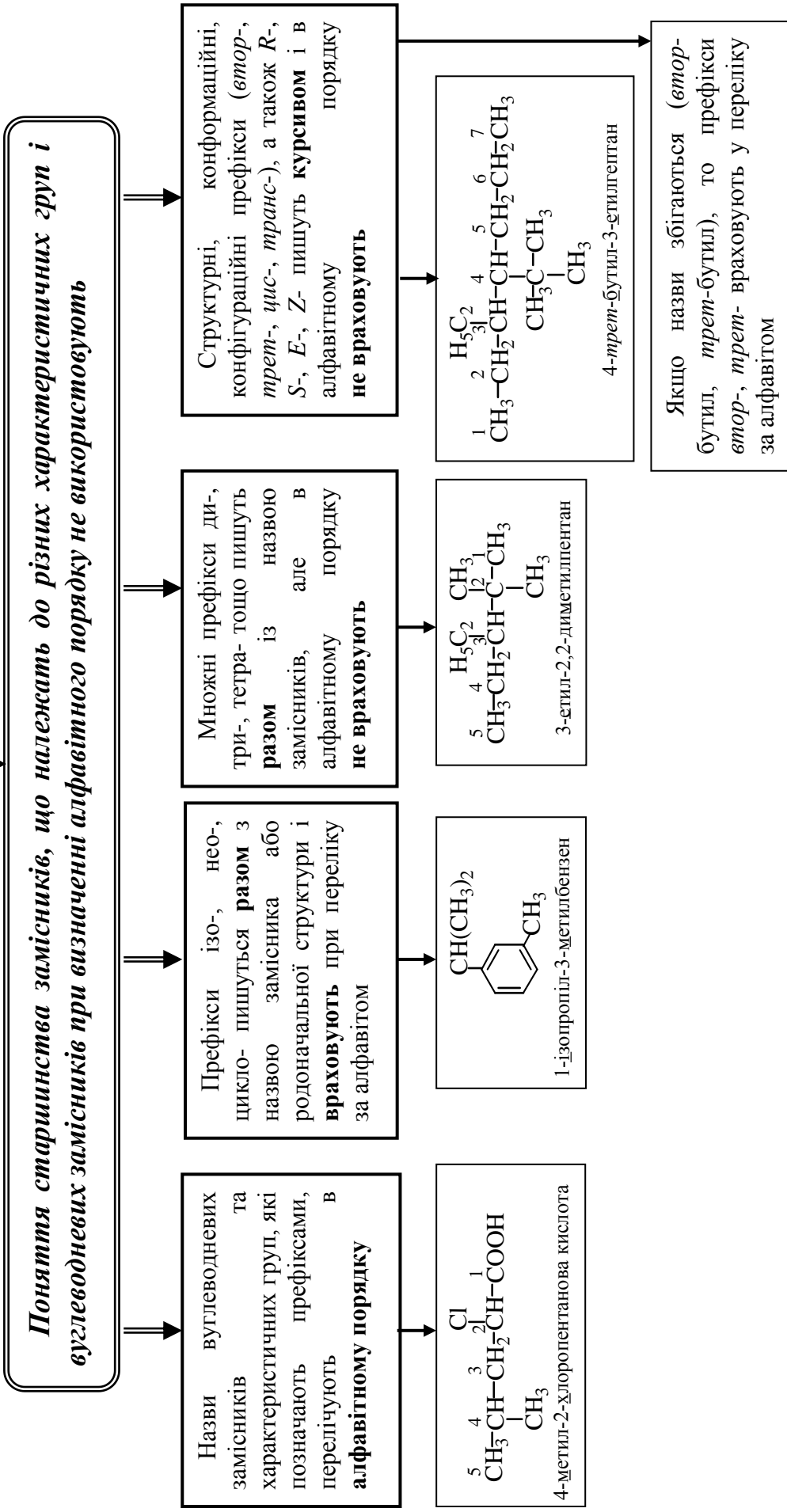
**Продовження таблиці “Назви
замісників одноядерних аренів”**

Структурна формула та назва вуглеводню	Структурна формула та назва вуглеводневого замісника	Структурна формула та назва вуглеводню	Структурна формула та назва вуглеводневого замісника
C_2H_5  етилбензен	C_2H_5  2-етилфеніл (о-етилфеніл)	$\text{CH}=\text{CH}_2$  стирен	$\text{CH}=\text{CH}-$  стирил
	CH_2-CH_2-  фенетил	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$ дифенілметан	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-$ бензгідрил (дифенілметил)
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  кумен	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  3-куміл (м-куміл)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ трифенілметан	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-$ тритил (трифенілметил)

Назви замісників нафталену [36]

Структурна формула та назва вуглеводню	Структурна формула та назва вуглеводневого замісника
 нафтален	 1-нафтил
	 2-нафтил
	 <i>орто</i> -(1,2-)
	 <i>пара</i> -(1,4-)
	 <i>мета</i> -(1,3-)
	 <i>пері</i> -(1,8-)
	 <i>амфі</i> -(2,6-)

Визначення алфавітного порядку замісників у назвах органічних речовин



Правила українського правопису для назв органічних речовин

-*ил, ін, -іт, -ід* → після б, в, г, к, м, н, п, ф, х

і змінюється на *ї* → після голосних

-*ен* → після приголосних

-*єн* → після голосних

ди- → перед приголосними

ді- → перед голосними

три-, гідрокси-, метокси-, карбокси-, бі- → варіювання останніх літер не відбувається

Зберігаються традиційні назви

насичені (метан, етан, пропан, бутан, ізобутан, ізопентан, неопентан)

ненасичені (ален, ізопрен, ацетилен)

арени (бензен, толуен, ксилен, кумен, стирен, нафтален)

спирти (етиленгліколь, гліцерол)

аміни (анілін, толуїдин)

феноли (фенол, анізол, крезол, пірокатехол, резерцинол, гідрохінон, пікратна кислота)

кетони (ацетон, ацетофенон, бензофенон)

кислоти (форміатна, ацетатна, пропіонатна, бутиратна, ізобутиратна, пальмітатна, стеаратна, акрилатна, метакрилатна, олеатна, малонатна, сукцинатна, глутаратна, адипінатна, малеатна, фумаратна, гліколятна, лактатна, гліцератна, тартратна, цитратна, гліоксилатна, піруватна, бензоатна, фталатна, ізофталатна, терефталатна та ін.)



Фізичні властивості органічних речовин

Полярність молекул

Молекула полярна, якщо центр негативного заряду не співпадає з центром позитивного. Така молекула є *диполем* – \rightarrow . Молекула володіє дипольним моментом:

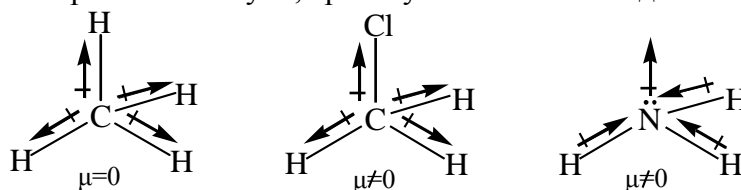
$$\mu = e \cdot l,$$

де e – величина заряду,

l – відстань між центрами зарядів

Дипольний момент молекули – сумарний дипольний момент (векторна сума) моментів індивідуальних зв'язків

Полярність молекули можна передбачати, виходячи з її будови. Полярність зв'язків визначається за електронегативністю атомів. Якщо відомі кути між зв'язками, то можна визначити полярність молекули, враховуючи також неподілені пари електронів:



Для органічних речовин характерні три агрегатних стани:
газоподібний, рідкий, твердий

Агрегатний стан

**Фізичні властивості
органічних речовин**

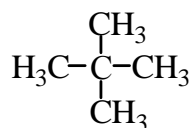
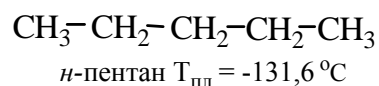
Плавлення

Плавлення – процес зміни упорядкованого розташування частинок в кристалічній решітці у невпорядковане розташування, яке характерне для рідин. Плавлення відбувається при температурі, коли теплова енергія частинок достатньо велика, щоб перебороти сили усередині кристала, які утримують частинки в певному положенні.

Іонні сполуки – тугоплавкі. Іонний зв'язок можна розірвати тільки при високій температурі.

Неіонні сполуки – низькоплавкі. У вузлах кристалічної решітки, як правило, розташовані молекули. Між ними існують слабкі сили міжмолекулярної взаємодії (сили Ван-дер-Ваальса, водневі зв'язки).

На температуру плавлення впливають і геометричні фактори упакування молекул в кристалічній решітці. Чим більш симетрична молекула, тим щільніше і міцніше її упакування в кристалі і тим вище температура плавлення:



неопентан $T_{\text{пл.}} = -20^\circ\text{C}$

Температура плавлення сполук нерозгалуженої будови вище температури плавлення сполук розгалуженої будови. Чим більше молярна маса молекул, тим вище температура плавлення речовин

Фізичні властивості органічних речовин

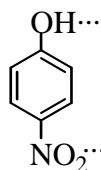
Кипіння

Кипіння – процес виривання з рідини окремих частинок або пар протилежно заряджених йонів. Це відбувається, коли досягається температура, при якій теплова енергія частинок достатньо висока, щоб перебороти сили, що утримують їх у рідині.

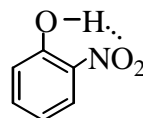
Температура кипіння молекулярних сполук нижче температури кипіння йонних тому, що міжмолекулярні сили слабше утримують молекули між собою.

Наявність водневих зв'язків між молекулами обумовлює більш високу температуру кипіння: $T_{\text{кип.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) > T_{\text{кип.}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) > T_{\text{кип.}}(\text{C}_2\text{H}_6)$.

Внутришньомолекулярний водневий зв'язок також впливає на температуру кипіння:



p-нітрофенол



o-нітрофенол

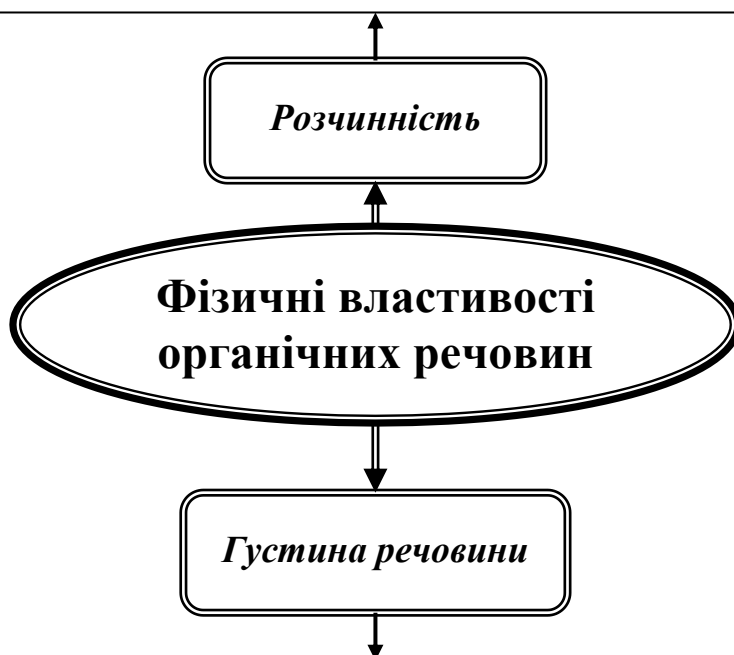
$$T_{\text{кип.}}(\textit{p}\text{-нітрофенол}) > T_{\text{кип.}}(\textit{o}\text{-нітрофенол})$$

Зі збільшенням молярної маси для сполук одного класу температура кипіння підвищується. Для гомологічних рядів зі збільшенням довжини ланцюга на один атом карбону температура кипіння речовин збільшується на 20-30 °С.

Ізомер з розгалуженим ланцюгом має більш низьку температуру кипіння, ніж ізомер з нерозгалуженим ланцюгом. Чим більше розгалуження, тим нижче температура кипіння. Форма розгалужених молекул наближається до сферичної, при цьому площа поверхні зменшується і зменшується сила міжмолекулярної взаємодії

При розчиненні твердої речовини чи рідини відбувається розрив зв'язків між структурними одиницями (йонами чи молекулами) і утворюються нові зв'язки між структурними одиницями речовини і розчинника.

Йонні сполуки, як правило, розчиняються тільки у воді, деяких полярних розчинниках за рахунок йон-дипольної взаємодії. Розчинність неіонних сполук визначається головним чином їх полярністю. Неполлярні та малополярні речовини розчиняються у неполярних і малополярних розчинниках. Сили взаємодії між молекулами речовини, що розчиняється, і сили взаємодії між молекулами розчинника замінюються подібними силами взаємодії між молекулами речовини, що розчиняються, і молекулами розчинника. Сильно полярні органічні сполуки добре розчиняються у воді за рахунок утворення диполь-дипольної взаємодії (можливо і водневого зв'язку) між молекулами розчинника і молекулами речовини, що розчиняється



Густина речовини (г/см^3 , кг/м^3) – відношення маси m речовини (x) до її об'єму V :

$$\rho(x) = \frac{m(x)}{V(x)}$$

Відносна густина – відношення густини даної речовини до густини іншої речовини за певних умов. Відносну густина d рідких і твердих речовин звичайно прийнято визначати по відношенню до густини дистильованої води $\rho(\text{H}_2\text{O})$ при 4°C :

$$d(x) = \frac{\rho(x)}{\rho(\text{H}_2\text{O})}$$

Величину d можна також визначати як відношення маси даної речовини при певній температурі до маси дистильованої води в тому ж об'ємі при цій же температурі.

Густина має важливе значення для встановлення чистоти речовини, для характеристики сумішей, розпізнавання рідких ізомерів, а також для розрахунків молекулярної рефракції, парахору та ін.

Фізичні властивості органічних речовин

Оптична активність

Сполуки, що обертають площину поляризованого світла, називаються *оптично активними*. Якщо обертання площини поляризації здійснюється управо (за годинниковою стрілкою), то речовина – *правообертаюча (+)*, якщо уліво (проти годинникової стрілки) – *лівообертаюча (-)*.

За допомогою приладу, що називається *поляриметр*, можна визначити не тільки сам факт обертання та його напрямок, але також і величину обертання. При певній довжині трубки поляриметра та концентрації розчину величина обертання, як і напрямок, будуть характерними для кожної індивідуальної оптичної сполуки.

Питоме обертання – це величина обертання, що спостерігається в трубці довжиною 1 дм для розчину, що містить досліджувану речовину масою 1 г в розчині об'ємом 1 см³:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l\rho}, \text{ або } [\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{lC}$$

де $[\alpha]_D^{20}$ – питоме обертання;

α – обертання, що спостерігається, град;

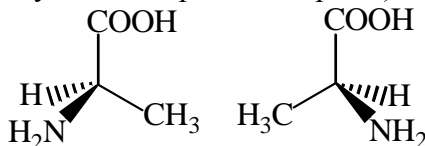
l – довжина трубки, дм;

ρ – густина чистої речовини, г/см³;

C – концентрація розчину, г/см³.

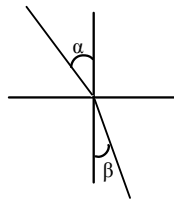
Питоме обертання – це така ж властивість сполуки, як температура плавлення і кипіння, густина чи показник заломлення.

Речовини, що обертають площину поляризації незалежно від фізичного стану, мають асиметрично побудовані молекули. Оптично активні речовини, які обертають поляризоване світло на однаковий кут, але у різному напрямку, мають молекули, що є дзеркальним зображенням одна одної (містять асиметричний атом карбону або є антропоізомерами):



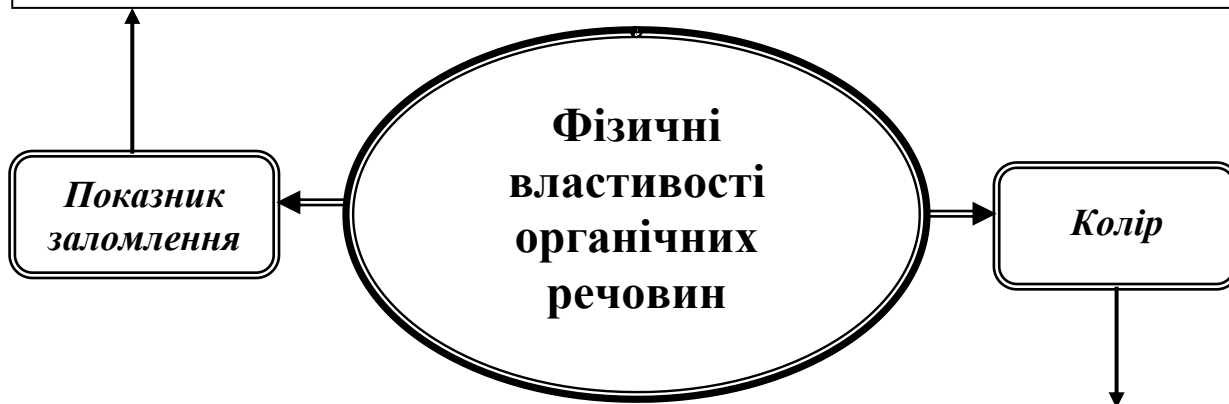
Коли світло падає з менш щільного середовища (вакуум чи повітря) в більш щільне, воно змінює свій напрямок. *Показником заломлення n* називається відношення синуса кута падіння α до синуса кута заломлення β :

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$



Показник заломлення є характерною величиною кожної індивідуальної речовини, але залежить від температури і довжини хвилі світла, що падає. Його вимірюють за допомогою приладу – *рефрактометру*.

Показник заломлення є критерієм для встановлення чистоти речовини і визначення його концентрації в розчині. В той же час, цей показник використовується для ідентифікації речовини, встановлення її будови, а також для визначення дипольного моменту



Видима частина спектру електромагнітного випромінювання охоплює область від 400 до 750 нм. Біле світло містить випромінювання усіх довжин хвиль цієї спектральної області. Якщо речовина повністю пропускає чи повністю відбиває промінь видимої частини спектру, вона здається безбарвною чи білою. Це характерно для більшості органічних речовин. В тих випадках, коли сполука адсорбує майже біле світло і відбиває тільки в невеликій спектральній області, вона здається забарвленою і має колір відбитих хвиль.

Колір речовини залежить від її будови. Речовини, молекули яких містять тільки прості зв'язки або прості зв'язки з ізольованими кратними зв'язками, майже завжди безбарвні. Виключення – нітрозосполуки.

Необхідним структурним фактором, що викликає появу забарвлення органічних сполук, є наявність спряженої системи двох чи більше хромофорів. *Хромофори* – це ненасичені групи ($-\text{N}=\text{N}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $=\text{C}=\text{O}$), які відповідають за колір органічних сполук.

Введення в спряжену систему замісників, які здатні подавати чи відтягувати електрони, призводить звичайно до збільшення довжини ланцюга спряження. Це особливо характерно для випадку, коли електроноакцепторна група ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CO}$, $-\text{NO}_2$) знаходиться на одному кінці системи, а електронодонорна ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$) – на іншому. Ці групи називаються *ауксохромами*.

Таким чином, забарвлення органічних сполук розглядається як наслідок специфічної електронної будови, при цьому особлива роль відводиться зміщенню валентних електронів і перерозподілу густини електронної хмари між хромофорами

Фізичні властивості органічних речовин

Запах

Відчуття запаху з'являється при фізичному контакті молекул речовини з органами чуття.

Відсутні чіткі закономірності, які б зв'язували склад, будову, хімічні властивості органічних речовин з запахом. Наприклад, речовини різного складу і будови розетол, фенілетанол, гераніол, пеларгол мають запах троянди. В той же час на прикладі одноатомних спиртів встановлено:

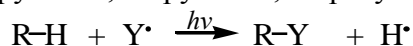
- перші члени гомологічного ряду спиртів легко розчиняються у сильно обводненій слизовій оболонці носа, що забезпечує легкий доступ молекул C_1-C_4 до мембран нервових клітин органів чуття;
- середні члени гомологічного ряду C_5-C_6 мають найбільш сильний запах;
- пари спиртів C_7-C_8 мають максимальну силу запаху, що пояснюється їх леткістю;
- починаючи з C_9 сила запаху знижується.

В ряду похідних бензену введення замісника у 4 положення сильно підвищує силу запаху, ніж введення цього ж замісника в положення 2 чи 3.

Запахи ізомерів часто досить схожі

Насичені сполуки – це органічні сполуки, в скелетах молекул яких містяться тільки одинарні зв'язки (атом карбону знаходиться у стані sp^3 -гібридизації).

Насичені вуглеводні інертні по відношенню до нуклеофільних і слабких електрофільних реагентів, але вступають в реакції радикального заміщення (галогенування, сульфохлорування, нітрування, нітрузування):



**Насиченість
органічних речовин**

**Хімічні властивості
органічних речовин**

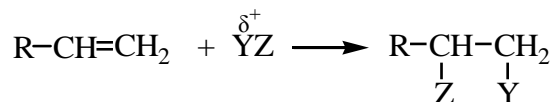
**Ненасиченість
органічних речовин**

Ненасичені сполуки – це органічні сполуки, в скелетах молекул яких містяться кратні зв'язки (подвійні чи потрійні).

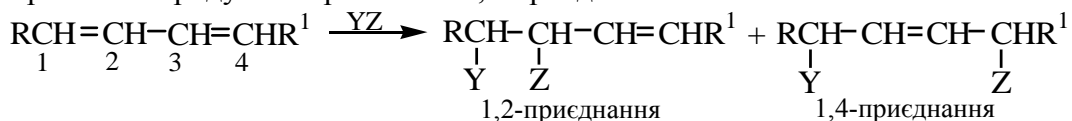
Атоми карбону при кратних зв'язках знаходяться у стані sp^2 - чи sp -гібридизації.

Завдяки високій поляризованості та відносно низькій енергії утворення π -зв'язків, ненасичені сполуки легко вступають в реакції приєднання за кратними зв'язками.

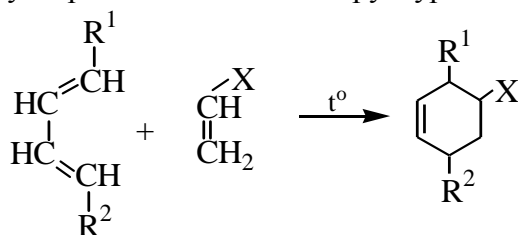
Для ненасичених вуглеводнів характерно електрофільне і радикальне приєднання:



Дієнові вуглеводні містять в молекулі два подвійних зв'язки С=С. Хімічні властивості дієнів зі спряженими зв'язками найбільш специфічні. Так, в реакціях електрофільного і радикального приєднання (наприклад, при взаємодії з галогенами та гідроген галогенідами) поряд з продуктами 1,2-приєднання утворюються продукти спряженого 1,4-приєднання:



Для дієнових сполук характерний дієновий синтез (реакція Дільса-Альдера). Приєднання речовин (дієнофілів), що містять кратний зв'язок, який активований сусідньою електроноакцепторною групою (=C=O, =C=N-, -C≡N), відбувається в 1,4-положення дієнів з утворенням циклічних структур:



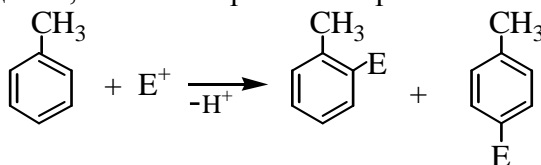
Дієновість органічних речовин

**Хімічні властивості
органічних речовин**

Ароматичність органічних речовин

Ароматичні системи – це планарні циклічні системи, в яких усі атоми циклу приймають участь в утворенні єдиної спряженої системи, що включає, відповідно правилу Хюккеля, $4n+2$ електронів.

Ароматичність – сукупність специфічних властивостей спряжених моно- і поліциклічних сполук, що володіють замкнутою π -електронною хмарою. В реакціях утворюються, як правило, продукти електрофільного чи нуклеофільного заміщення, в яких зберігається ароматична система:

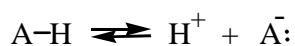


Зв'язки між атомами циклу в ароматичних сполуках мають довжину проміжну між довжиною одинарного та довжиною подвійного зв'язків

Хімічні властивості органічних речовин

Кислотно-основні властивості органічних речовин

За *Бренстедом-Лоурі* кислоти – це сполуки, що віддають протон, а основи – сполуки, що приєднують протон:

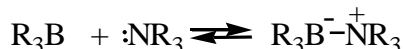


кислота \rightleftharpoons протон + основа

Кислота і основа взаємозв'язані процесами приєднання і відщеплення протона: структура $A-H$ чи B^+-H є спряженою кислотою основи $A:^-$ чи $B:$. Заряд кислоти і основи не має значення (NH_4^+ – кислота).

Високій кислотності кислоти відповідає низька основність відповідної спряженої основи і навпаки.

За *Льюїсом* кислоти – це сполуки з нестачею електронів, основи – сполуки з вільними електронними парами чи подвійними зв'язками:



Кислотність і основність є відносними властивостями, які виявляються тільки у присутності компонентів кислотно-основної взаємодії.

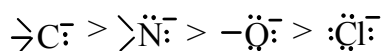
Між силою кислоти ($A-H$ чи B^+-H) і спряженою з нею основою $A:^-$ чи $B:$ існує наступна залежність: чим слабше кислота, тим більша сила спряженої з нею основи і навпаки.

Кислотність органічної сполуки $A-H$ чи B^+-H залежить від багатьох факторів, основним з яких є більш висока стабільність $A:^-$ чи $B:$ в порівнянні з $A-H$ чи B^+-H

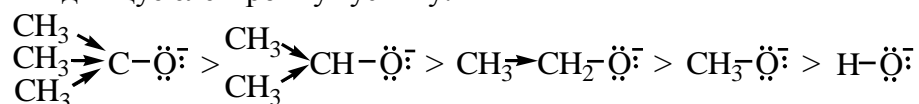
Кислотно-основні властивості органічних речовин

Сила основ

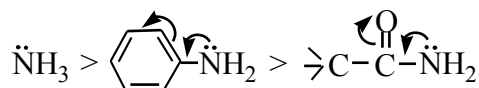
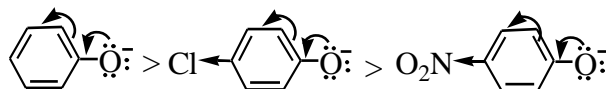
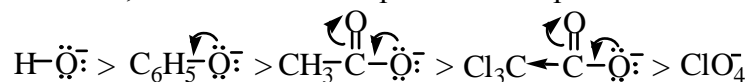
1. Сила основ тим більша, чим менше електронегативність атома, який має негативний заряд:



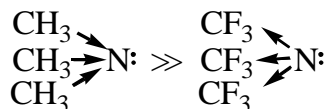
2. Сила основи тим більша, чим сильніше виявляється електронодонорний вплив, який підвищує електронну густину:



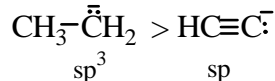
3. Основа тим слабша, чим більше електроноакцепторний вплив:



-I-Ефект зменшує силу основ:



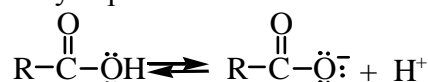
4. Вплив гібридизації на силу основ:



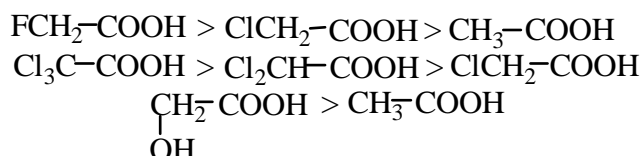
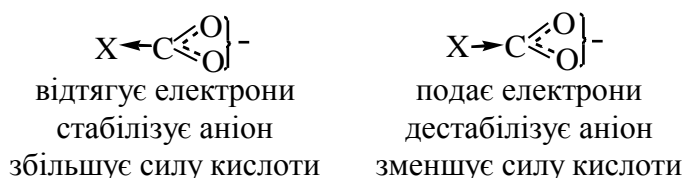
Кислотно-основні властивості органічних речовин

Сила кислот

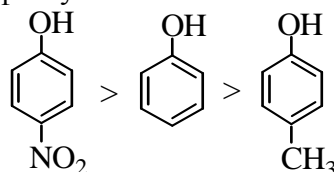
1. Електронні ефекти впливають на силу органічних кислот. Електроноакцепторні ефекти, які відтягують електрони, полегшують йонізацію з відривом протона у карбонових кислот:



Такий вплив зростає зі збільшенням електронегативності груп та зменшується з відстанню:

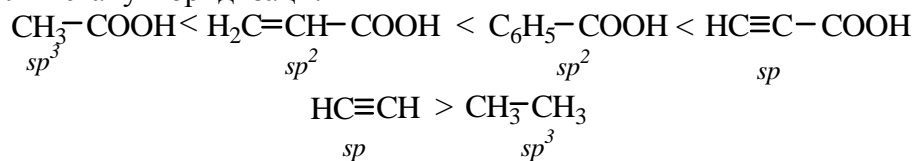


2. Кислотність фенолів збільшується при наявності в молекулі електроноакцепторних груп внаслідок індукційного впливу в будь-якому положенні та мезомерного ефекту в *o*- і *m*-положеннях:



3. В ароматичних кислотах замісники по різному впливають в залежності від того в *n*- чи *m*-положеннях вони знаходяться. Групи -CH₃, -OH, -NH₂ зменшують силу кислот, а -Cl, -NO₂ – збільшують. Групи -OH та -OCH₃, якщо знаходяться в *m*-положенні виявляють *-I*-ефект і збільшують силу кислоти. Якщо ці групи знаходяться в *n*-положенні – за рахунок *+M*-ефекту зменшують силу кислоти.

4. Вплив стану гібридизації:



Нуклеофільними реагентами називаються частинки з елетронодонорними властивостями, які утворюють зв'язок в реакції зі своїм партнером-електрофілом, віддаючи неподілену пару електронів чи обидва зв'язуючих електрона полярного зв'язку.

До нуклеофілів належать аніони з неподіленими парами електронів, йонні пари та нейтральні молекули з сильно полярним зв'язком, який здатний до йонізації.

Класифікація в залежності від типу нуклеофільного атома:

Н-нуклеофіли: H^- ; $\text{BH}_4^- \text{Met}^+$; $\text{AlH}_4^- \text{Met}^+$.

С-нуклеофіли: $\text{R}^- \text{Met}^+$ (карбоаніони);

$\text{R}^{\delta-} \text{Met}^{\delta+}$ (металоорганічні сполуки); алкени, арени, алкадієни.

Н-нуклеофіли: $\text{R}^1 \text{R}^2 \ddot{\text{N}}^- \text{Met}^+$ (аміди металів та їх похідні); $\text{R}_3 \ddot{\text{N}}^-$; $\text{R}_2 \text{HN}^-$; RNH_2^- ; $\ddot{\text{N}}\text{H}_3^-$.

О-нуклеофіли: $\text{H}\ddot{\text{O}}^- \text{Met}^+$; $\text{R}\ddot{\text{O}}^- \text{Met}^+$; $\text{H}_2\ddot{\text{O}}^-$; $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$.

S-нуклеофіли: $\text{H}\ddot{\text{S}}^- \text{Met}^+$; $\text{R}\ddot{\text{S}}^- \text{Met}^+$; $\text{H}_2\ddot{\text{S}}^-$; $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$.

Галогенід-іони: $:\ddot{\text{F}}^- \text{Met}^+$; $:\ddot{\text{Cl}}^- \text{Met}^+$; $:\ddot{\text{Br}}^- \text{Met}^+$; $:\ddot{\text{I}}^- \text{Met}^+$

Електрофільно-нуклеофільні властивості органічних речовин

Електрофільними реагентами називаються частинки з елетроноакцепторними властивостями, які утворюють зв'язок в реакції зі своїм партнером-нуклеофілом, акцептуючи обидва неподілені електрони партнера.

До електрофілів належать катіони з вільною орбітальною, йонні пари і нейтральні молекули з сильно полярним зв'язком, який здатний до йонізації. До електрофілів належать також усі нейтральні сполуки, які містять атоми з вільними орбіталями або які володіють високою спорідненістю до електрона.

Класифікація в залежності від типу електрофільного атома:

Н-електрофіли: $\text{H}^+ \text{An}^-$ (сильні кислоти).

С-електрофіли: $\text{R}_3 \text{C}^+ \text{X}^-$ (карбокатиони);

сполуки з сильно полярним зв'язком: $\text{R}_3 \overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{X}}$; $\text{R}_2 \overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{Y}}$; $\text{R} \overset{\delta+}{\text{C}} \equiv \overset{\delta-}{\text{N}}$; хінони.

В-електрофіли: BF_3 ; BCl_3 ; BR_3 .

Н-електрофіли: $\overset{+}{\text{N}}\text{OX}^-$ (солі нітрозонію); $\overset{+}{\text{N}}\text{O}_2 \text{X}^-$ (солі нітронію);

$\overset{+}{\text{R}}\text{N}_2 \text{X}^-$ (солі діазонію); $\text{R}_2 \overset{+}{\text{N}}-\text{X}$.

О-електрофіли: $\text{R}-\overset{\delta+}{\text{O}}-\overset{\delta-}{\text{X}}$; $\text{R}-\overset{\delta+}{\text{O}}-\overset{\delta-}{\text{O}}-\text{R}$.

S-електрофіли: $\text{R}-\overset{\delta+}{\text{S}}-\overset{\delta-}{\text{X}}$; $\text{HSO}_3 \overset{+}{\text{X}}^-$; SO_3 .

Галогени: F_2 ; Cl_2 ; Br_2 ; I_2 .

Галогеніди металів: AlCl_3 ; FeCl_3 ; FeBr_3 ; SnCl_4 .

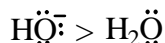
Катіони металів: Hg^{2+} ; Ag^+

Нуклеофільність органічних речовин

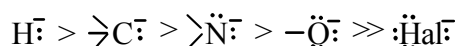
Нуклеофільність – атака направлена на атом карбону.

Основність – атака направлена на атом гідрогену.

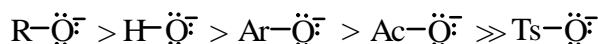
1. Нуклеофільність і основність аніонів більша, ніж нуклеофільність нейтральних молекул:



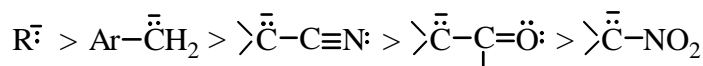
2. Нуклеофільність і основність збільшується зі зменшенням електронегативності атома:



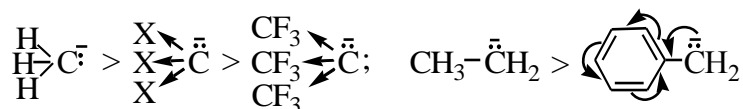
3. Для оксигенопохідних основність і нуклеофільність зменшується при наявності *-I*-ефекту і збільшується під впливом *+I*-ефекту:



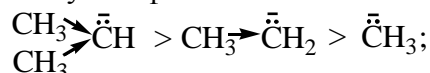
4. Для карбоаніонів основність і нуклеофільність зменшується, якщо збільшується їх стійкість:



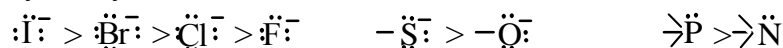
-M- і *-I*-ефекти стабілізують аніони, зменшуючи нуклеофільність:



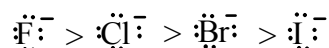
+M- і *+I*-ефекти збільшують нуклеофільність:



5. В звичайних умовах нуклеофільність збільшується зі збільшенням радіуса атома. Це може бути обумовлено сольватацією:



У розчинниках, які не сольватують аніони, послідовність нуклеофільності для йонів галогенів зворотня:

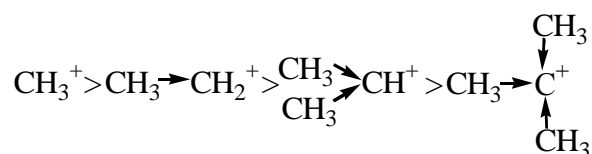


Електрофільність органічних речовин

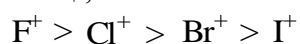
1. Електрофільні агенти тим більш реакційноздатні, чим менше їх електронна густина і чим менш компенсований дефіцит електронів.

2. Електрофільність катіонів більша, ніж електрофільність нейтральних молекул:
 $H^+ > H_2O$

3. Чим більш стійкий карбокатион за рахунок *+I*- чи *+M*-ефекту, тим в більшому ступені компенсований дефіцит електронів і тим меншою електрофільністю він володіє:



4. Чим більше електронегативність елемента, який має дефіцит електронів в своїй оболонці, тим він більш електрофільний:



5. Неорганічні йони NaI^+ , NO^+ , NO_2^+ , SO_3H^+ , OH^+ , $ArSO_2^+$ більш електрофільні, ніж H^+ , який вони заміщують.

Йон $Hg^+ - O - COCH_3$ електрофільний в малому ступені.

6. Йони металів CH_3COOHg^+ та Ag^+ менш електрофільні, ніж йони галогенів

Окисно-відновні властивості органічних речовин

Реакції відновлення

Реакції відновлення відбуваються з перенесенням електронів від реактиву багатого електронами – відновника – до речовини, яка відновлюється.

Реакція може відбуватися за рахунок передачі неспарених електронів, шляхом зв'язування молекулярного водню.

До атаки відновника чутливі центри зі зниженою електронною густиною

Реакції окиснення

Реакції окиснення відбуваються внаслідок відриву електронів від молекули, яка здатна окиснюватися реактивом, що має нестачу електронів.

Реакція може відбуватися з відривом або пари електронів, або одного електрона.

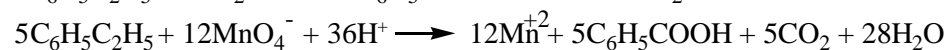
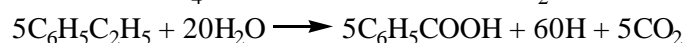
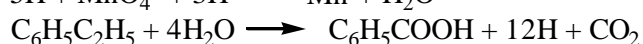
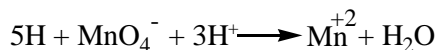
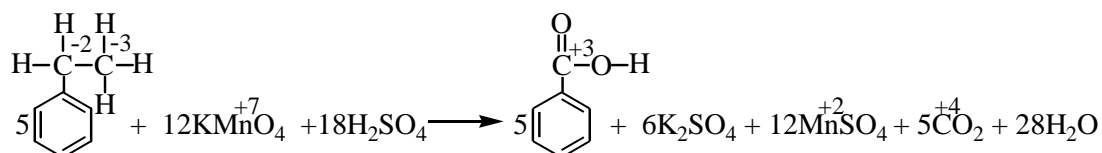
Найбільш чутливі до окиснення центри, що мають найбільшу електронну густиною.

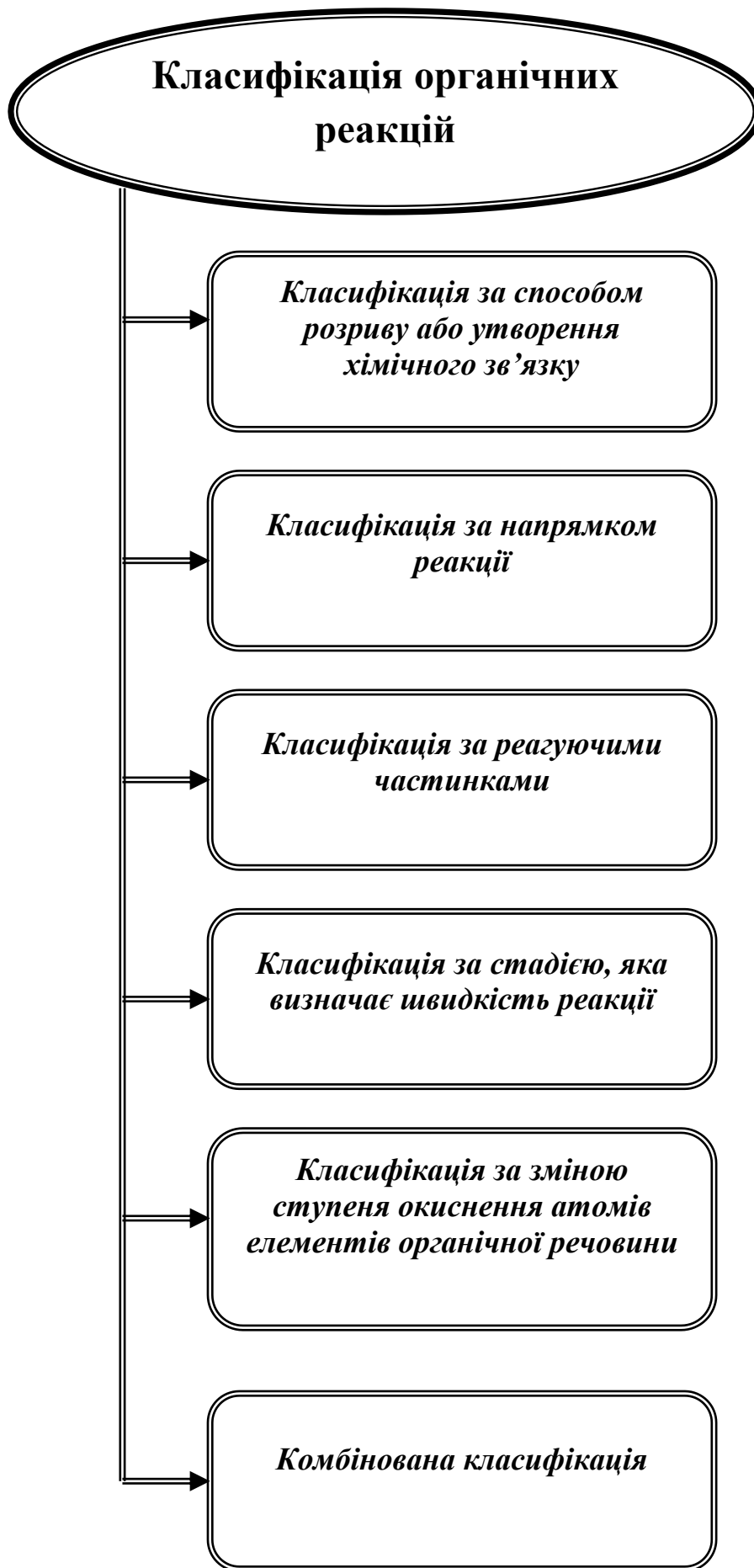
До таких центрів відносяться:
електронні пари гетероатомів, кисню,

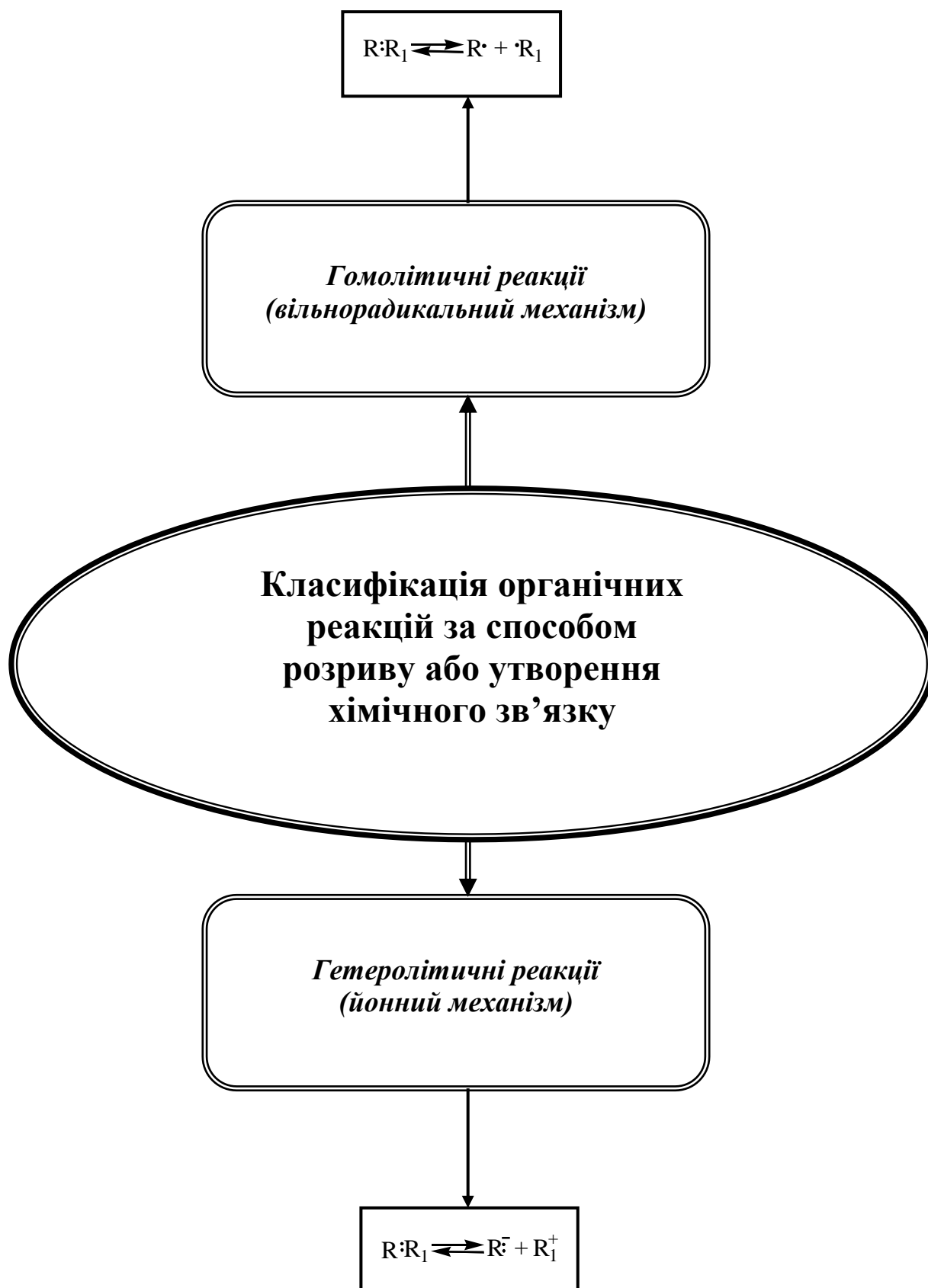
π -електронні пари подвійних (C=C) зв'язків,

σ -електронні пари активованих зв'язків
 $\geq\text{C}-\text{H}$

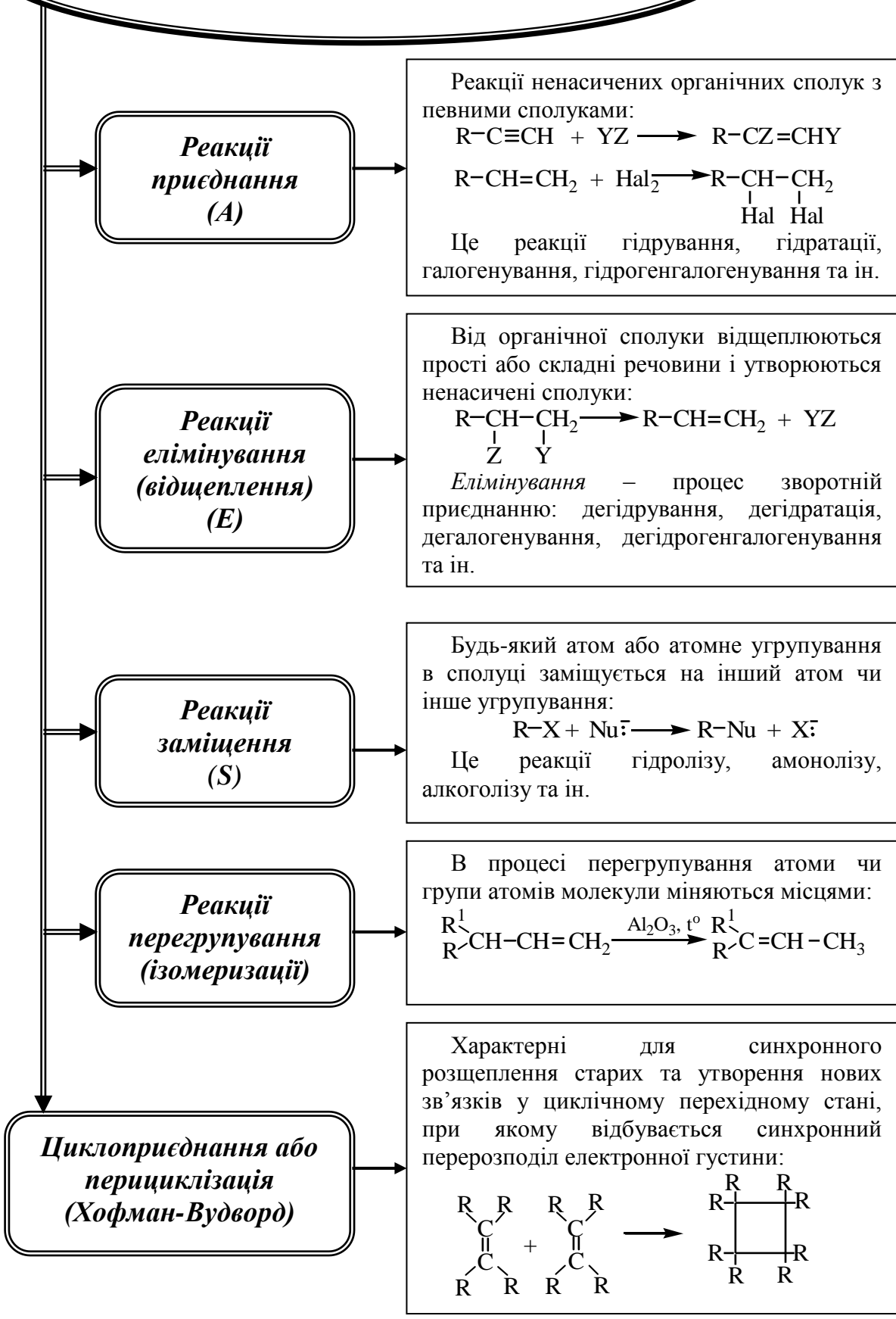
Відновлення і окиснення відбуваються або у атома карбону, або у гетероатома







Класифікація органічних реакцій за напрямком реакції



Класифікація органічних реакцій за реагуючими частинками

Один з партнерів, що приймає участь у реакції, вважають реагентом, електронний характер якого визначає класифікацію реакції

Радикальна реакція (R)



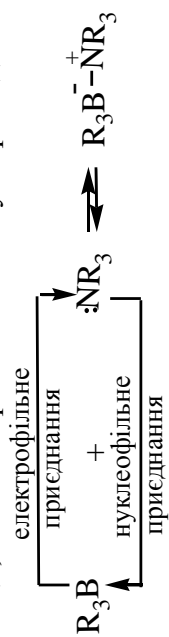
Нуклеофільна реакція (N)



Електрофільна реакція (E)



Твердження, що та чи інша реакція є нуклеофільною або електрофільною умовно і завжди відноситься до реагенту. Однак, нуклеофільні та електрофільні реакції нерозривно взаємопов'язані між собою, тому позначення речовини, що приймає участь в реакції, словами "реагент" або "субстрат" довільне:



**Класифікація органічних реакцій за стадією, яка
визначає швидкість реакцій**

Швидкість реакції визначається найбільш повільною стадією. В залежності від кількості частинок, що приймають участь в цій стадії, розрізняють:

*Мономолекулярні
реакції*

*Біомолекулярні
реакції*

*Реакції вищої молекулярності
або полімолекулярності*

Класифікація за зміною ступеня окиснення атомів елементів органічних речовин

Без зміни ступеня окиснення

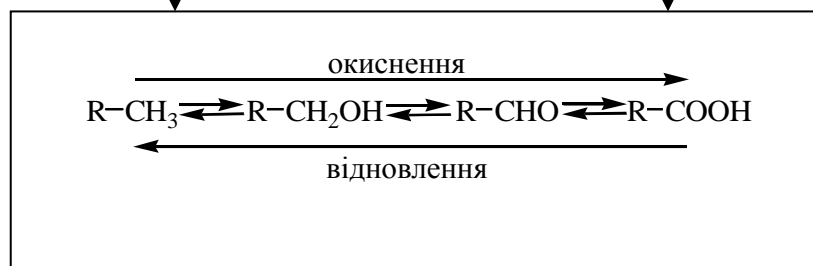
кисотно-основні

Зі зміною ступеня окиснення

окисно-відновні

Окиснення полягає у введенні до субстрату атома (атомів) кисню і (або) відщеплення атома (атомів) водню

Відновлення зумовлене як приєднанням атомів водню за місцем кратних зв'язків, так і заміною гетероатомів на атом водню

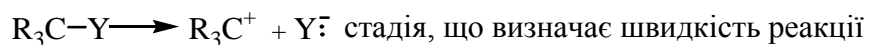


Комбінована класифікація реакцій органічних речовин

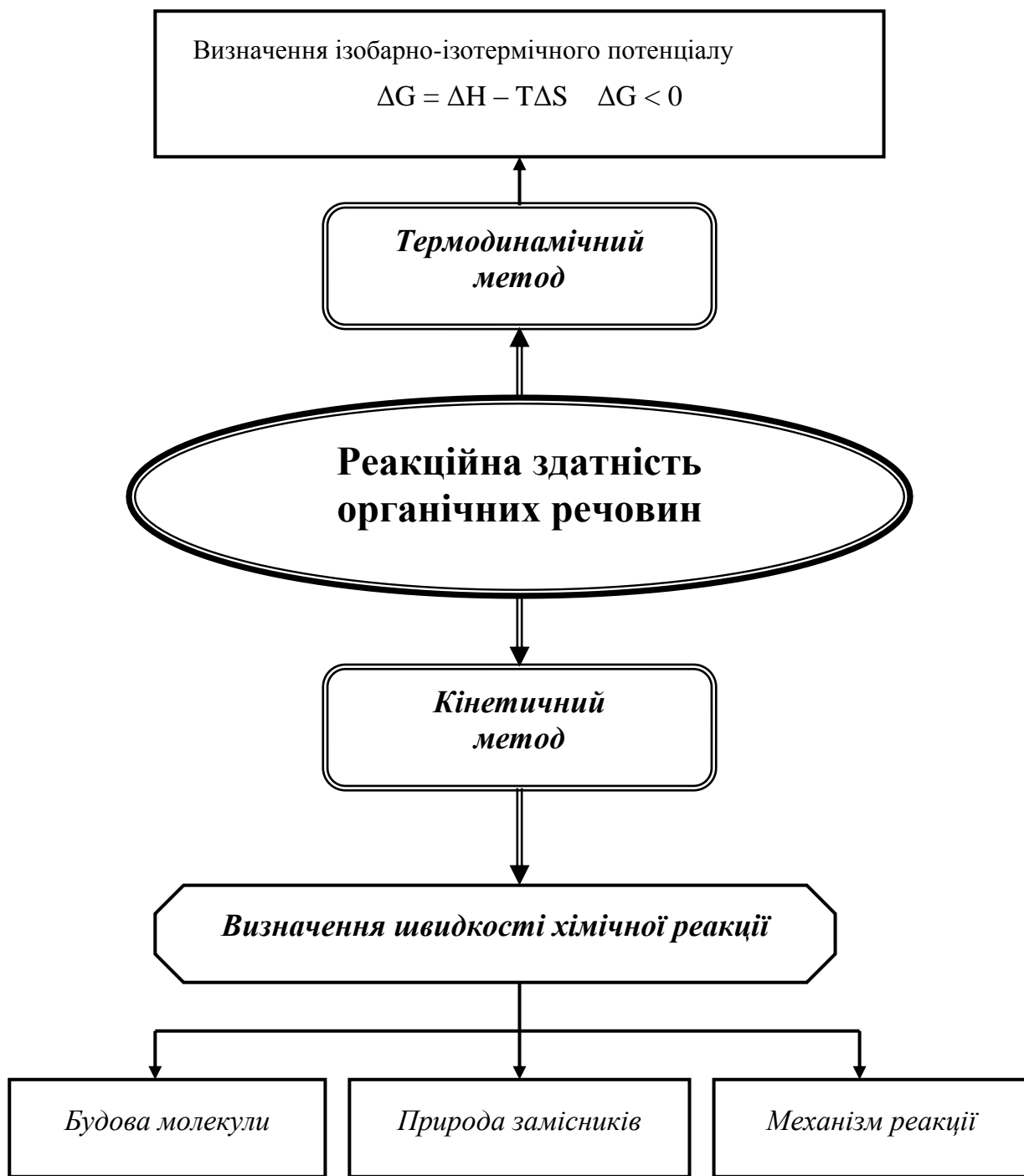
Різні класифікації дуже часто поєднують одну з іншою. Так, можна говорити про електрофільне приєднання, про мономолекулярне або бімолекулярне нуклеофільне заміщення, чи про мономолекулярне або бімолекулярне елімінування. Відповідні символи:

$A_E, S_N1, S_N2, E1, E2$ та ін.

Мономолекулярне нуклеофільне заміщення (S_N1):



S_N1 : S – заміщення, N – нуклеофільна, 1 – порядок реакції





Фактори, що впливають на проходження реакцій

Хімічна реакція відбувається в результаті зіткнення частинок, що мають достатню енергію і відповідну орієнтацію. Швидкість реакції визначається: 1) швидкістю, з якою відбуваються ефективні зіткнення; 2) числом ефективних зіткнень, які відбуваються протягом кожної одиниці часу в кожній одиниці об'єму реакційного простору.

Найважливішим фактором, що визначає швидкість реакції, є енергетичний фактор, який визначається числом зіткнень, що мають достатню енергію. Цей фактор залежить від температури, яку можна контролювати, та від енергії активації, яка характерна для кожної реакції

Хімічна реакція – це безперервний процес, який полягає в поступовому переході від вихідних речовин до кінцевих продуктів через проміжну структуру

Перехідний стан

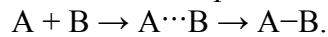
Проміжна частинка

Фактори, що впливають на проходження реакцій

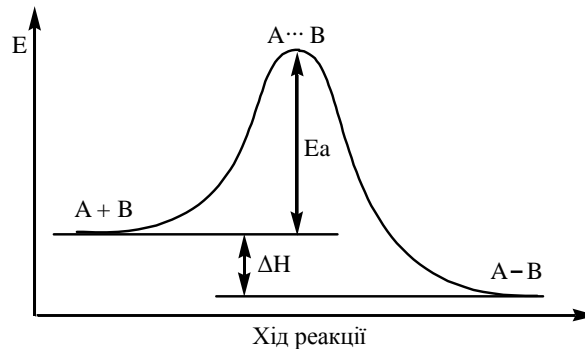
Перехідний стан

В перехідному стані одні зв'язки ще повністю не розірвалися, а інші ще повністю не утворилися. Але розташування атомів в проміжній структурі розглядається так, немов це реальна частинка. Для реакції $A + B \rightarrow A-B$ це може бути $A \cdots B$.

Послідовність реакцій наступна:

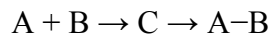


Будову перехідного стану можна аналізувати так, немов це реальна частинка, та можливо оцінити її стійкість:



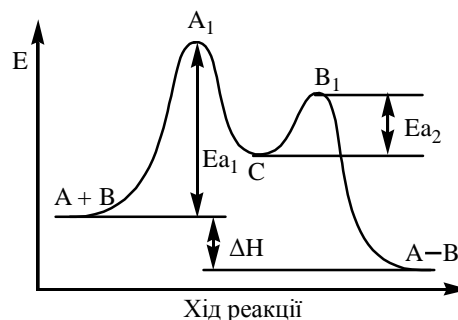
Проміжна частинка

Існують реакції, при проходженні яких дійсно утворюється реальна проміжна частинка C .



Але в цьому випадку спочатку повинен бути досягнутий перехідний стан A_1 (E_{a1}).

Проміжний продукт C , що утворився, являє собою структуру з відносно великою енергією, але яка існує як реальна частинка (йон чи радикал). Цей проміжний продукт, завдяки великій енергії, звичайно володіє високою реакційною здатністю і, поглинаючи невелику енергію активації E_{a2} (перехідний стан B_1), може перетворитися в стабільний кінцевий продукт:



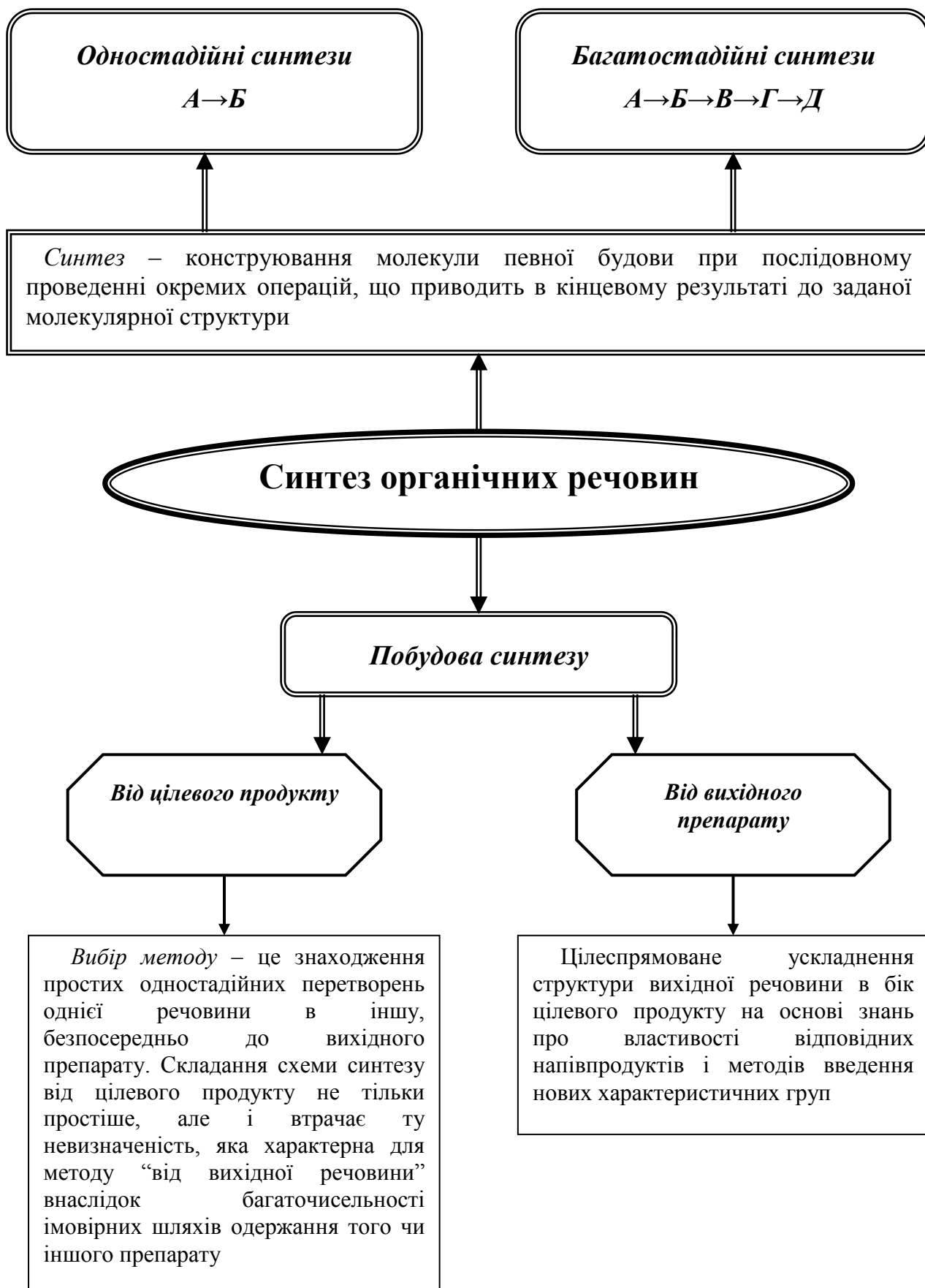
Фактори, що впливають на стійкість перехідного стану або проміжної частинки

Будь-який фактор, що стабілізує перехідний стан або проміжну частинку в порівнянні з вихідними речовинами, намагається знизити енергію активації, тобто будь-який фактор, що зменшує величину енергетичного бар'єру більше, ніж потенціальну енергію вихідних речовин, знижує загальний бар'єр, який необхідно подолати в ході реакції. Стійкість перехідного стану або проміжної частинки є основою виявлення напрямку реакції.

Найбільш реакційноздатною сполукою є та, яка утворює більш стійку проміжну частинку або перехідний стан. Чим більше компенсується позитивний заряд (електронний дефіцит) на карбокатионі, або чим більше буде делокалізований негативний заряд в карбаніоні чи неспарений електрон в радикалі, тим більш стійкою буде ця частинка. Вона буде легше утворюватися і тим більша імовірність того, що ця реакція буде відбуватися в напрямку утворення цієї частинки

Для оцінювання стійкості проміжної частинки необхідно:

1. Порівняти радіуси атомів, які несуть позитивний чи негативний заряд в йоні чи неспарений електрон в радикалі.
2. Якщо радіуси атомів однакові, то порівняти вплив мезомерного ефекту.
3. Якщо мезомерний ефект відсутній (або вплив його однаковий), то порівняти вплив індукційного ефекту.
4. Якщо за допомогою мезомерного та індукційного ефектів неможливо визначити стійкість проміжної частинки, то необхідно порівняти вплив гіперкон'югації



Правила складання схем синтезу органічних речовин

1. На кожній стадії позначається тільки головний продукт реакції. Це означає, що замість дійсного рівняння складається схема синтезу. У схемі синтезу вказують тільки вихідні речовини (перед стрілкою) і тільки основний продукт перетворення (після стрілки).

2. Реагенти, каталізатори і умови пишуться у схемі над стрілкою. Побічні продукти пишуться під стрілкою.

3. Відсутність величин температури і тиску означає, що реакція проводиться при кімнатній температурі і атмосферному тиску.

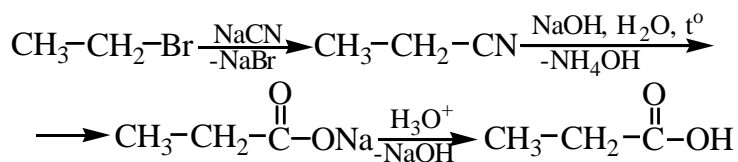
4. Один раз синтезована сполука може бути використана у наступному синтезі без повторного вказування шляху її одержання.

5. Будь-які неорганічні сполуки можна використовувати без вказування способів їх одержання.

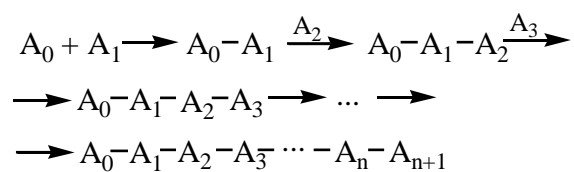
6. Для економії часу, необхідного для написання синтезу, дві і більше стадій можуть бути включені в одну з вказанням порядку здійснення різних процесів.

7. Якщо одержують ізомери, то у схему синтезу включають стадію їх розділення.

8. Після складання загальної схеми синтезу кожен етап необхідно знову обміркувати і спробувати знайти оптимальний шлях для кожного окремого перетворення. Як правило оптимальною схемою синтезу є та, яка включає мінімальне число стадій

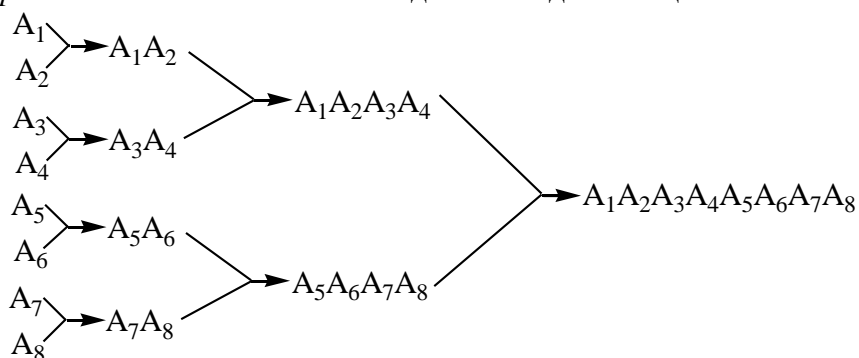


Лінійний синтез – реакції проводяться стадія за стадією. В ході кожної реакції додається нова частина необхідної молекули:



Стратегія проведення багатостадійних синтезів органічних речовин

Конвергентний синтез – синтез сходиться в одній точці:



**При плануванні синтезу
необхідно враховувати**

1. Наскільки доступні вихідні реактиви.
2. Який шлях дає найбільший сумарний вихід.
3. Який шлях пов'язаний з найменшим числом окремих стадій.
4. Яка вартість вихідних речовин і реагентів.
5. Який шлях потребує найменших витрат часу та роботи.
6. Необхідно враховувати легкість очищення продуктів реакцій, їх стійкість, безпеку проведення тих чи інших операцій, токсичність використаних реагентів та ін.



Фізичні методи розділення, виділення, очистки органічних речовин

Фільтрування

Операція механічного розділення твердих і рідких компонентів будь-якої суміші. Сутність фільтрування полягає в тому, що рідину з частинками твердої речовини, що знаходяться в ній, пропускають крізь пористу перетинку; пори в перетинці настільки малі, що крізь них частинки твердого тіла не проходять, рідина проходить дуже легко. Ця перетинка називається фільтром

Фільтрування при звичайному тиску

Фільтрування в вакуумі

Фільтрування під тиском

Фільтрування з використанням інертного газу

Фільтрування при нагріванні чи при охолодженні

Центрифугування

Центрифугування ґрунтується на використанні відцентрової сили. При швидкому обертанні (центрифугуванні) завислі у рідині тверді частинки (з більшою густиною, ніж густина рідини) під дією відцентрової сили, яка розвивається при обертанні, відкидаються від центру і таким шляхом відокремлюються від рідини

Перегонка

Перегонка є найважливішим методом розділення та очистки рідин. В найпростішому випадку перегонка полягає в нагріванні рідини до кипіння і конденсації її пари у вигляді дистилату в холодильнику

Перегонка під звичайним тиском

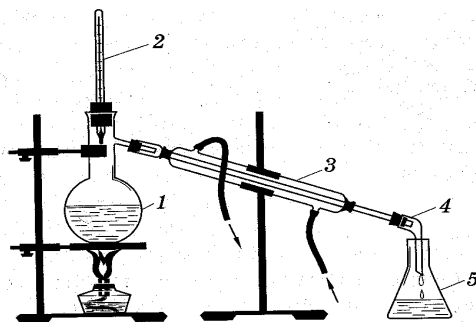
Перегонка під вакуумом

Перегонка з водяною парою

Види перегонки

Перегонка під звичайним тиском

В тих випадках, коли нагрівання не супроводжується розкладом речовини чи коли рідина, що перегоняється, має не дуже високу температуру кипіння, для очистки використовують перегонку під звичайним тиском:



1 – колба Вюрца; 2 – термометр; 3 – холодильник Лібиха; 4 – алонж; 5 – приймач

Проста перегонка

Просту перегонку використовують для рідин з температурою кипіння від 40 до 150 °С, так як вище 150 °С більшість органічних речовин вже помітно розкладаються, а рідини з температурою кипіння нижче 40 °С неможливо перегнати без значних втрат в звичайних приладах

Ректифікація

Ректифікація – фракційна перегонка. Її використовують в тих випадках, коли проста перегонка не приводить до розділення суміші (зазвичай, якщо різниця температур кипіння окремих компонентів менше 20 °С)

Перегонка під вакуумом

Вакуум-перегонку використовують в тих випадках, коли рідина за нормальних умов має дуже високу температуру кипіння або коли вона при нагріванні до високої температури розкладається чи змінюється

Перегонка з водяною парою

Речовина кипить при тій температурі, при якій її тиск пари дорівнює атмосферному. Якщо нагрівати дві рідини, які не змішуються, вони закипають при тій температурі, при якій сума тисків пари обох рідин зрівнюється з атмосферним тиском. Як другу рідину використовують звичайно воду. Перегонку такої суміші можна проводити при температурі нижче 100 °С. Вода не повинна при цьому взаємодіяти чи змішуватися з рідиною, яку відганяють

Фізичні методи розділення, виділення, очистки органічних речовин

Сублімація

Деякі тверді речовини здатні при нагріванні випаровуватися, не розплавляючись. При охолодженні пари таких речовин, вони переходять з газоподібного в твердий стан, не перетворюючись у рідину. Цю властивість використовують для очистки речовин. Сама операція називається *сублімацією*

Перекристалізація

Перекристалізація ґрунтується на насиченні спеціально підбраного розчинника неочищеною речовиною при нагріванні; відфільтруванні гарячого розчину від нерозчинних домішок і наступному охолодженні розчину, в результаті чого, як правило, з розчину викристалізовується більш чиста речовина. Речовина повинна погано розчинятися у вибраному розчиннику при кімнатній температурі і добре розчинятися в ньому при нагріванні. При цьому домішки повинні краще розчинятися

Фізичні методи розділення, виділення, очистки органічних речовин

Екстракція

Екстракція – метод виокремлення речовини з суміші за допомогою розчинника. Цей метод ґрунтується на законі розподілу речовини між двома рідинами, які не змішуються (якщо екстрагують речовину з розчину в будь-якій рідині) і різної розчинності окремих речовин в даному розчиннику (якщо речовину добувають з суміші з іншими речовинами)

*Екстракція
твердих речовин*

Екстракція рідин

Хроматографія

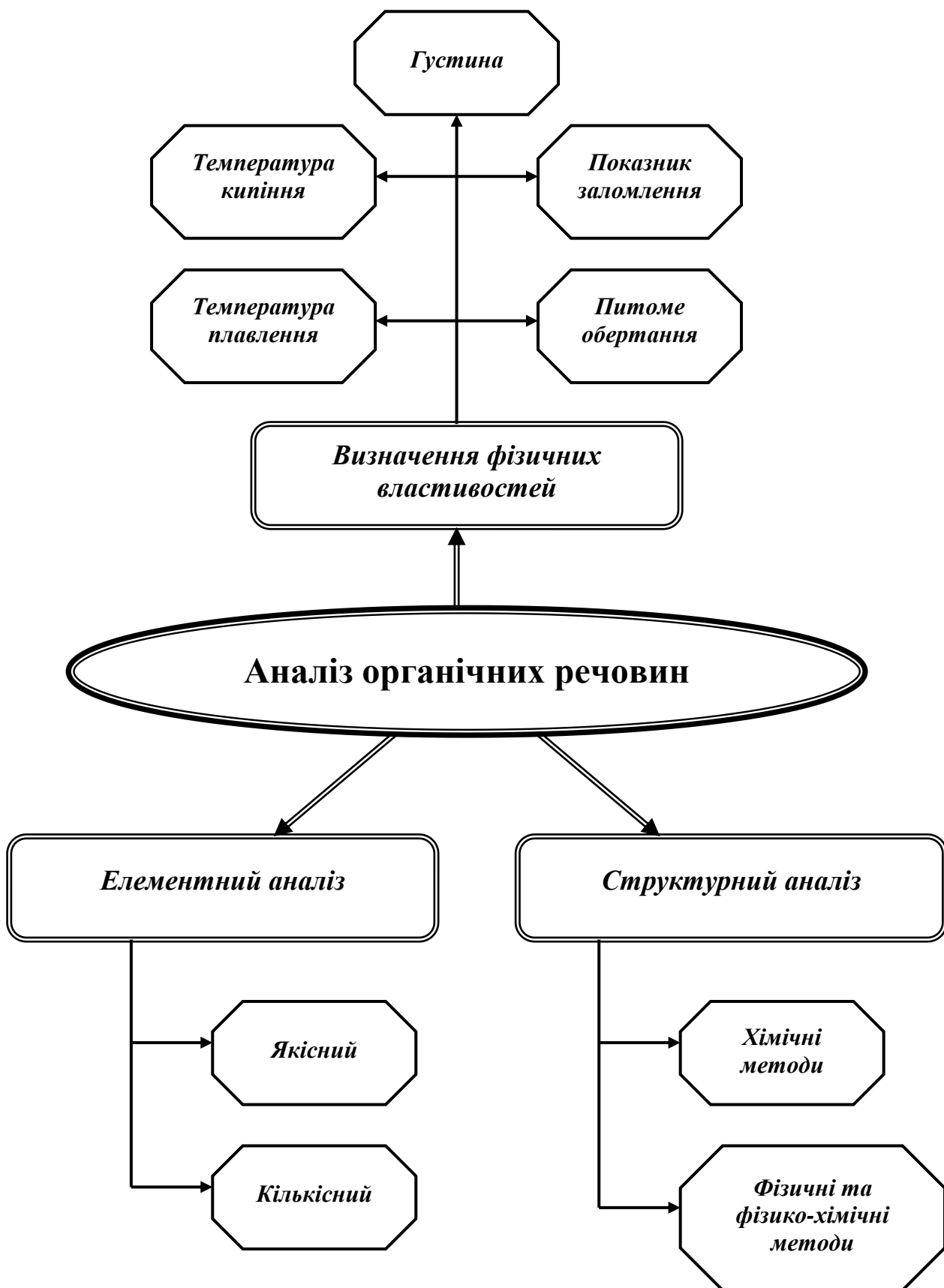
Методи хроматографічного розділення ґрунтуються на різній здатності речовин адсорбуватися на поверхні сорбенту чи розподілятися між двома фазами, що не змішуються (рідина-рідина, рідина-газ), з яких одна фаза (рідка) знаходиться на поверхні сорбенту

*Хроматографія на
колонці*

*Тонкошарова
хроматографія*

*Розподільна
хроматографія*

*Газо-рідинна
хроматографія*



Якісний елементний аналіз органічних речовин

Проба на карбон та гідроген

Утворення CO_2 , H_2O та їх визначення:

$$C_nH_{2n-2} + CuO \xrightarrow{t^\circ} CO_2 + H_2O + Cu$$

Проба на нітроген та сульфур

Сплавлення з натрієм – утворення
 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ та PbS :

$$[C] + [N] + [S] + Na \xrightarrow{\text{сплавл.}} NaCN + Na_2S$$

$$FeSO_4 + 2NaCN \longrightarrow Fe(CN)_2 + Na_2SO_4$$

$$Fe(CN)_2 + 4NaCN \longrightarrow Na_4[Fe(CN)_6]$$

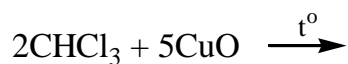
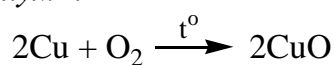
$$3Na_4[Fe(CN)_6] + 2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 6Na_2SO_4$$

$$Na_2S + Na_2[Pb(OH)_4] \longrightarrow PbS \downarrow + 4NaOH$$

Проба на галогени (крім флуору)

Проба Бейльштейна – зелене забарвлення
 полум'я



Кількісний елементний аналіз органічних речовин

Визначення карбону та гідрогену

Спалювання органічної речовини у струмені кисню: CO_2 поглинають розчином калій гідроксиду, а H_2O – адсорбентом та визначають титруванням і зважуванням відповідно

Визначення нітрогену

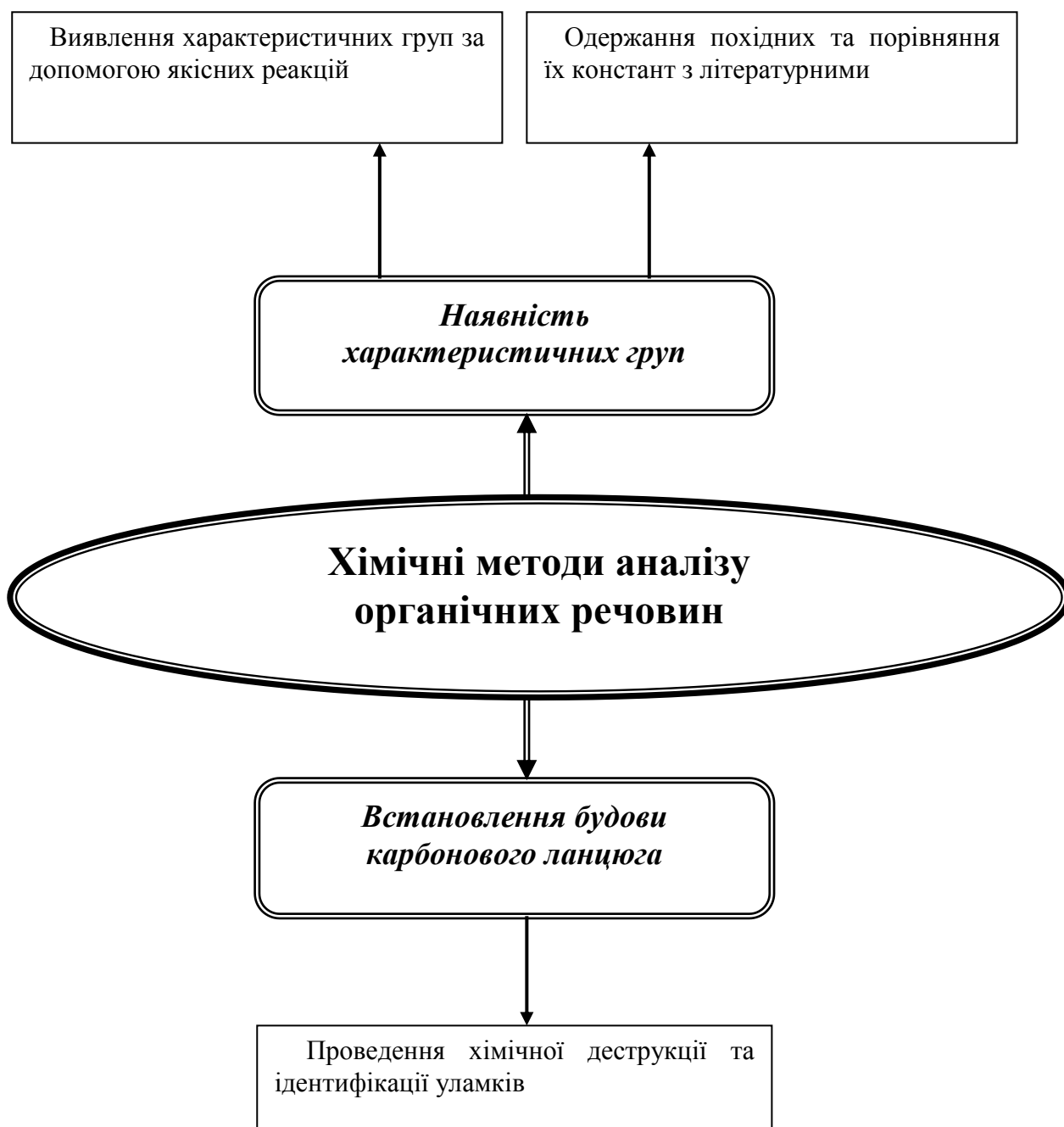
1. *Метод Дюма*
Нагрівання речовини у струмені CO_2 в присутності CuO та Cu , вимірювання об'єму N_2 , що виділився.
2. *Метод Кьельдаля*
Термічний розклад речовини з H_2SO_4 (конц.) у присутності меркурій- або селеновмісних кат, після додавання KOH та перегонки ацидиметричне визначення NH_3 , що утворився, в дистилаті

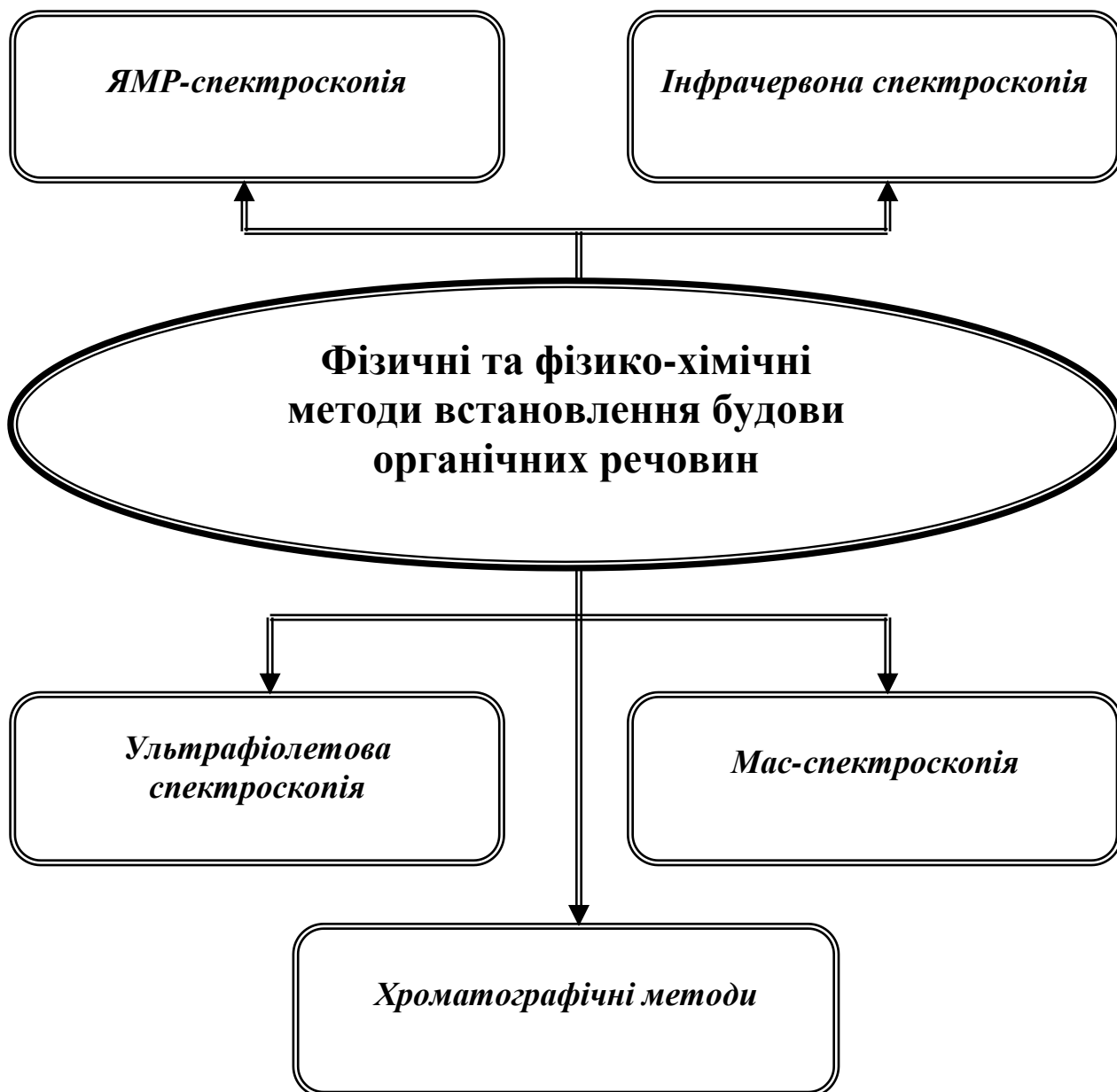
Визначення галогенів та сульфуру

Спалювання зразка в атмосфері кисню, розчинення газів у воді і титрування галогенід-іонів чи сульфат-іонів

Визначення кисню

Кисень знаходять за різницею:
$$w(\text{O}) = 100 - \Sigma[w(\text{C}) + w(\text{H}) + w(\text{N}) + \dots]$$





Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР-спектроскопія)

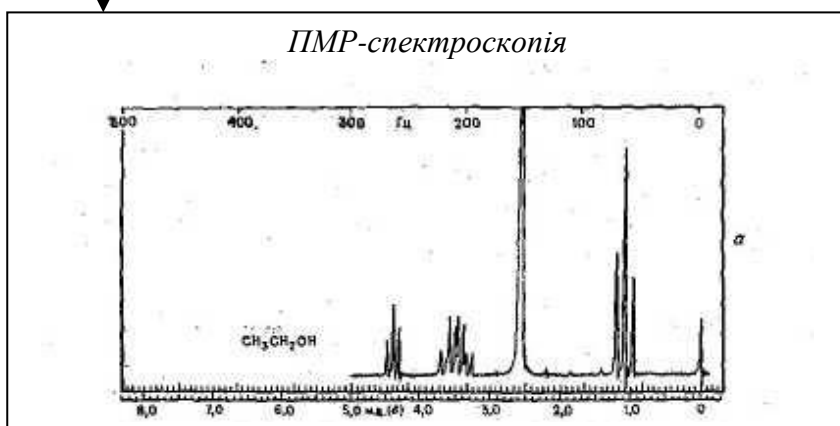
ЯМР-спектроскопія ґрунтується на вибірковій взаємодії магнітної компоненти радіочастотного електромагнітного поля з системою ядерних магнітних моментів речовини. Речовина при певних умовах може поглинати електромагнітне випромінювання в радіочастотному діапазоні. Вузькі області поглинання (піки) зв'язані як з наявністю деяких ядер в молекулах, так і з її будовою. Залежність інтенсивності поглинання від частот, яка зображена графічно, утворює спектр ЯМР

**ПМР-
спектроскопія**

**ЯМР
на ядрах ^{19}F**

**ЯМР
на ядрах ^{13}C**

**ЯМР
на ядрах ^{15}N**



Число сигналів –
кількість різних типів
протонів в молекулі

Інтенсивність сигналів –
число протонів кожного
типу

Положення сигналів –
електронне оточення
протонів кожного типу

Розщеплення сигналів на
декілька піків – оточення
протонів іншими
сусідніми протонами

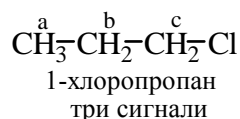
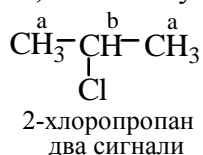
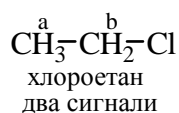
ПМР-спектр (протонний магнітний резонанс)

Число сигналів відповідає кількості різних видів протонів

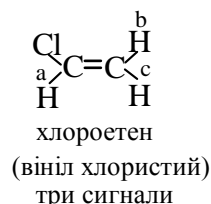
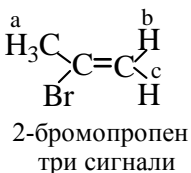
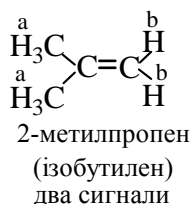
В молекулі протони, що знаходяться в однаковому оточенні, поглинають енергію при одній і тій ж напрузі магнітного поля. Протони, оточення яких різне, поглинають енергію при різних напругах поля.

Протони, що знаходяться в однаковому оточенні називаються *еквівалентними*.

Число сигналів в спектрі-ПМР дає інформацію про те, скільки груп еквівалентних протонів, чи скільки “типів” протонів, є в молекулі:



Щоб протони були хімічно еквівалентними вони повинні бути також стереохімічно еквівалентними:



ПМР-спектр

Положення сигналів. Хімічні зсуви

Положення сигналів визначає, якого типу протони присутні в молекулі: ароматичні; аліфатичні: первинні, вторинні, третинні; бензильні; вінільні; ацетиленові; сусідні з галогенами чи іншими атомами або характеристичною групою. Такі протони знаходяться у різному оточенні, які і визначають в якій області спектру поглинає протон.

Зміщення сигналу ядерного резонансу під впливом електронного оточення називається *хімічним зсувом*. Хімічні зсуви виражають в мільйонних частках (м. ч.) загального поля, що прикладається. Точкою відліку вимірювання хімічних зсувів є сигнал еталону: тетраметилсілану (ТМС) чи гексаметилдисілоксану (ГМДС).

Існують дві шкали хімічних зсувів відповідно ТМС: шкала δ , в якій сигнал ТМС прийнятий за початок (0) і хімічні зсуви збільшуються в бік слабкого поля та шкала τ , в якій для ТМС прийнятий зсув +10 м. ч., а сигнали в більш слабкому полі мають менші величини, $\tau = 10 - \delta$:

Хімічні зсуви протонів [3]

Тип протона		δ, м. ч.	Тип протона		δ, м. ч.
Первинний	R-CH ₃	0,9	Спирти	HC-OH	3,4-4
Вторинний	R ₂ CH ₂	1,3	Етери	HC-OR	3,3-4
Третинний	R ₃ CH	1,5	Естери	RCOO-CH	3,7-4,1
Вінільний	C=C-H	4,6-5,9	Естери	HC-COOR	2-2,2
Ацетиленовий	C≡C-H	2-3	Кислоти	HC-COOH	2-2,6
Ароматичний	Ar-H	6-8,5	Карбонільні сполуки	HC-C=O	2-2,7
Бензильний	Ar-C-H	2,2-3	Альдегіди	RCHO	9-10
Алільний	C=C-CH ₃	1,7	Гідроксильний	ROH	1-5,5
Флуориди	HC-F	4-4,5	Фенольний	ArOH	4-12
Хлориди	HC-Cl	3-4	Енольний	C=C-OH	15-17
Броміди	HC-Br	2,5-4	Карбоксильний	RCOOH	10,5-12
Йодиди	HC-I	2-4	Амінний	RNH ₂	1-5

ПМР-спектр

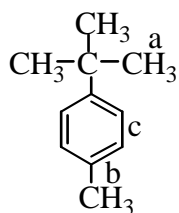
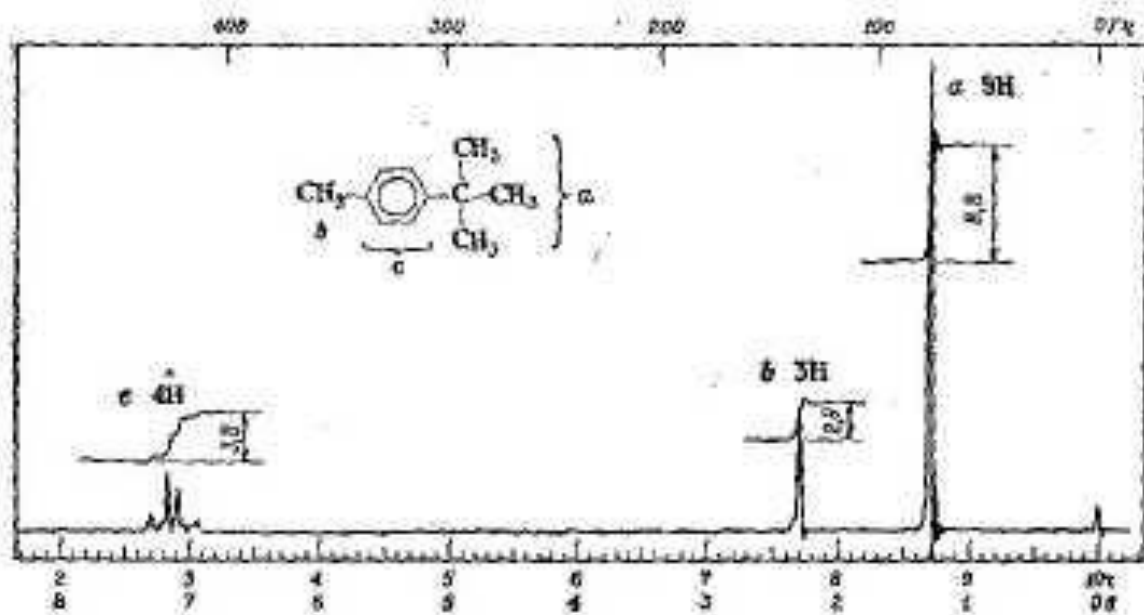
Вплив замісників на хімічні зсуви [30]

Замісник	Тип атома гідрогену	α -Зсув	β -Зсув
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{OC}-\text{R}, \quad -\text{OC}-\text{OR} \\ -\text{OAr} \end{array}$	CH ₃	2,88±0,08	0,38±0,08
	CH ₂	2,98±0,10	0,43±0,03
	CH	3,43±0,00 (тільки естери)	-
-OH	CH ₃	2,50	0,33±0,05
	CH ₂	2,30±0,03	0,13±0,03
	CH	2,20±0,10	-
-Cl	CH ₃	2,43	0,63±0,05
	CH ₂	2,30±0,08	0,53±0,08
	CH	2,20±0,10	0,03
-Br	CH ₃	1,80	0,83±0,03
	CH ₂	2,18±0,08	0,60±0,08
	CH	2,68±0,10	0,25
-I	CH ₃	1,28	1,23±0,03
	CH ₂	1,95±0,05	0,58±0,05
	CH	2,75±0,00	0,00
-OR (R – насичена група)	CH ₃	2,43±0,03	0,33±0,05
	CH ₂	2,35±0,10	0,15±0,03
	CH	2,00	-
-Ar	CH ₃	1,40±0,03	0,35±0,03
	CH ₂	1,45±0,03	0,58±0,03
	CH	1,33	-
-NRR ¹	CH ₃	1,30±0,05	0,13±0,05
	CH ₂	1,33±0,13	0,13±0,13
	CH	1,33	-
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}, \\ \text{де R} - \text{Alk, Ar, OH, OR}^1, \text{H,} \\ \text{CO або N} \end{array}$	CH ₃	1,23±0,08	0,18
	CH ₂	1,05±0,10	0,31±0,05
	CH	1,05	-
-C=C-	CH ₃	0,78	-
	CH ₂	0,75	0,10
	CH	-	-
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \parallel \\ -\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{R} \\ \text{X} = \text{C або O} \end{array}$	CH ₃	1,08±0,08	-
	CH ₂	-	-
	CH	-	-

ПМР-спектр

Число протонів

Площа під сигналом в ПМР-спектрі прямо пропорційна числу протонів, що викликають сигнали, і дається у спектрі у вигляді ступінчастої кривої, висоти сходинки пропорційні площам піків:

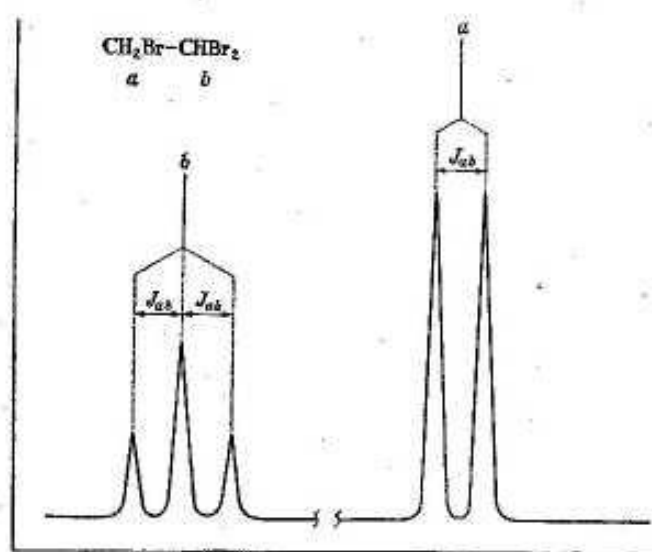


$$a:b:c=18:6:8=9:3:4 \text{ або } 8+6+18=32 \quad 32:16=2$$
$$a=18:2=9 \quad b=6:2=3 \quad c=8:2=4$$

ПМР-спектр

Розщеплення сигналів

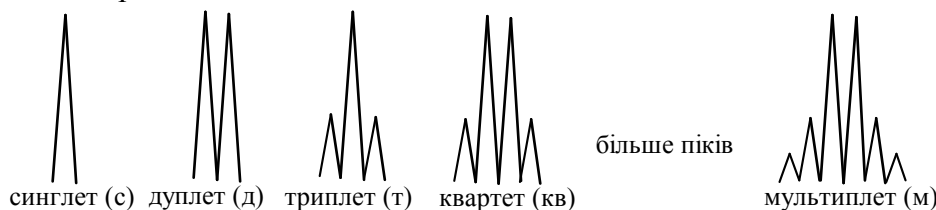
Більшість сигналів в ЯМР-спектрах складаються з групи сигналів внаслідок спин-спінової взаємодії. Розщеплення відображає оточення протонів, що поглинають енергію не електронами, а іншими сусідніми протонами:



Між піками в триплеті і кватреті однакова відстань J_{ab} . Це говорить про те, що протони групи CH_3 розщеплюються на протонах групи CH_2 , а CH_2 – на CH_3 .

Кількість піків в сигналі можна знайти за формулою: $N=n+1$, де N – кількість піків в сигналі, n – кількість нееквівалентних протонів у сусідній групі. Таким чином можна визначити яке угруповання знаходиться поруч.

Позначення розщеплень:



Запис спектру

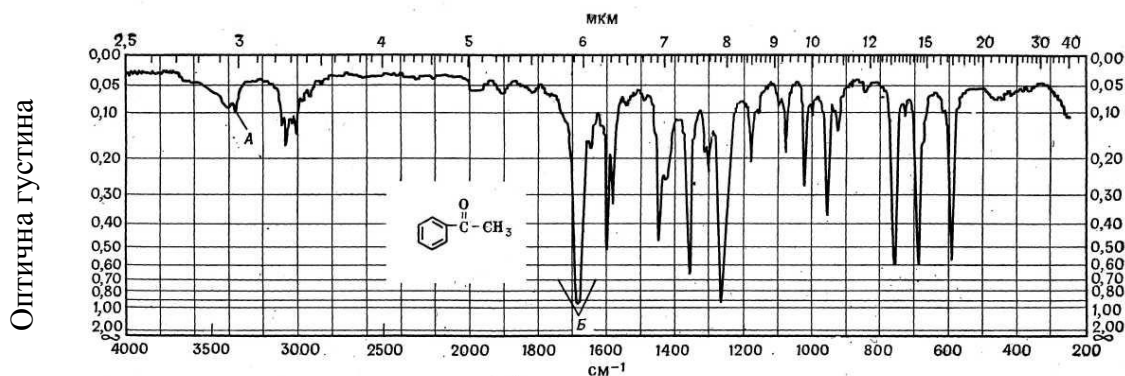
ПМР-спектр (хлороетан), δ , м. ч. (CDCl_3): 1,53 т (3H, CH_3); 3,63 кв (2H, CH_2)

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ- спектроскопія)

Інфрачервоні спектри відносяться до інфрачервоної частини електромагнітного випромінювання. Поглинання в цій області пов'язано зі збудженням коливальних рівнів атомів в хімічних зв'язках. Існують характеристичні довжини хвиль (характеристичні частоти), які відповідають певним зв'язкам і атомним угрупованням і мало змінюються при зміні структури молекули.

В органічній хімії ІЧ-спектри поглинання використовують для визначення структури сполук, так як кожна група атомів має своє характеристичне поглинання. Наприклад, карбонільна група ($\text{C}=\text{O}$) незалежно від того в альдегідах, кетонах, карбонових кислотах чи в похідних карбонових кислот поглинає приблизно в області 1700 см^{-1}

Приклад спектру (ацетофенон)



Інфрачервона спектроскопія (ІЧ - спектроскопія)

Характеристичні частоти поглинання в ІЧ-спектроскопії [13]

Зв'язок	Сполука	Частота $\nu, \text{см}^{-1}$	Природа коливання	Інтенсивність смуг
–OH	Спирти	3620-3600	ν_{OH} (вільні)	с, срд
–OH	Спирти (водневий зв'язок)	3600-3500	ν_{OH} (зв'язані)	с, срд
–NH ₂	Аміни первинні	3500	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}}$	с, срд
=NH	Аміни вторинні	3400-3350	ν_{NH}	срд
–OH	Кислоти	3550-3520	ν_{OH}	с, срд
–NH ₂	Аміни первинні	3500-3400	ν_{NH_2}	с, срд
–NH ₂	Аміди	3400	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	с
≡C–H	Алкіни	3330-3260	ν_{CH}	срд
≡C–H	Арени	3100-3020	ν_{CH}	срд, сл
≡C–H	Алкени	3100-3000	ν_{CH}	срд, сл
≡C–H	Алкани	2962	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$	с
=CH ₂	Алкани	2926	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$	сл
≡C–H	Алкани	2890	ν_{CH}	сл
=CH ₂	Алкани	2860-2850	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s}}$	срд
–(O)C–H	Альдегіди	2695-2830	$\nu_{\text{C(O)-H}}$	сл
–C≡C–	Алкіни	2250-2100	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	сл
–C≡N	Нітрили	2240-2260	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	срд
=C=O	Карбонільні сполуки	1850-1650	$\nu_{\text{C=O}}$	дуже с
=C=C=	Алкени	1680-1600	$\nu_{\text{C=C}}$	срд, сл
≡C–C≡	Арени	1600-1585 1500-1400	$\nu_{\text{C-C}}$ (ароматичні)	с, срд, сл
≡C–H	Алкани	1460	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$	срд
≡C–H	Алкени заміщені	1450-1300	δ_{CH}	сл
–OH	Спирти, феноли, кислоти	1420-1330	δ_{OH}	срд
≡C–H	Алкани	1380-1370	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$	сл
C–O–C	Естери	1280-1200	ν_{COC}	с
≡C–N=	Аміни вторинні, третинні	1250-1180	$\nu_{\text{C-N}}$	срд
≡C–O–	Спирти вторинні, третинні	1220-1125	$\nu_{\text{C-O}}$	с
≡C–O–C≡	Етери	1150-1050	$\nu_{\text{COC}}^{\text{as}}$	с
≡C–O–	Спирти первинні	1085-1050	ν_{CO}	с, срд
≡C–H	Арени	900-650	δ_{CH}	с
≡C–Cl	Алкілхлориди	850-550	$\nu_{\text{C-Cl}}$	срд
≡C–Br	Алкілброміди	700-500	$\nu_{\text{C-Br}}$	срд
≡C–I	Алкілйодиди	600-500	$\nu_{\text{C-I}}$	срд

Позначення інтенсивності смуг: с – сильні; срд – середні; сл – слабкі

УФ-спектроскопія

Поглинання світла речовиною в ультрафіолетовій області спектра залежить від електронної будови молекули.

УФ-спектр – графічна залежність інтенсивності поглинання (пропускання або оптичної густини) від довжини хвилі та частоти. Часто результати вимірювань виражають графічно, залежністю молярного коефіцієнта поглинання або його десятичного логарифма від довжини хвилі.

УФ-спектр використовується для вивчення взаємовідношень між характеристичними групами, в основному, спряження: спряження між двома і більше подвійними (або потрійними) карбон-карбонними зв'язками, між подвійними карбон-карбонними, карбон-оксигеновими зв'язками, між подвійними зв'язками і ароматичним кільцем, а також для виявлення ароматичного кільця. Крім того, за допомогою УФ-спектра можна визначити число і розташування замісників, зв'язаних з атомами карбону спряженої системи

Мас-спектрометрія

Метод дослідження та аналізу речовини, який ґрунтується на йонізації атомів і молекул, що входять до складу проби, та реєстрації спектра мас йонів, що утворилися. Проба піддається йонізації у джерелі йонів; спосіб йонізації залежить від мети дослідження і агрегатного стану речовини.

Пучок йонів, що утворився, розділяється в мас-аналізаторі, наприклад, під дією постійного магнітного або перемінного електромагнітного поля, у відповідності до відношення m/e , де m – маса йонів, e – їх заряд.

Розділені пучки йонів реєструються електричним або фотографічним способом; в результаті одержують мас-спектр – сукупність ліній, за положенням піків яких визначають m/e (якісний аналіз), а за інтенсивністю – відносний вміст йонів у вихідному пучку (кількісний аналіз).

В мас-аналізаторі і у більшості випадків в джерелі йонів підтримується високий вакуум

Хроматографія

Метод розділення, аналізу та фізико-хімічного дослідження речовин

Хроматографія – це процес, який ґрунтується на переміщенні дискретної зони уздовж шару адсорбенту (нерухома фаза) в потоці рухомої фази і пов'язаний з багаторазовим повторенням сорбційних та десорбційних актів. Хроматографічний процес здійснюється при сорбційному розподілі речовини між двома фазами, одна з яких переміщується відносно іншої. Оскільки швидкість переміщення речовини (сорбата) і положення його зони на шарі сорбенту в будь-який момент часу визначається швидкістю переміщення рухомої фази і значенням коефіцієнта розподілу між нерухомою та рухомою фазами, суміш речовин, які мають різні коефіцієнти розподілу, розділяється в процесі руху по шару сорбенту

В залежності від способу переміщення сорбатів уздовж шару сорбенту

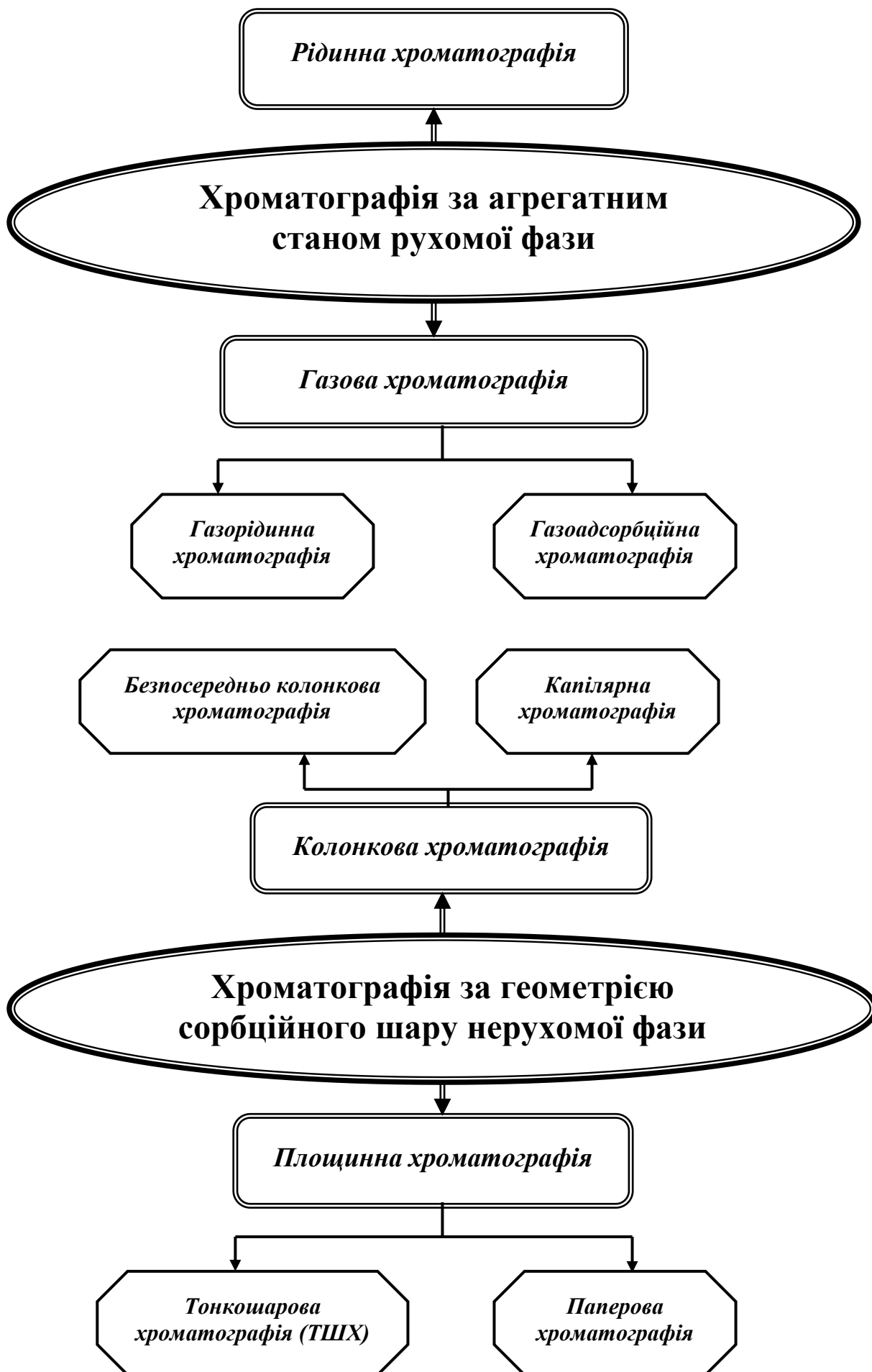
За агрегатним станом рухомої фази

В залежності від мети хроматографічного процесу

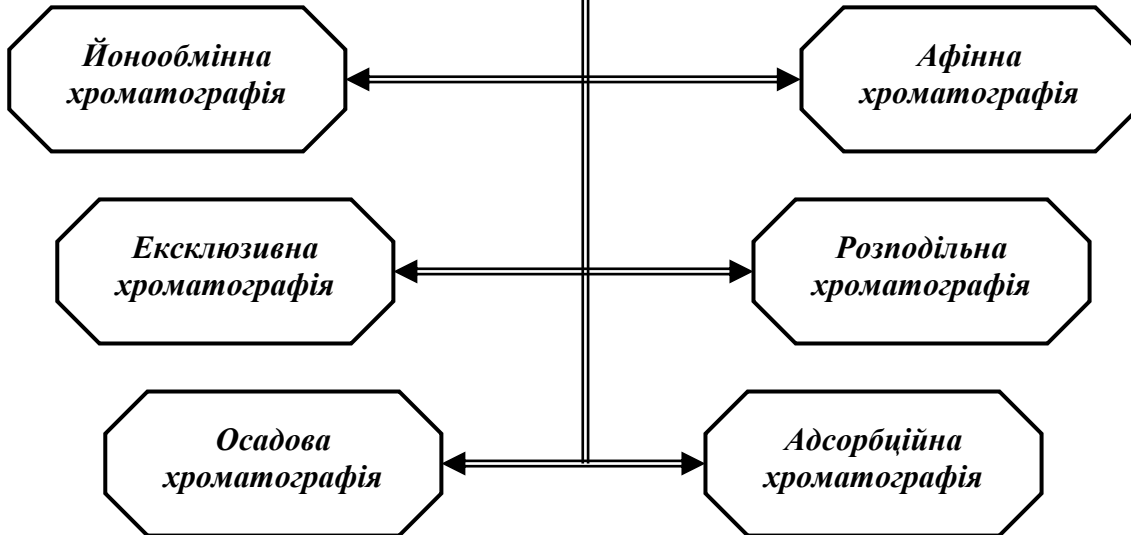
За геометрією сорбційного шару нерухомої фази

В залежності від природи процесу, що обумовлює розподіл сорбатів між рухомою і нерухомою фазами

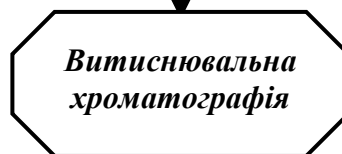
За механізмом розділення

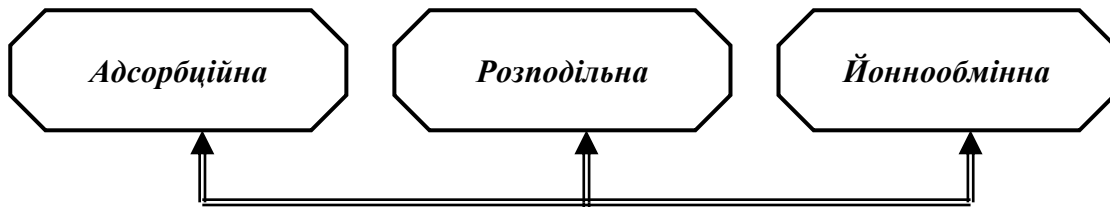


Хроматографія за механізмом розділення

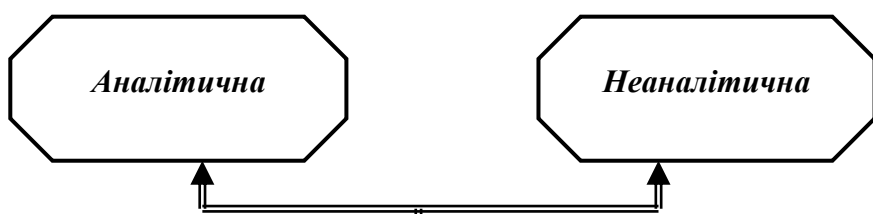
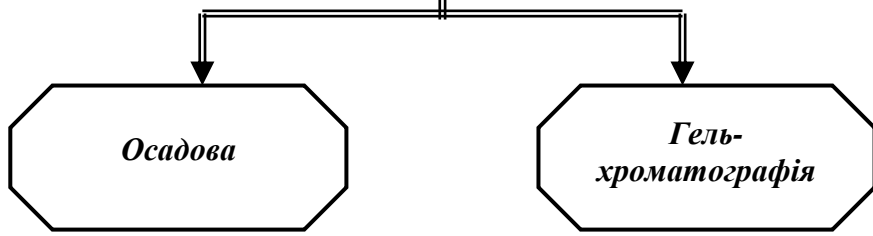


Хроматографія в залежності від способу переміщення сорбатів уздовж шару сорбенту

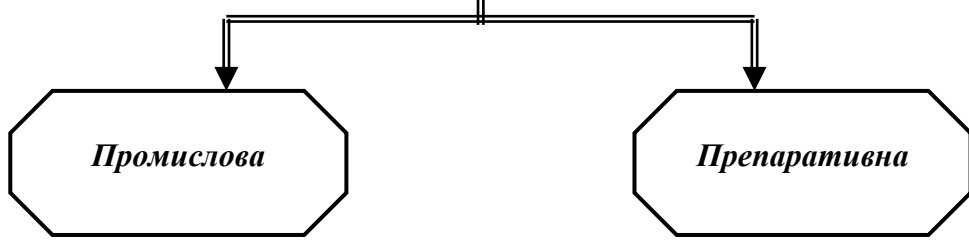


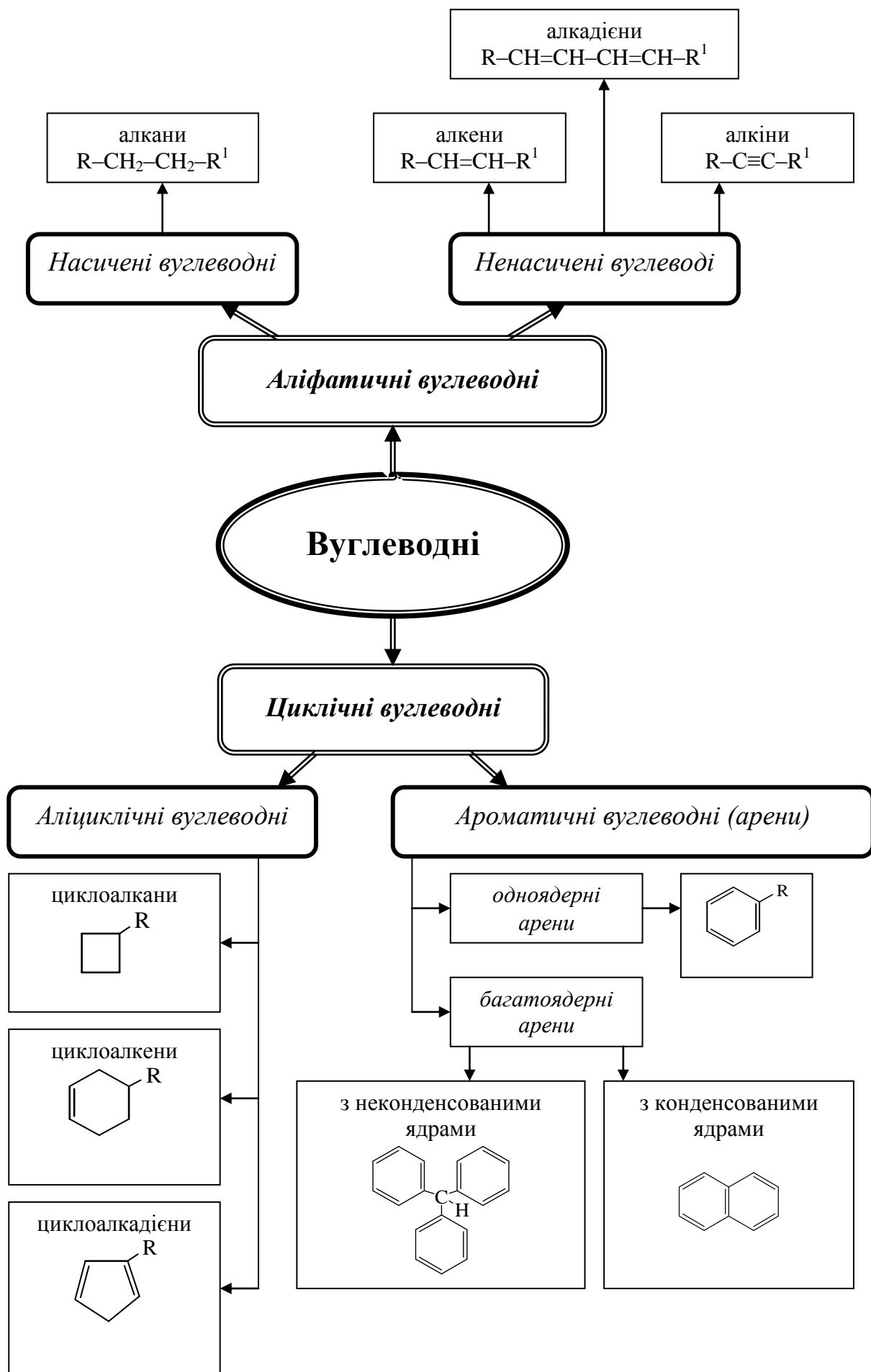


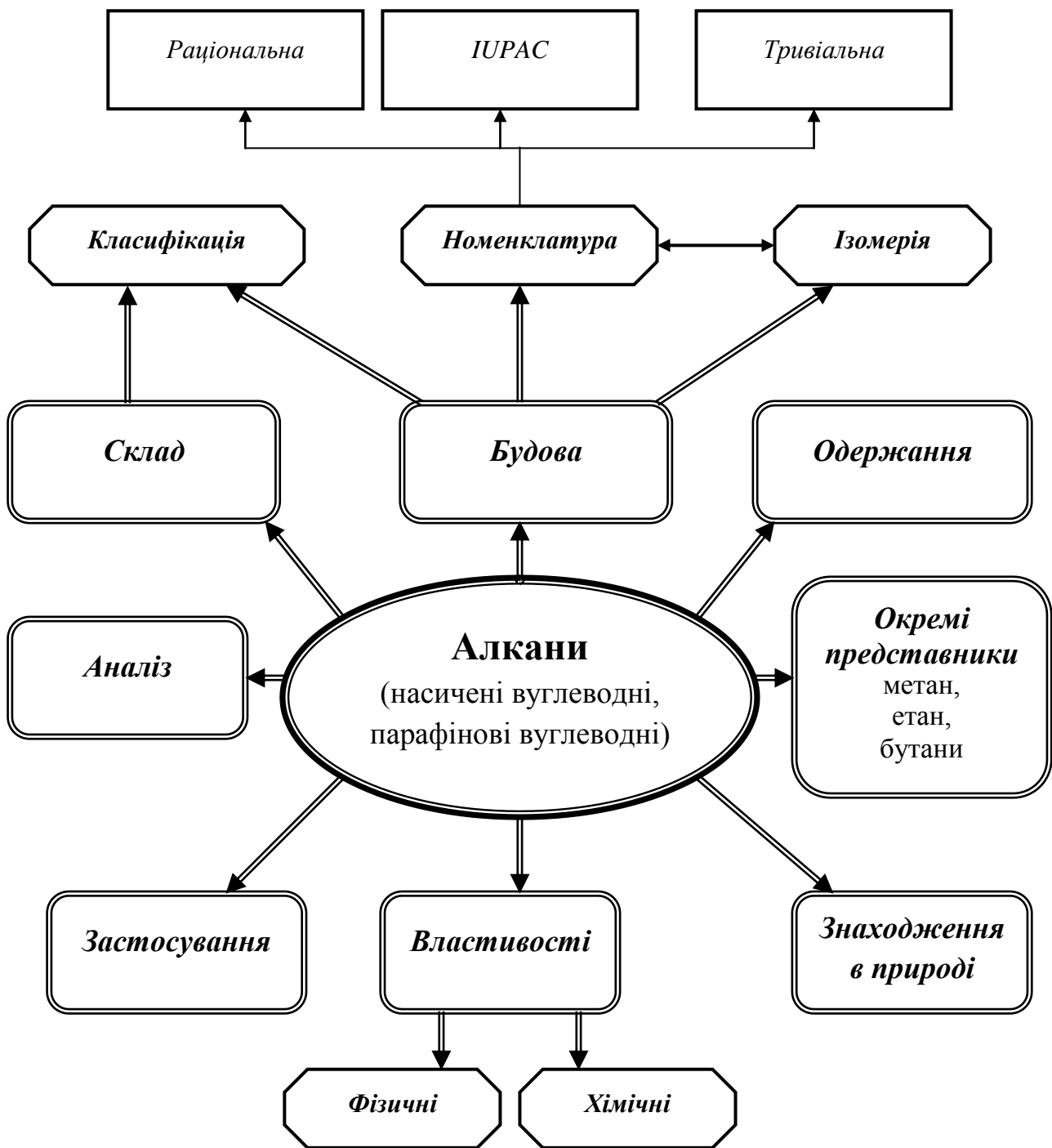
Хроматографія в залежності від природи процесу, що обумовлює розподіл сорбатів між рухомою і нерухомою фазами

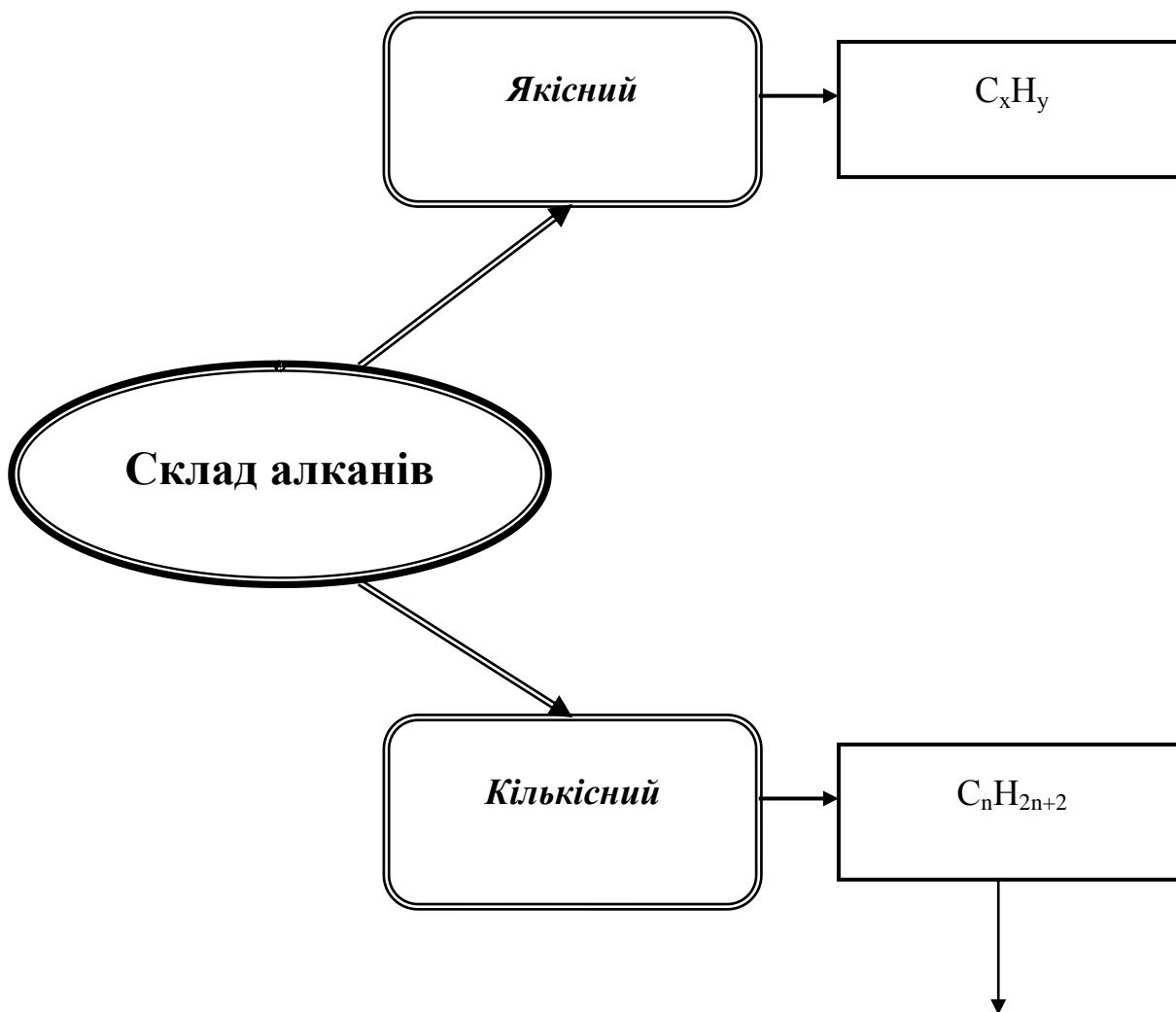


Хроматографія в залежності від мети хроматографічного процесу

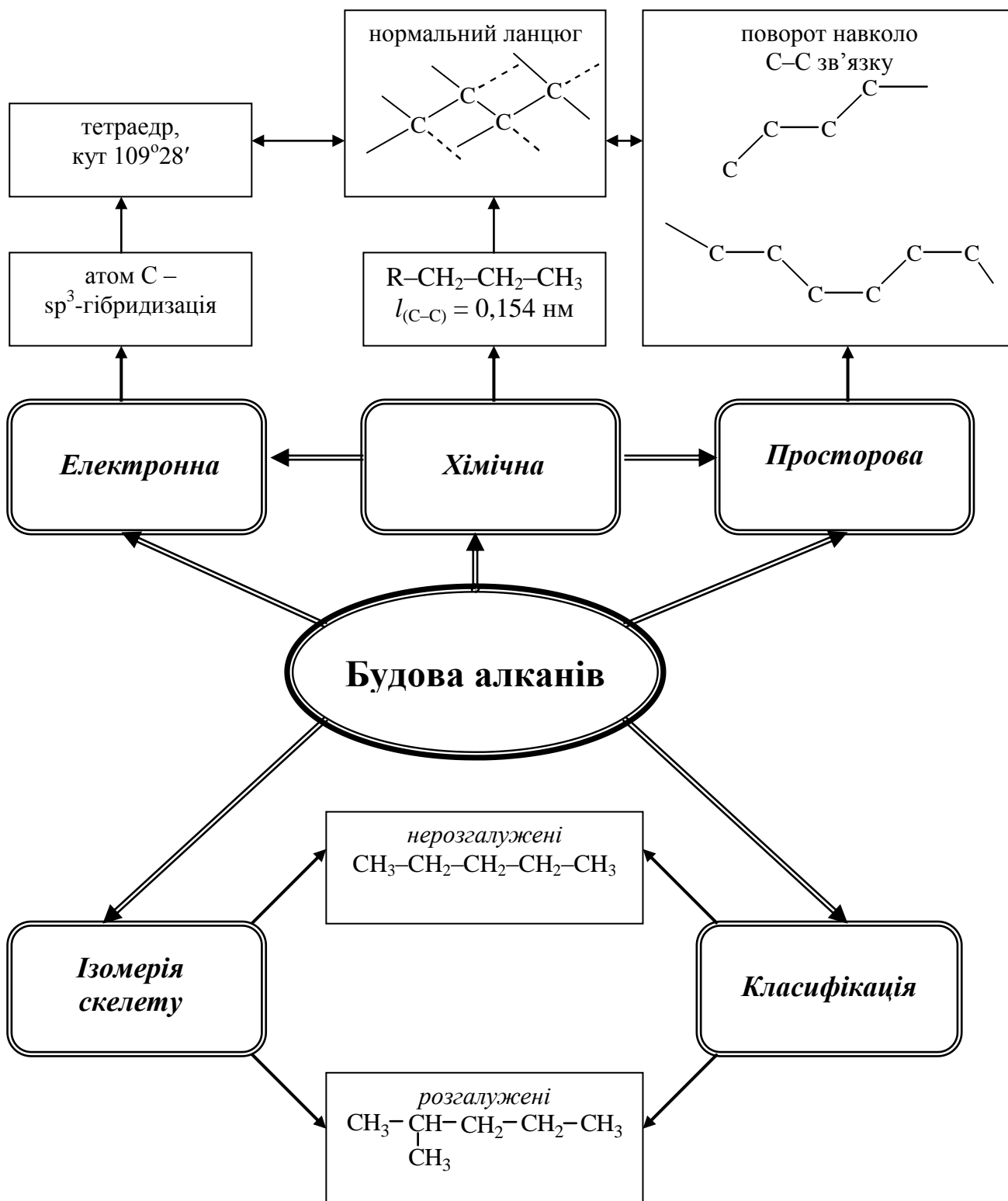






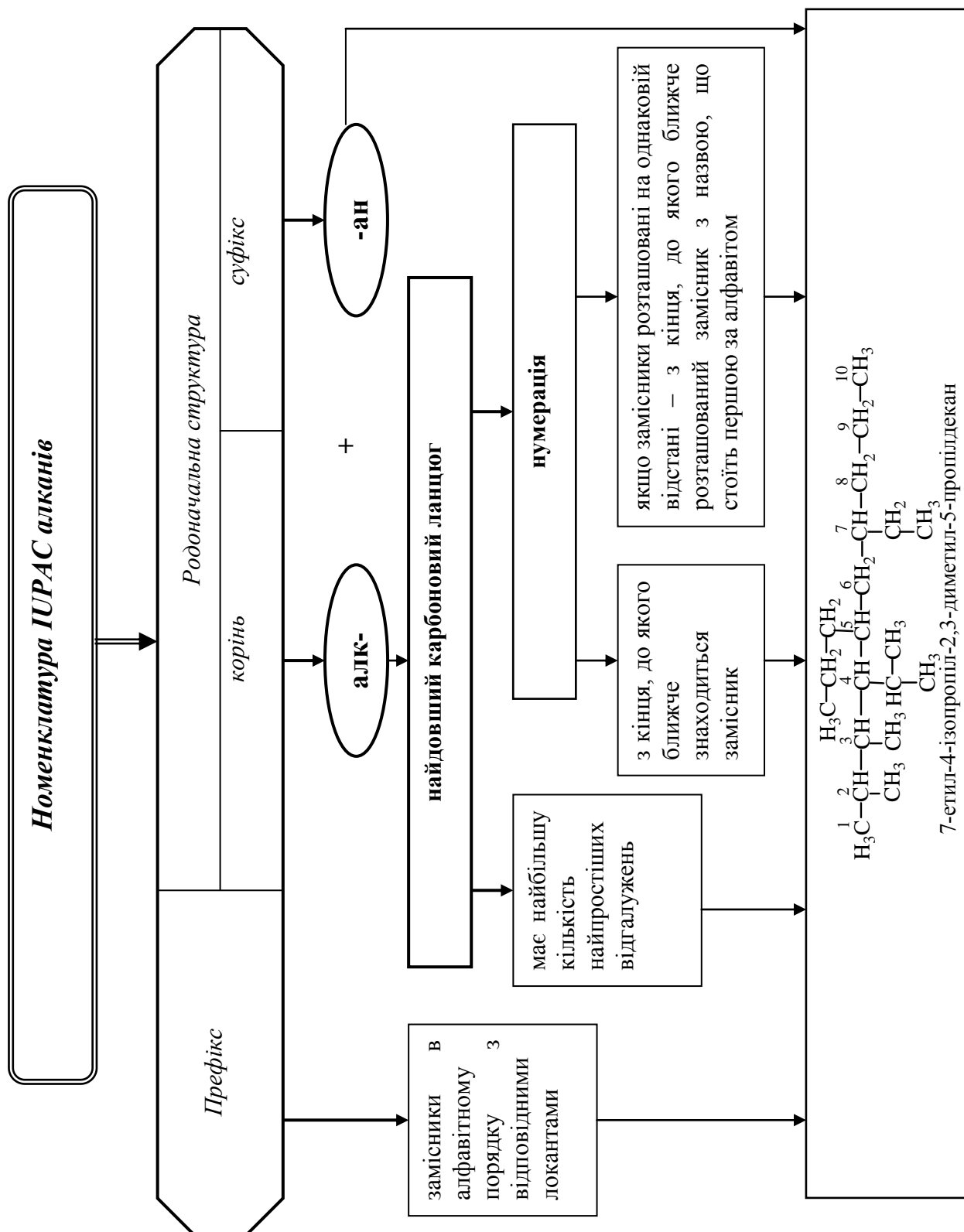


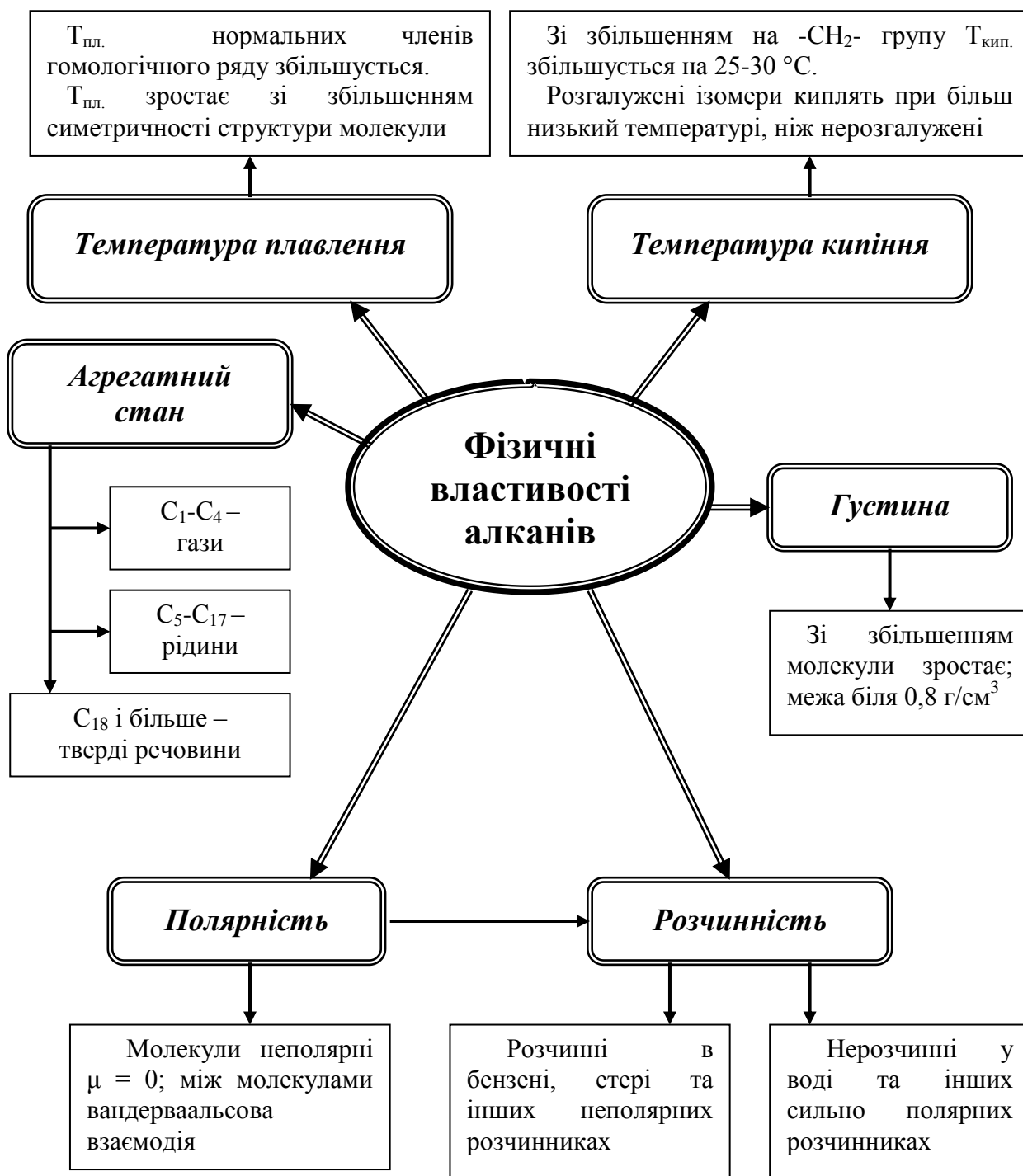
Молекулярна формула	Структурна формула	Систематична назва
CH ₄	CH ₄	метан
C ₂ H ₆	CH ₃ CH ₃	етан
C ₃ H ₈	CH ₃ CH ₂ CH ₃	пропан
C ₄ H ₁₀	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	бутан
C ₅ H ₁₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	пентан
C ₆ H ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	гексан
C ₇ H ₁₆	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	гептан
C ₈ H ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	октан
C ₉ H ₂₀	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	нонан
C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	декан

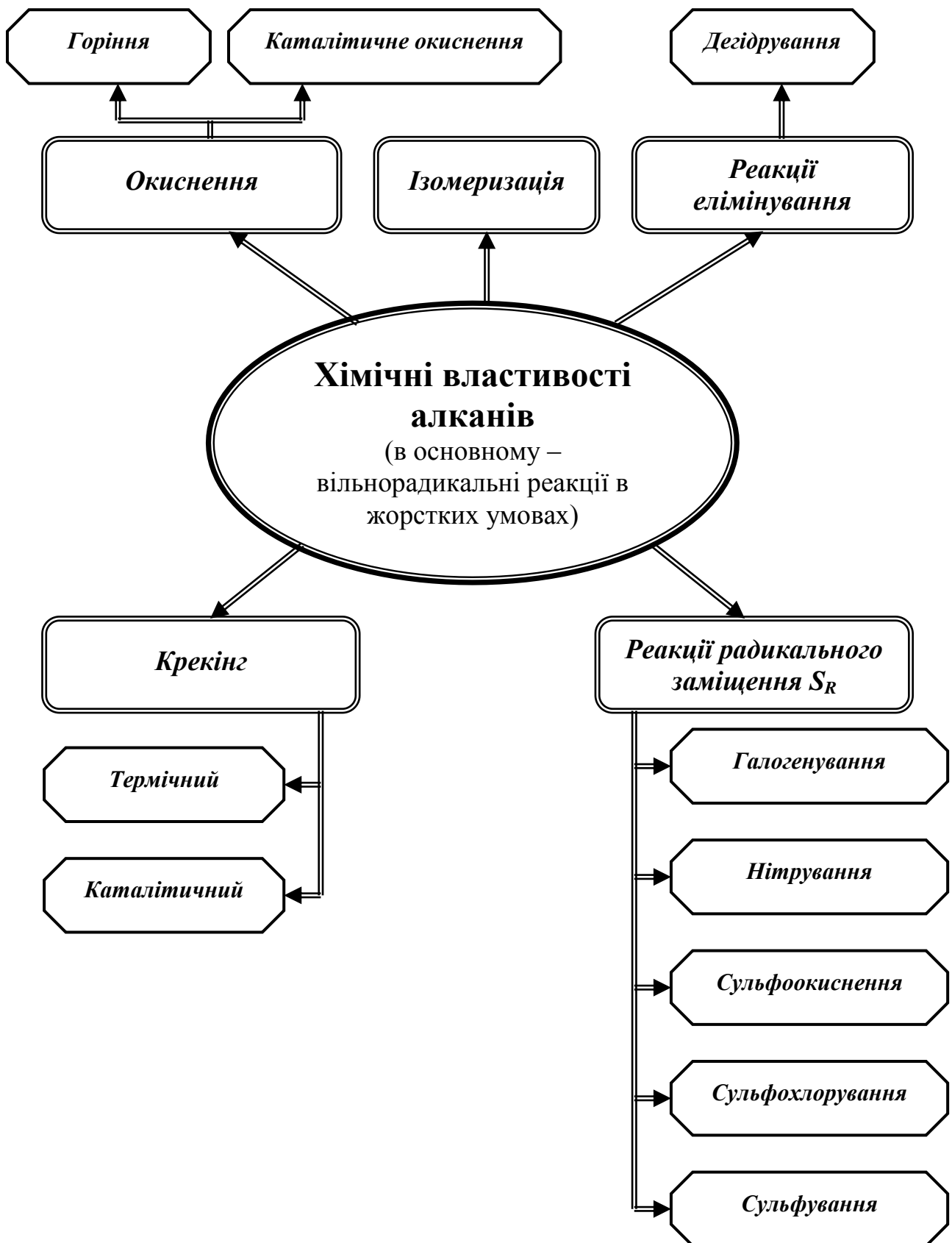




Номенклатура IUPAC алканів





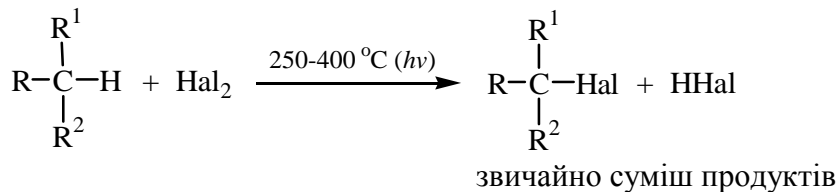


Реакції радикального заміщення алканів (S_R) (Семенов М.М.)

Галогенування

Реагент: Cl_2 чи Br_2 .

Умови: $h\nu$ чи $t = 250-400^\circ\text{C}$.



Реакційна здатність: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > (\text{I}_2)$

F_2 – деструкція; Br_2 – більш селективний, ніж Cl_2 ; I_2 – не реагує

Механізм галогенування:

1. Стадія ініціювання: $\text{Hal}_2 \longrightarrow 2\text{Hal}\cdot$

2. Стадії зростання ланцюга:

а) $\text{Hal}\cdot + \text{H}-\text{R} \longrightarrow \text{HHal} + \text{R}\cdot$

б) $\text{R}\cdot + \text{Hal}_2 \longrightarrow \text{RHal} + \text{Hal}\cdot$ (реакції а і б повторюються);

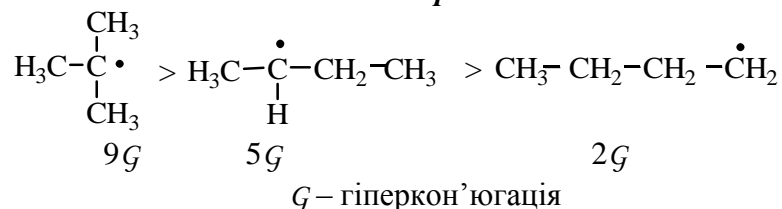
3. Стадії обриву ланцюга:

а) $\text{Hal}\cdot + \cdot\text{Hal} \longrightarrow \text{Hal}_2$

б) $\text{R}\cdot + \cdot\text{R} \longrightarrow \text{R}-\text{R}$

в) $\text{R}\cdot + \cdot\text{Hal} \longrightarrow \text{R}-\text{Hal}$

Стійкість радикалів

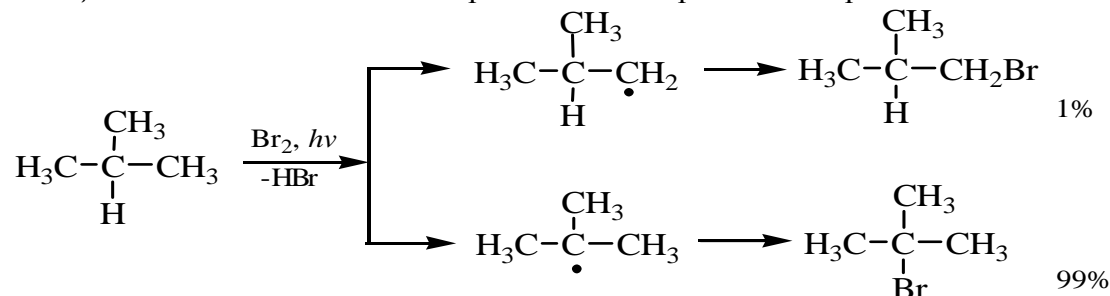


Орієнтація при галогенуванні

Стійкість вільних радикалів: третинний > вторинний > первинний > $\text{CH}_3\cdot$

Легкість утворення вільних радикалів: третинний > вторинний > первинний > $\text{CH}_3\cdot$

Реакційна здатність атомів H: третинний > вторинний > первинний > CH_4

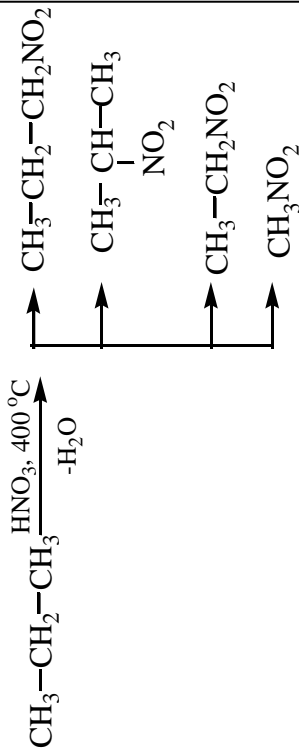
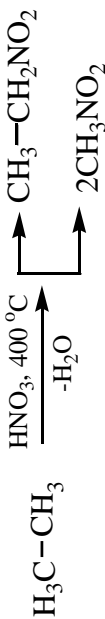


Реакції радикального заміщення алканів (SR)

Нітрування

Високотемпературне

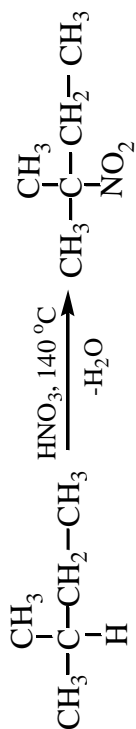
Реагент: HNO₃ чи NO₂.
Умови: t > 400 °C.



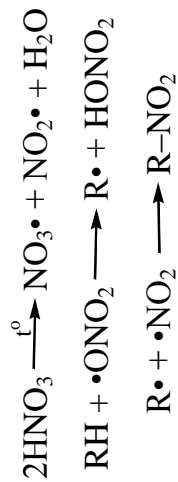
вибірковість відсутня

За Коноваловим

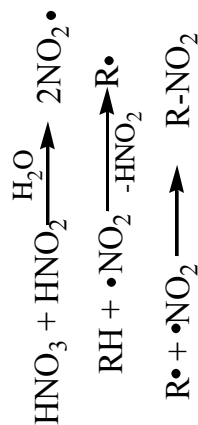
Реагент: розведена HNO₃.
Умови: нагрівання (140 °C).



вибірковість присутня



Реакції нітрування не відбуваються за ланцюговим механізмом

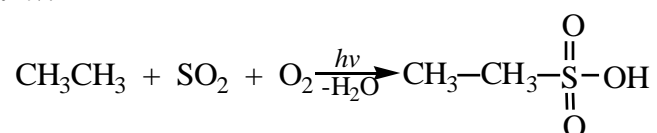


Реакції радикального заміщення алканів (S_R)

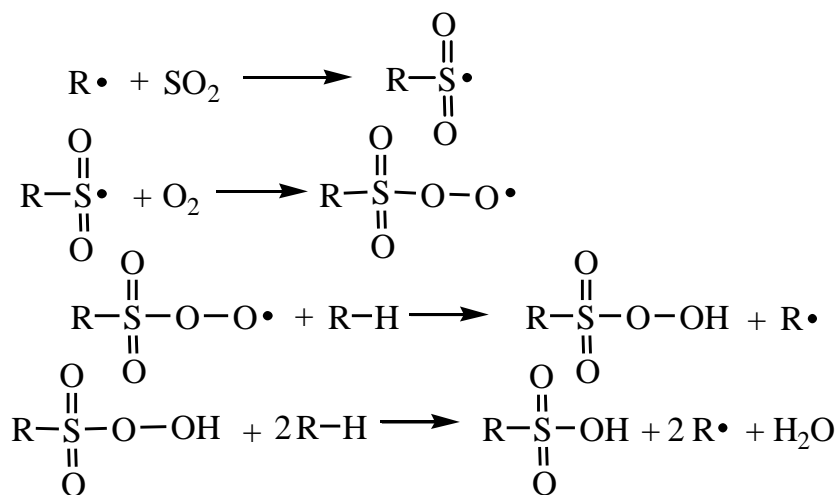
Сульфоокиснення

Реагент: $\text{SO}_2 + \text{O}_2$.

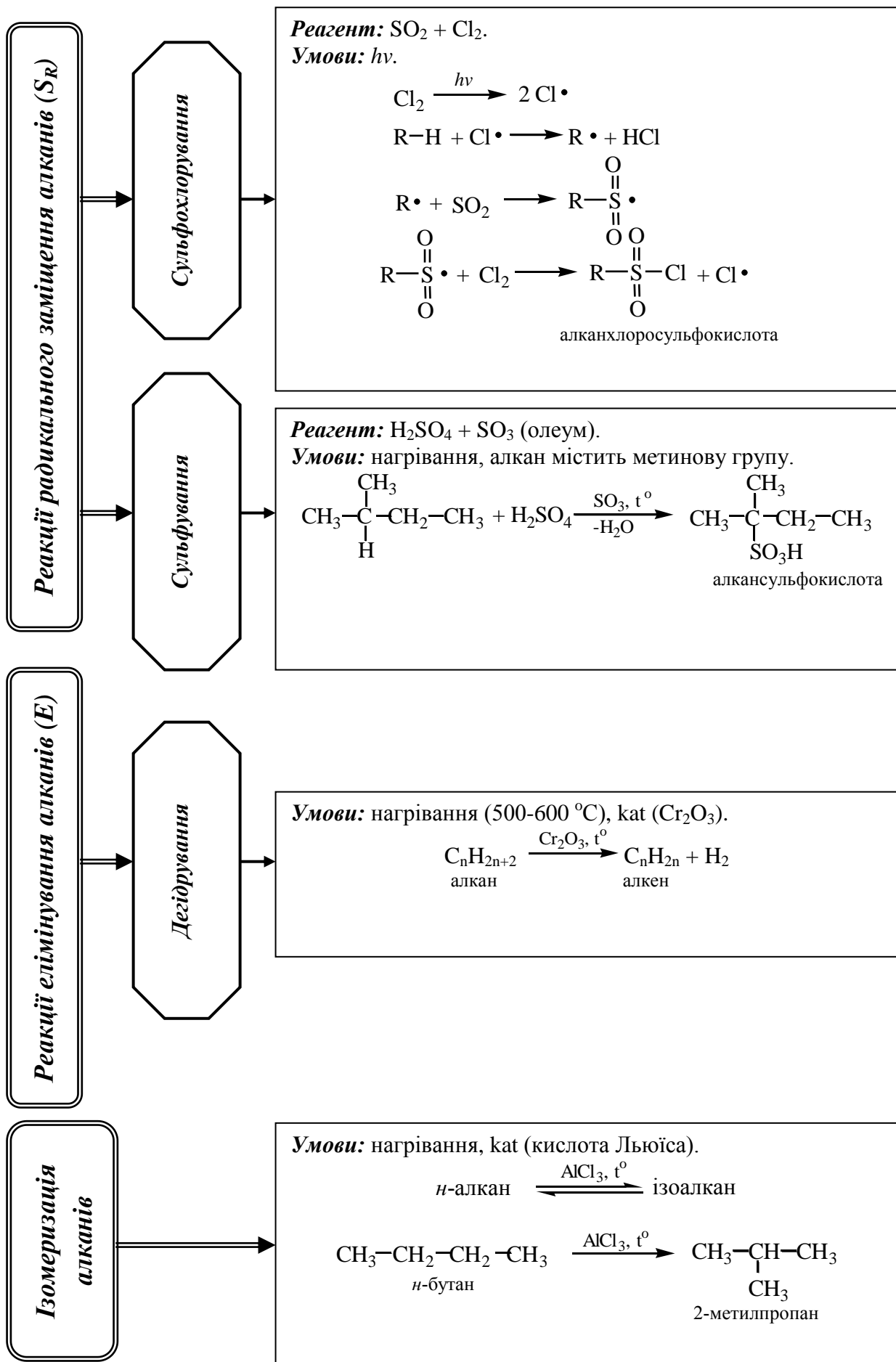
Умови: $h\nu$.

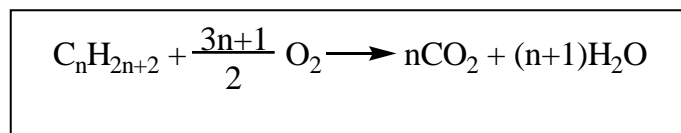


Механізм



алкансульфонова кислота

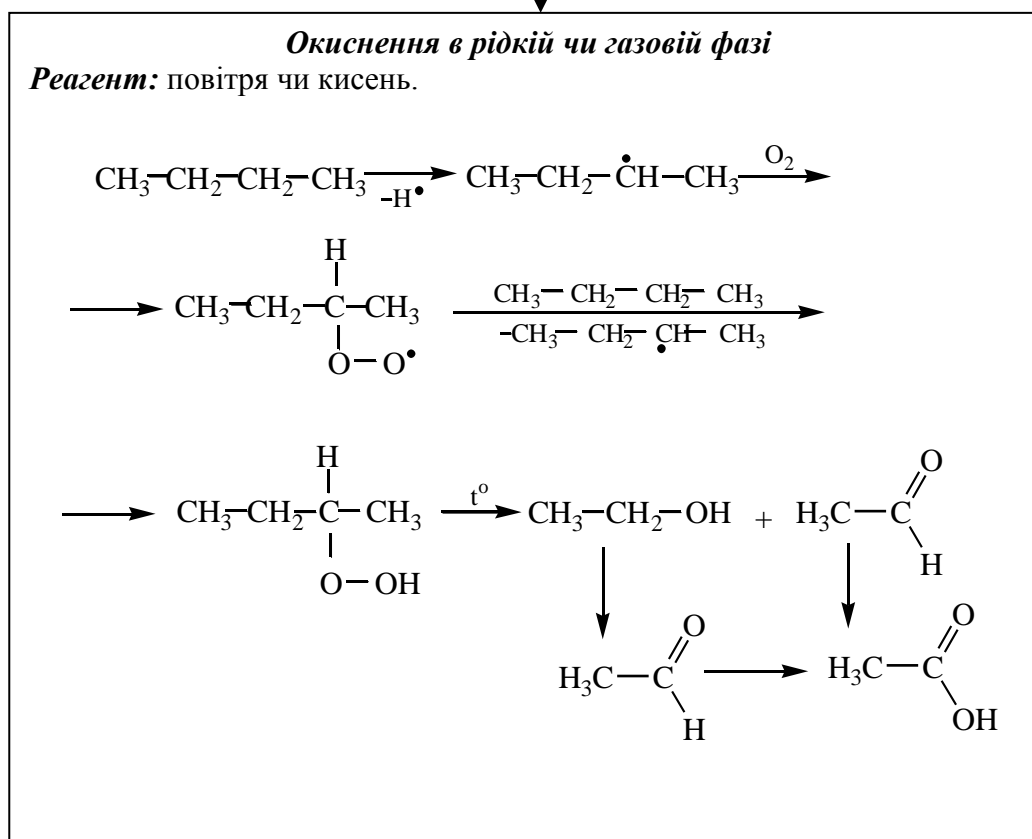




Горіння

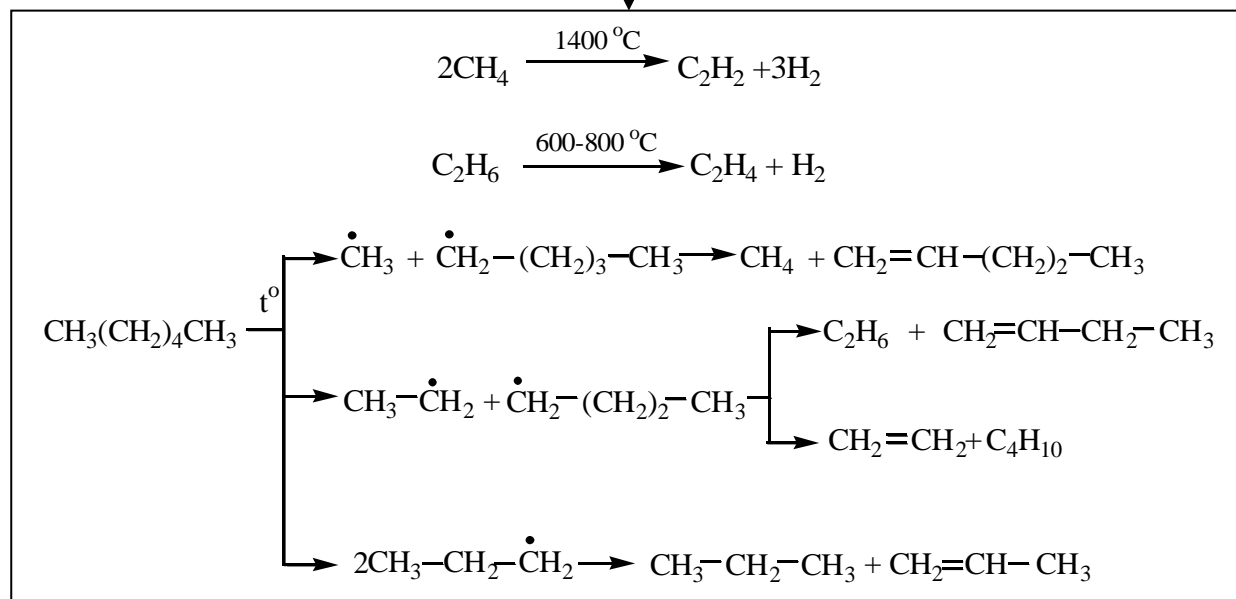
Реакції окиснення алканів

Каталітичне окиснення



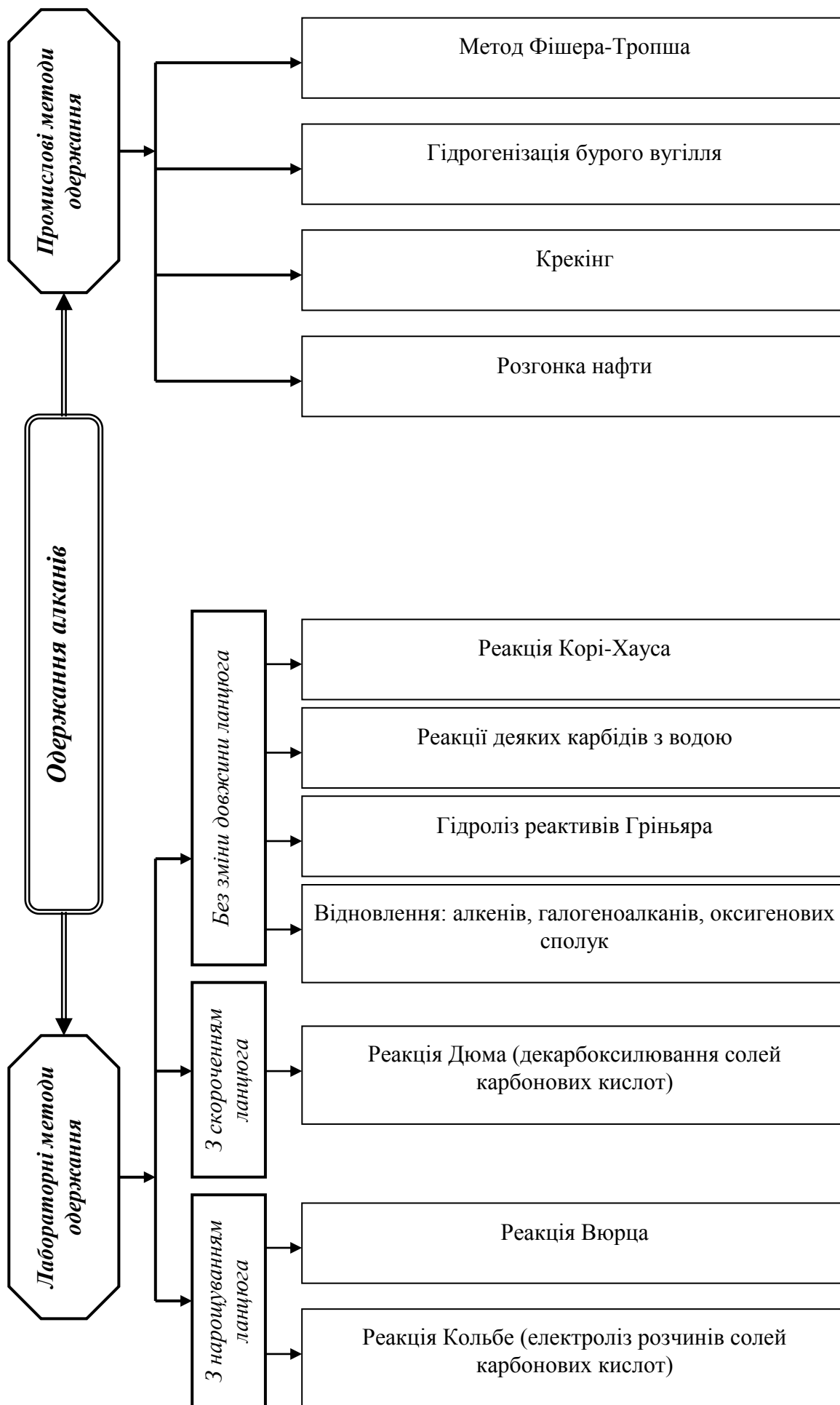
Реакції розпаду алканів (деструкції)

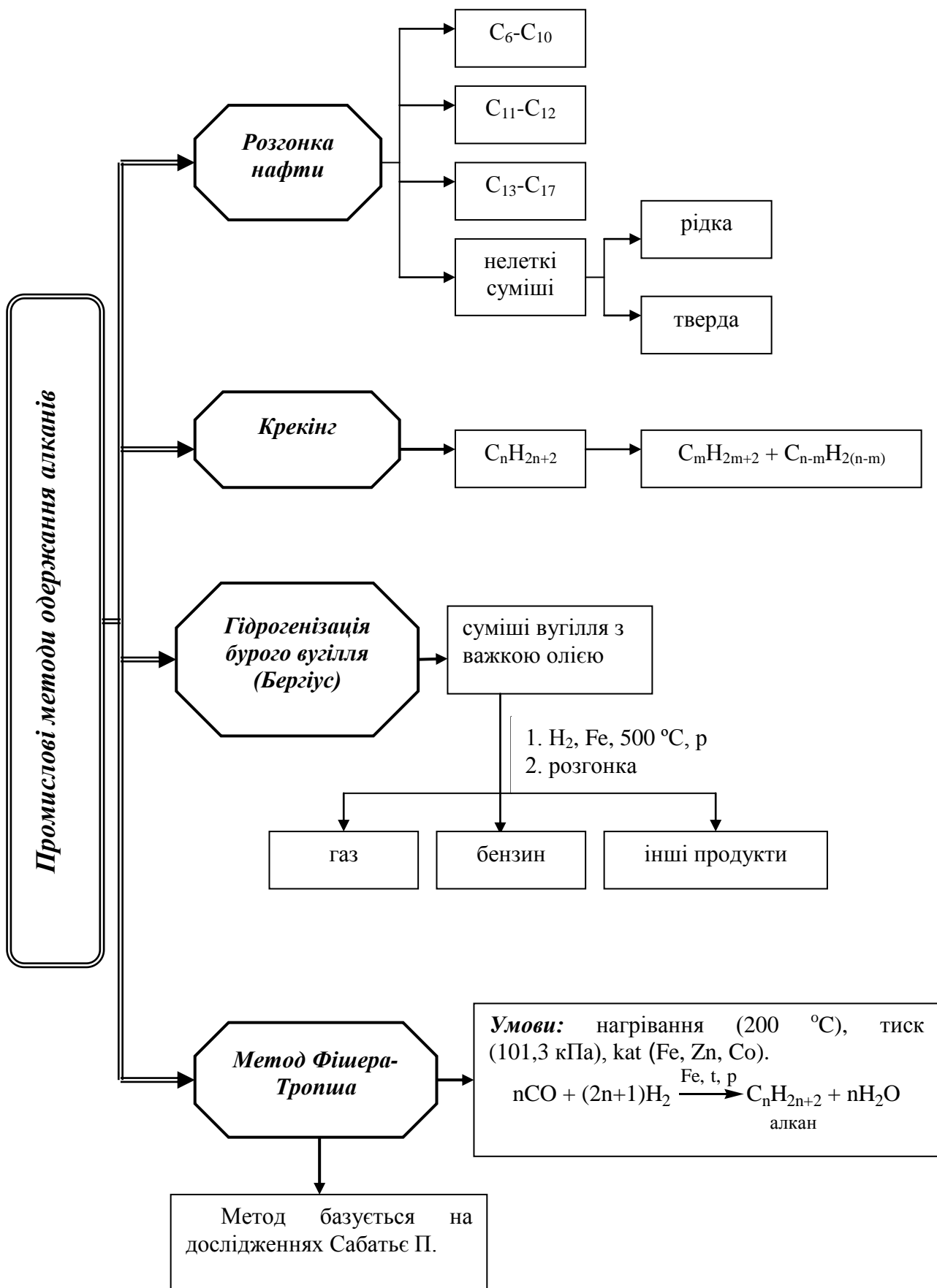
Крекінг

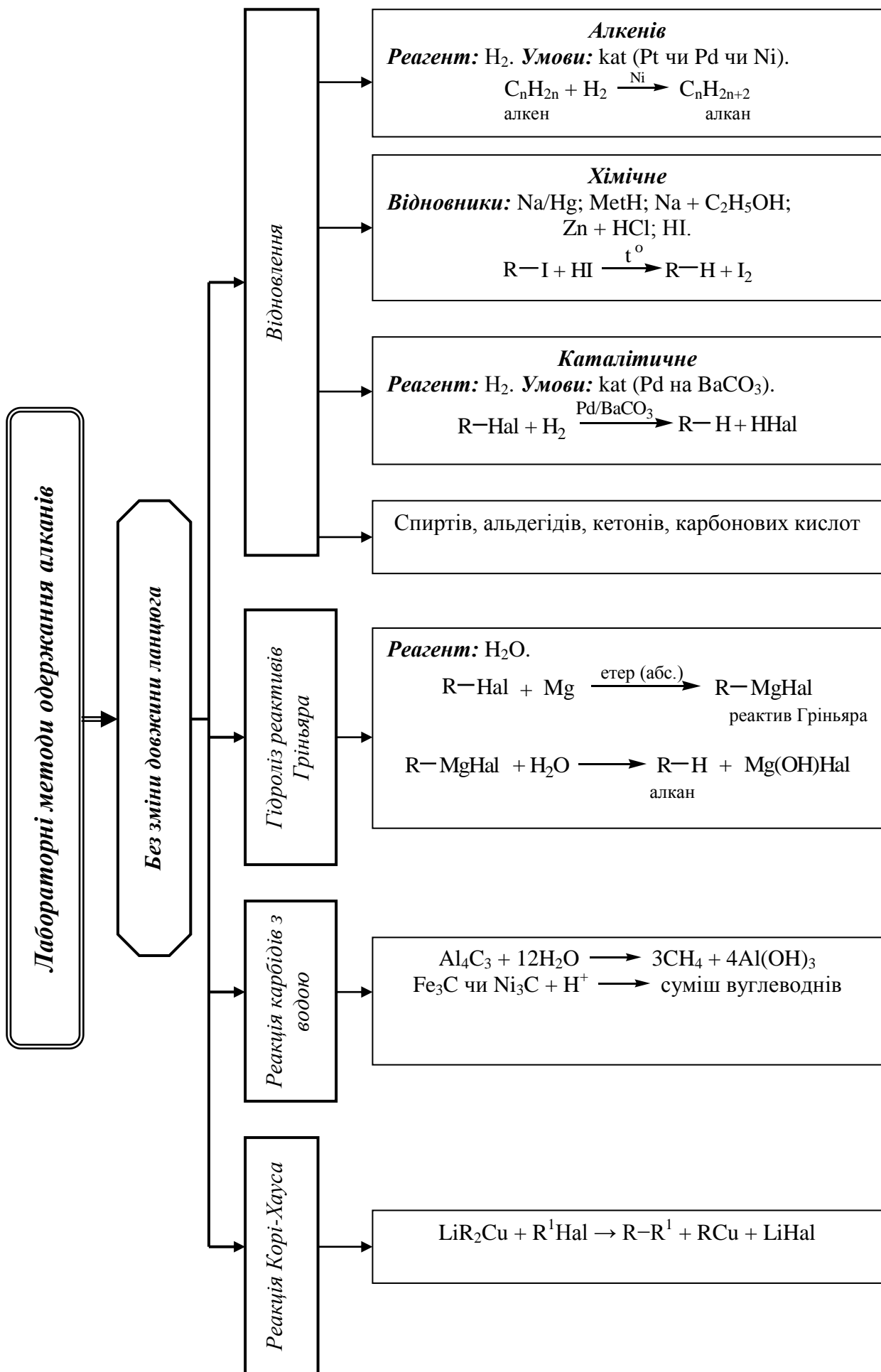


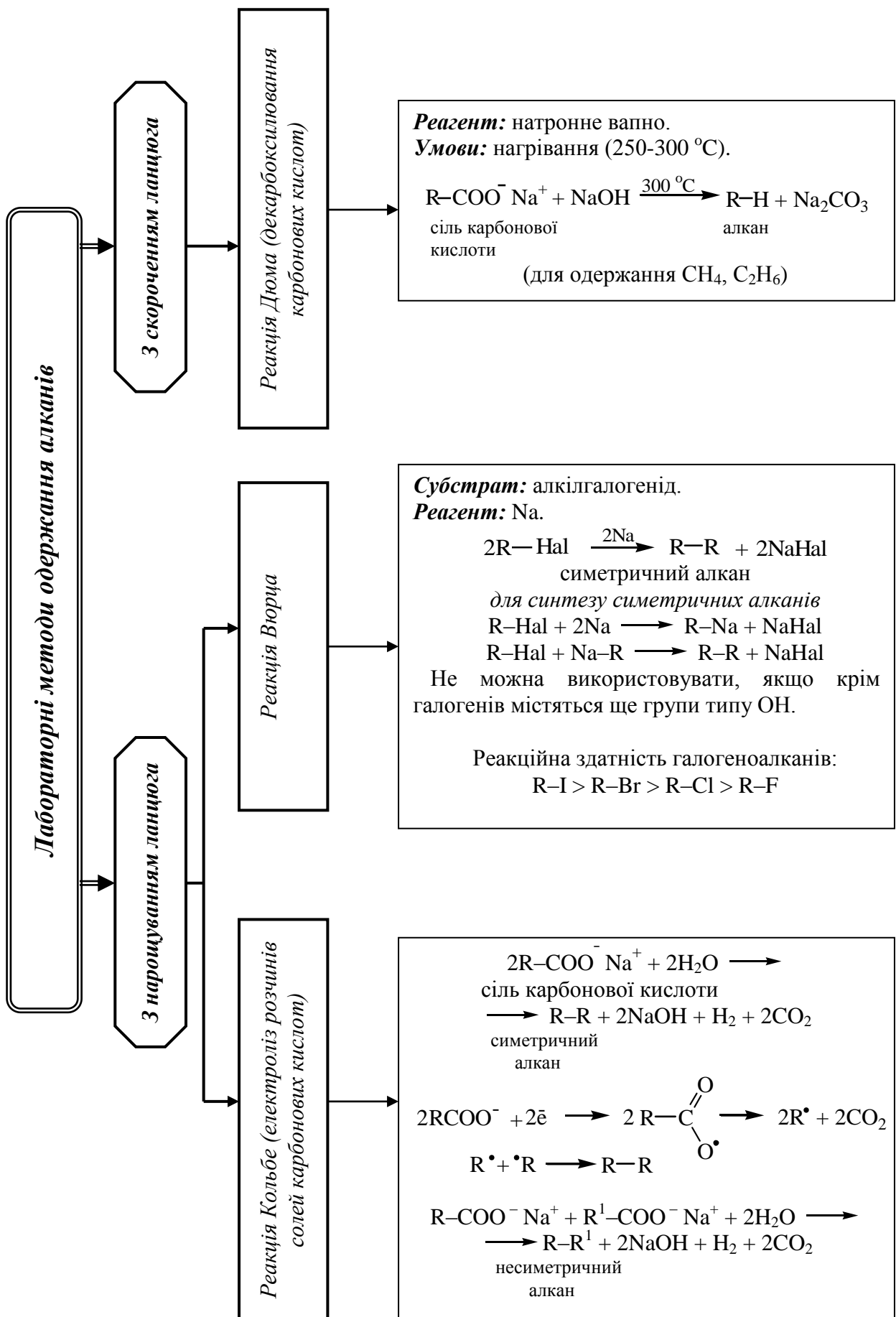
Термічний (піроліз)
 Умови: нагрівання (600-750 °С), тиск

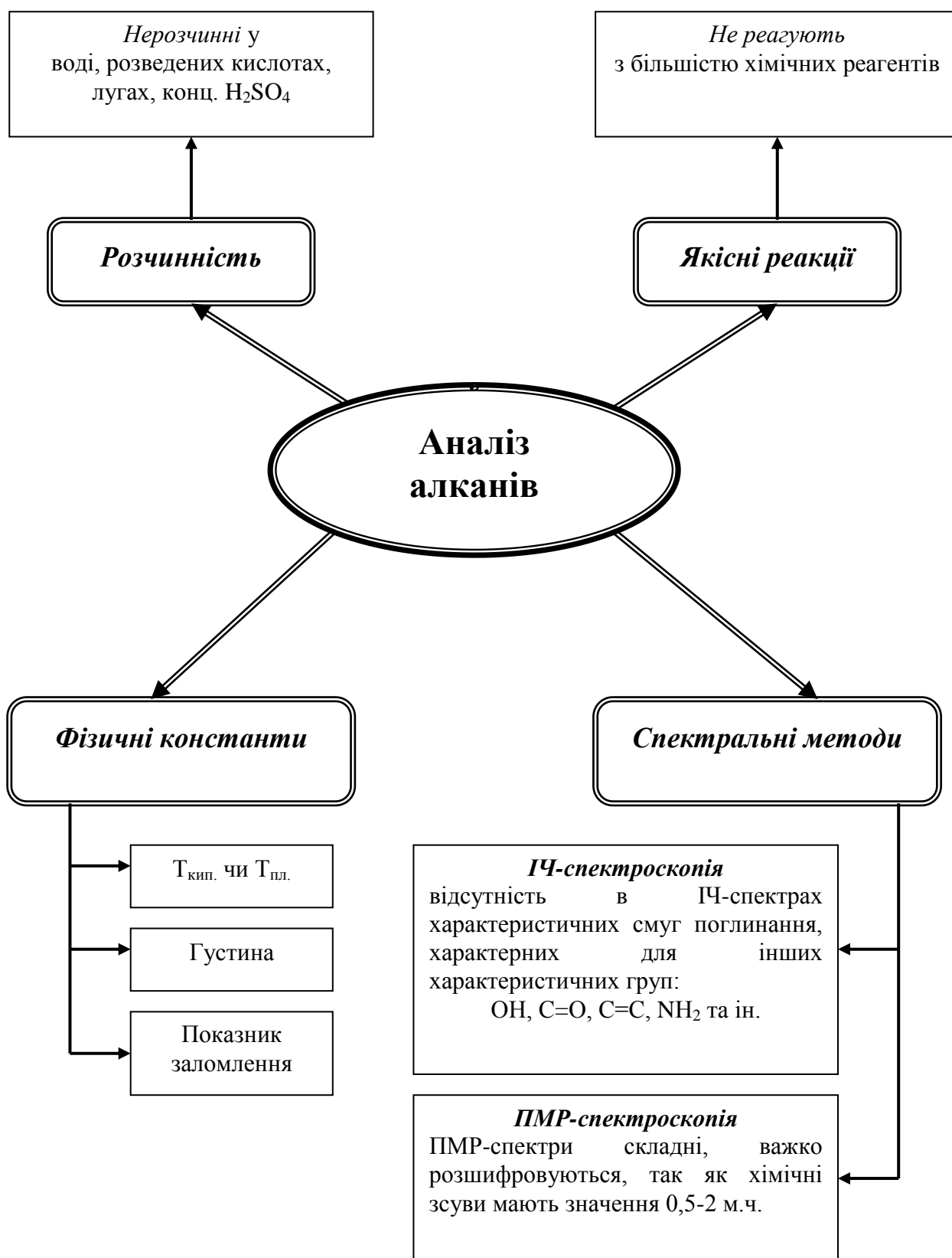
Каталітичний
 Умови: нагрівання (500 °С), кат (AlCl₃).
 В промисловості – алюмосилікати





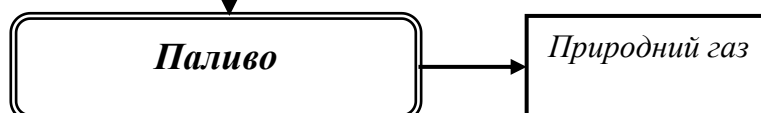






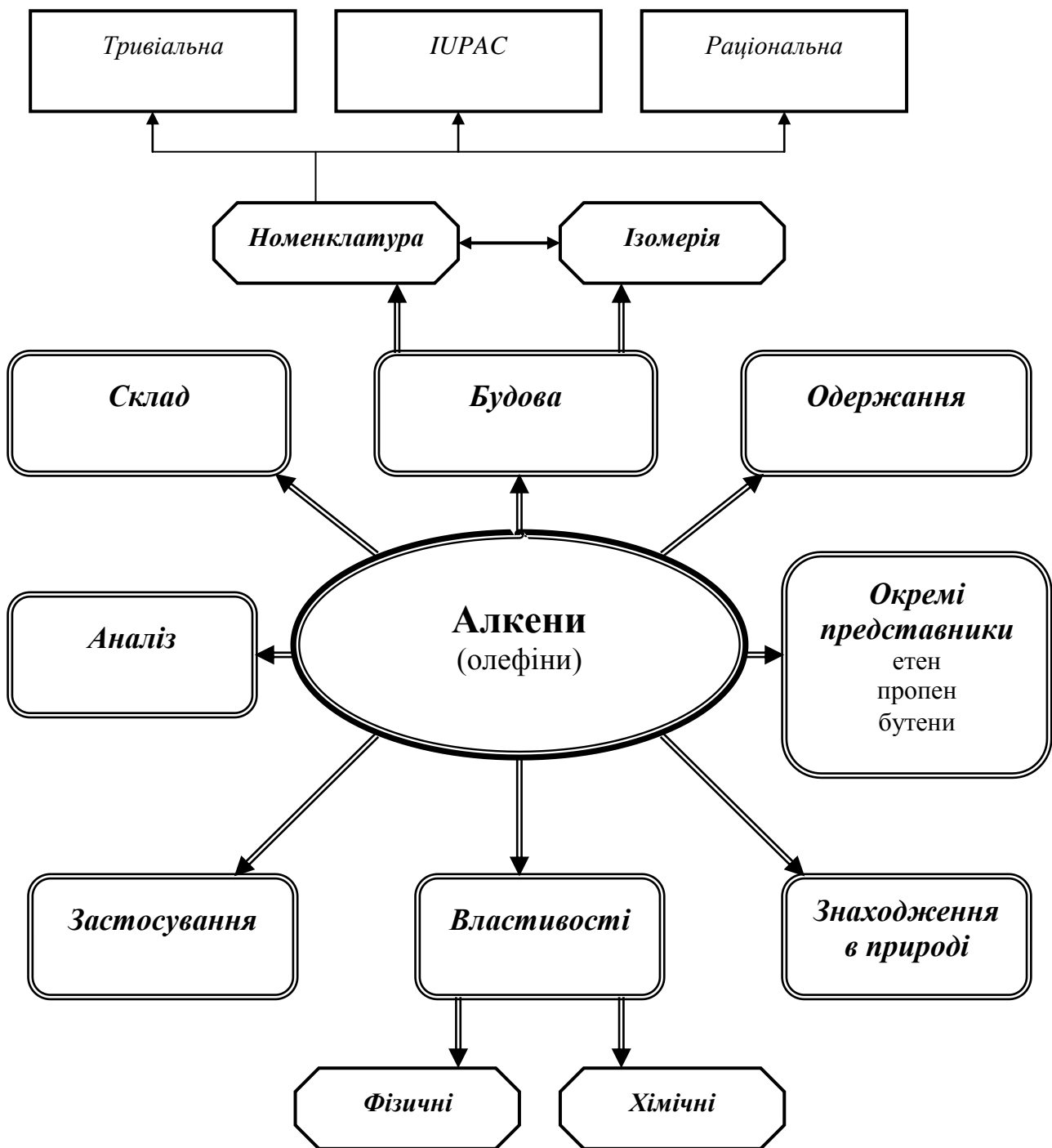


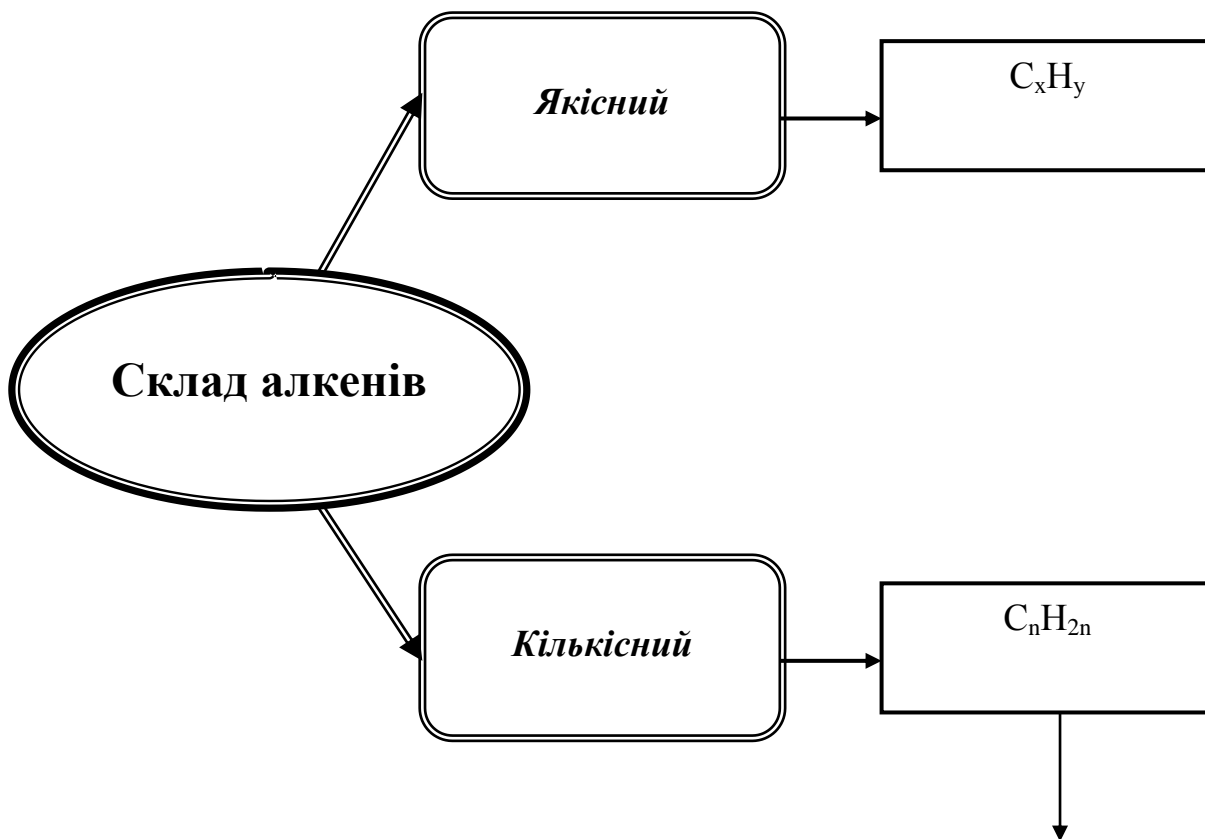
Сировина для багатотоннажного виробництва



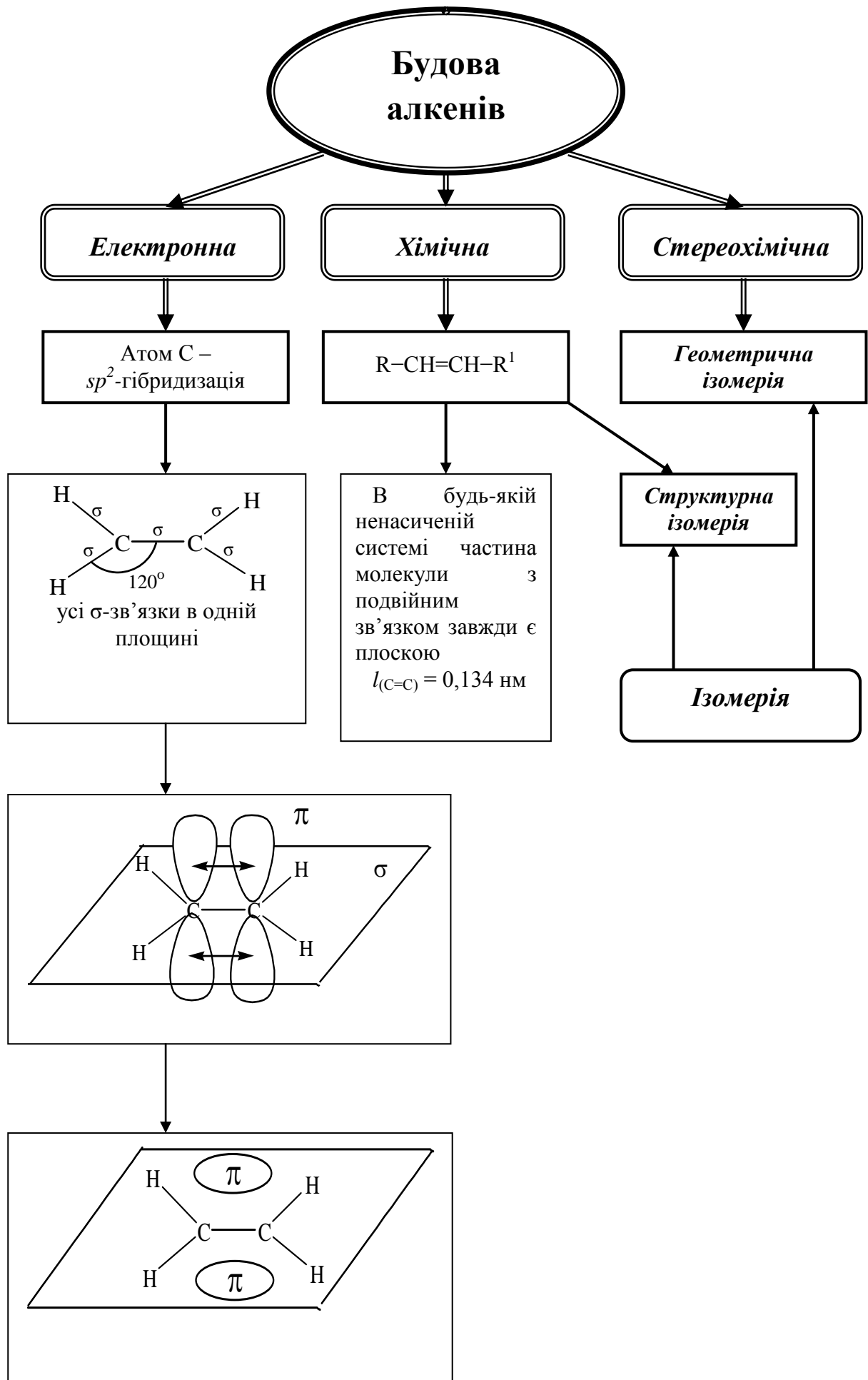
Розгонка нафти

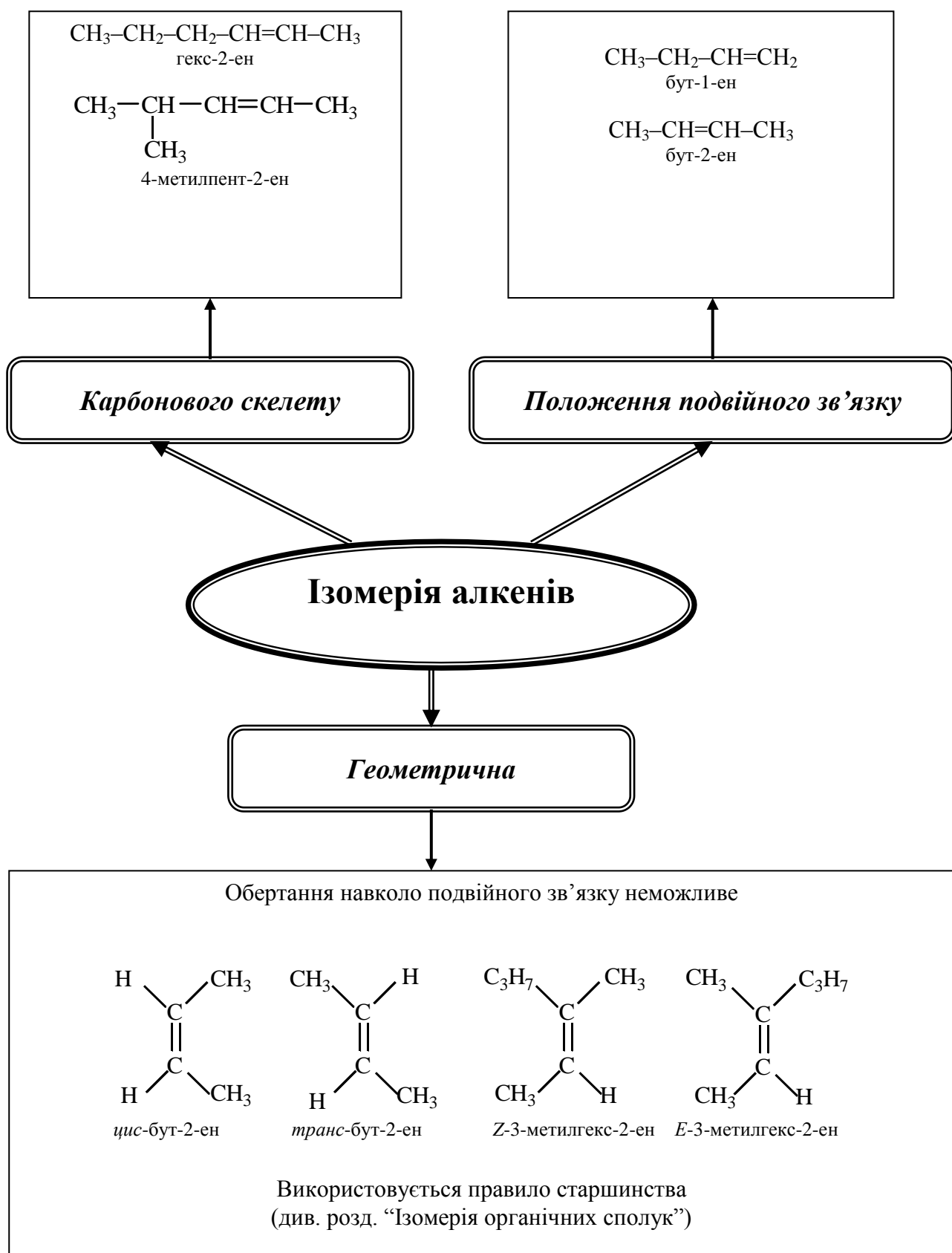
фракції	вуглеводи	$T_{\text{кип.}} \text{ } ^\circ\text{C}$
бензин	C_6-C_{10}	40-180
гас	$C_{11}-C_{12}$	180-230
дизельне паливо	$C_{13}-C_{17}$	230-305
мастильні матеріали	нелеткі рідкі продукти	довгі ланцюги, зв'язані з циклами
асфальт	нелеткі тверді речовини	поліциклічні сполуки

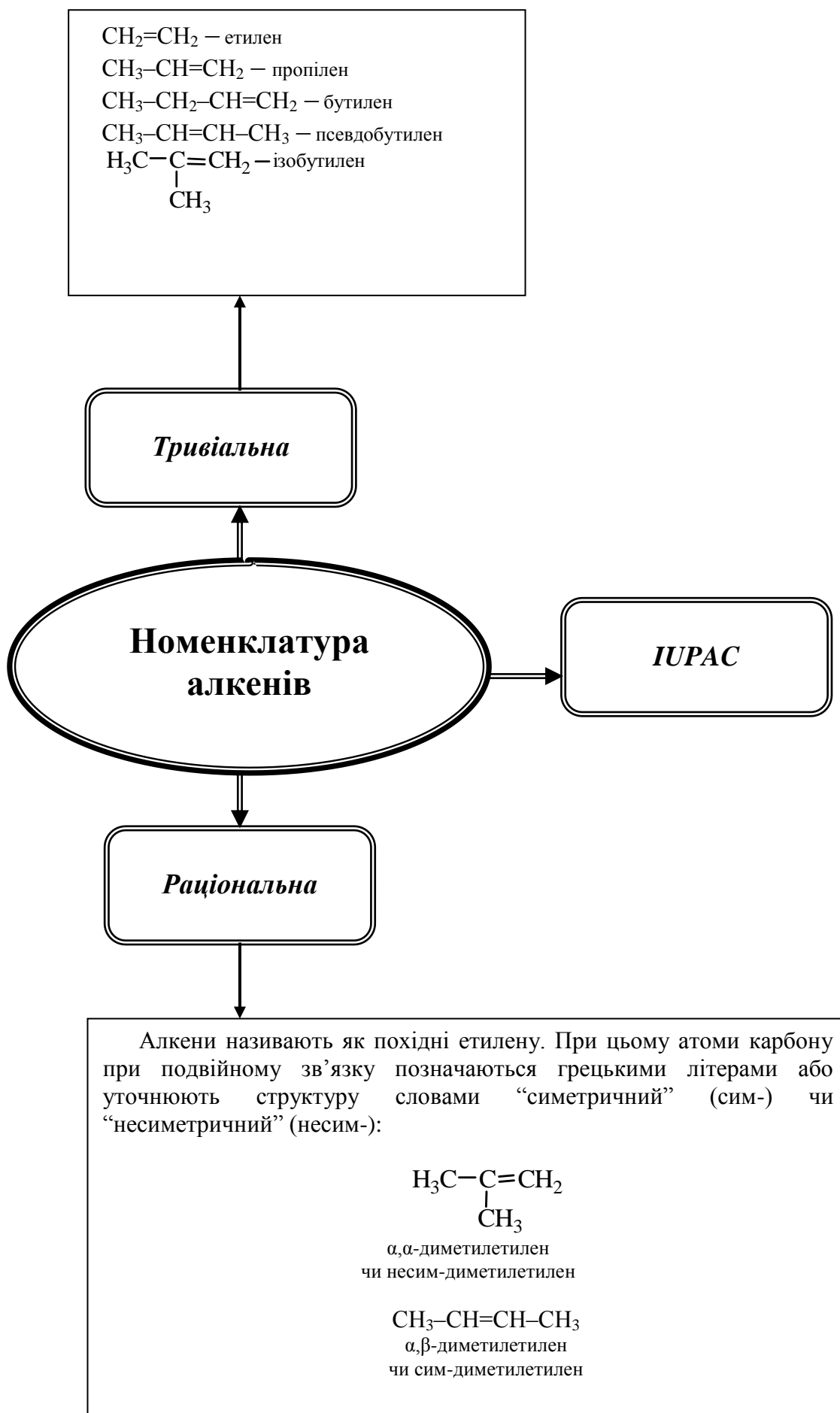


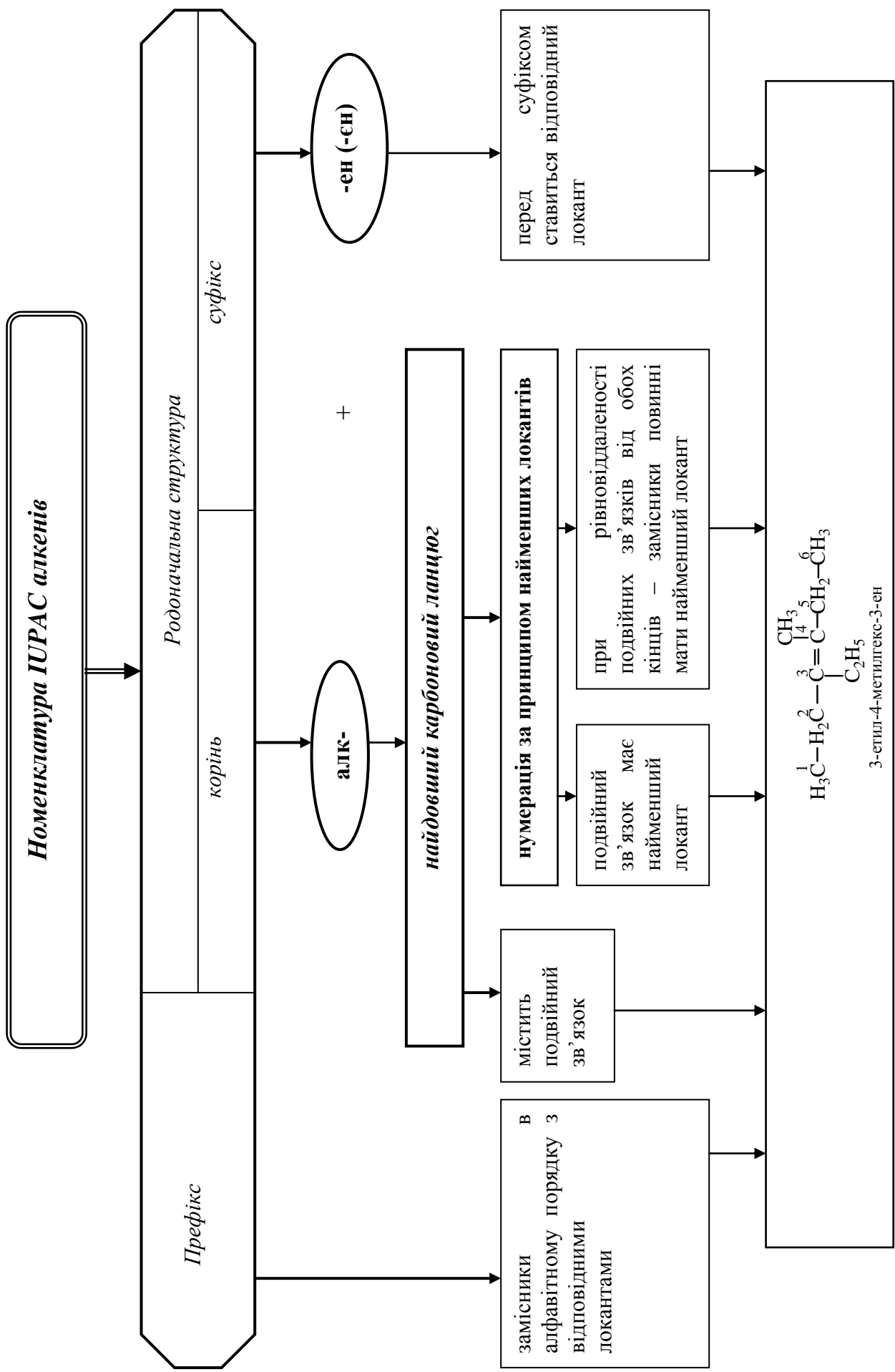


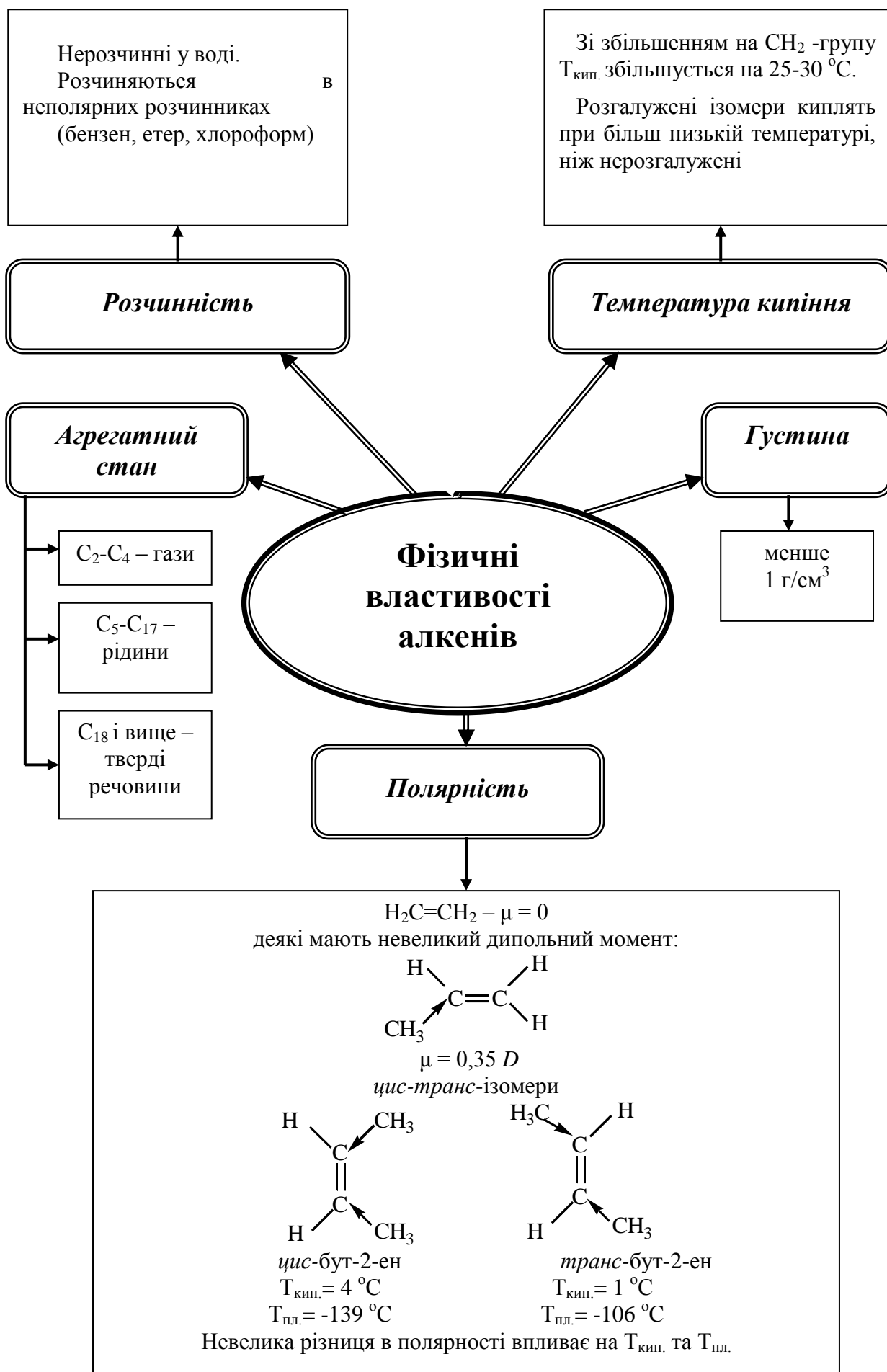
Молекулярна формула	Структурна формула	Систематична назва
C_2H_4	$CH_2=CH_2$	етен
C_3H_6	$CH_2=CH-CH_3$	пропен
C_4H_8	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	бут-1-ен
	$CH_3-CH=CH-CH_3$	бут-2-ен
C_5H_{10}	$CH_2=CH-(CH_2)_2-CH_3$	пент-1-ен
	$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$	пент-2-ен
C_6H_{12}	$CH_2=CH-(CH_2)_3-CH_3$	гекс-1-ен
	$CH_3-CH=CH-(CH_2)_2-CH_3$	гекс-2-ен
	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$	гекс-3-ен
$C_{10}H_{20}$	$CH_2=CH-(CH_2)_7-CH_3$	дец-1-ен

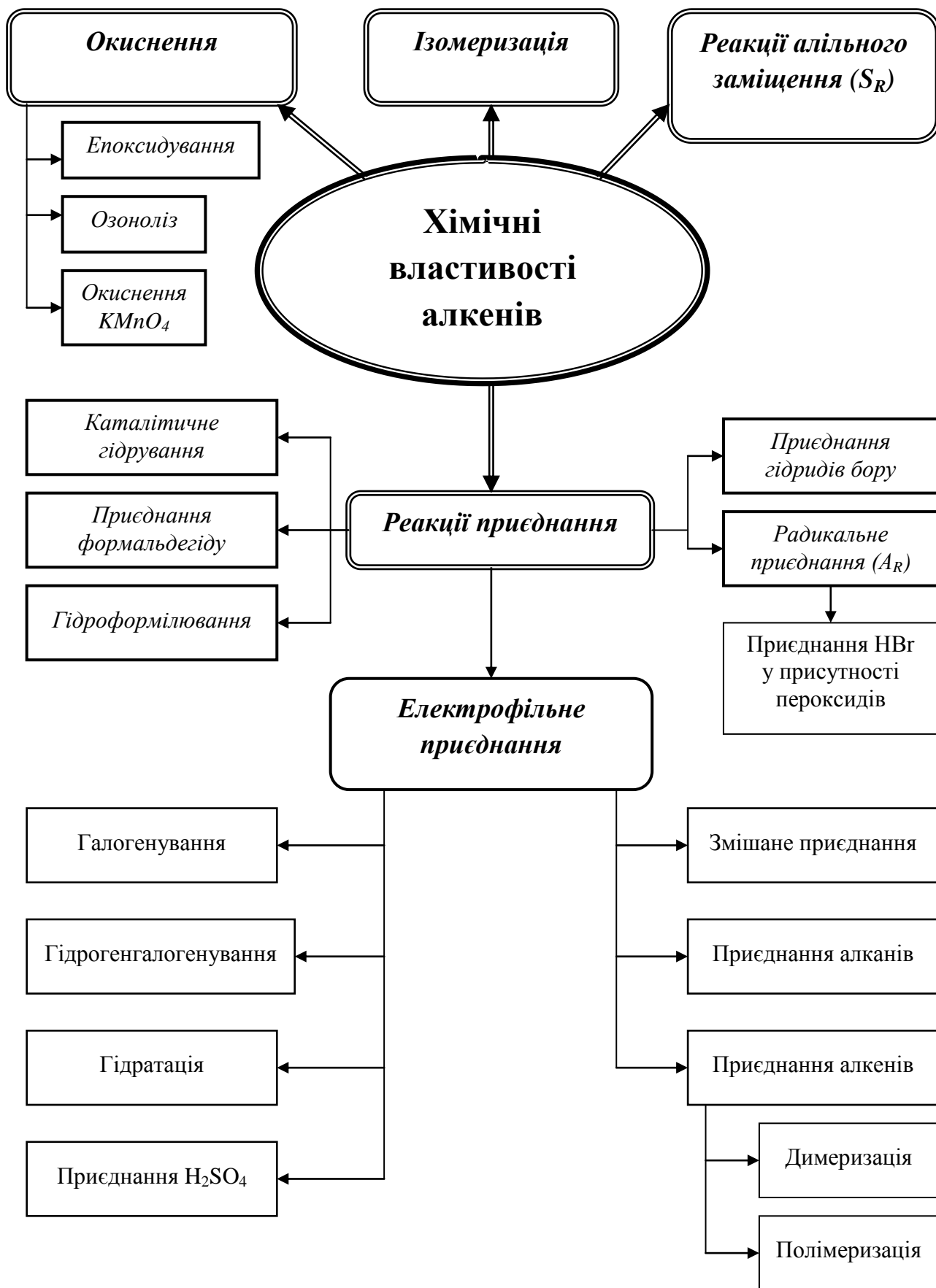




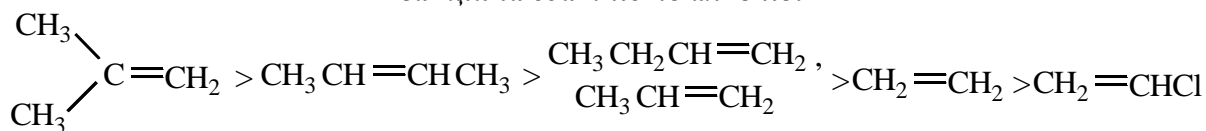




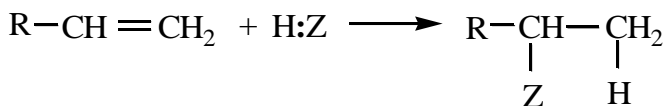




Реакційна здатність алкенів:

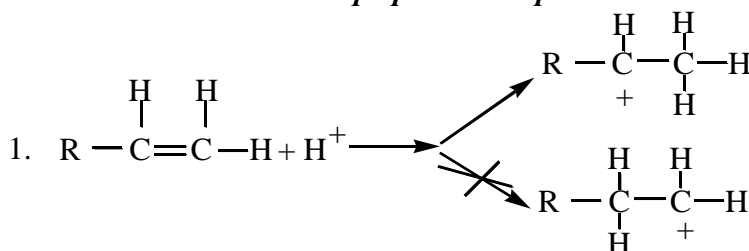


Реакції електрофільного приєднання алкенів (A_E)

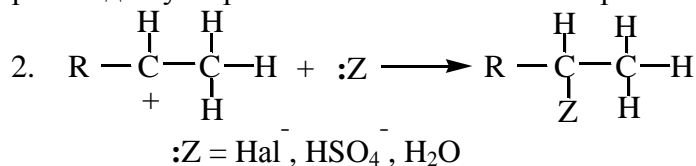


Гідроген приєднується до більш гідрованого атома карбону (правило В. Марковникова)

Механізм електрофільного приєднання



Електрофільне приєднання до зв'язку C=C проходить через стадію утворення найбільш стійкого карбокатиона.



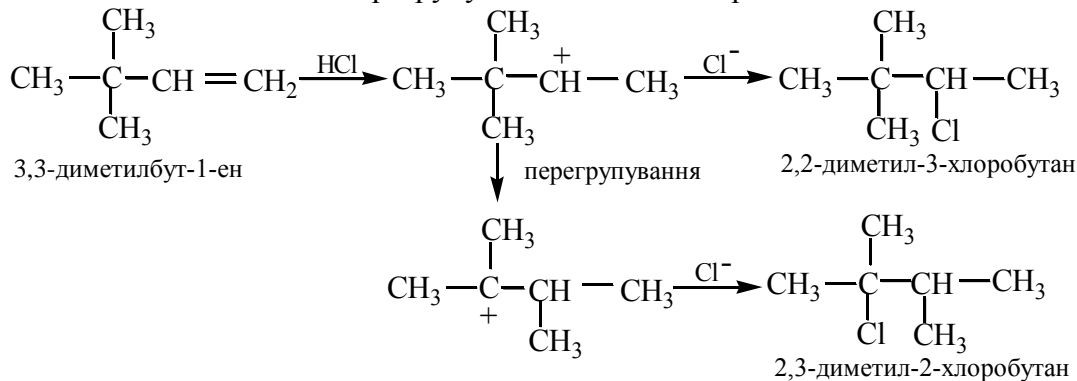
Напрямок реакції

Приєднання до заміщених алкенів $\text{X}-\text{CH}=\text{CH}_2$:

- якщо X володіє -I- або -M-ефектом та не містить неподільну пару електронів, то A_E відбувається проти правила В. Марковникова;
- якщо X володіє +I- або +M-ефектом A_E відбувається за правилом В. Марковникова

Перегрупування

Можливе перегрупування в стійкий карбокатион:

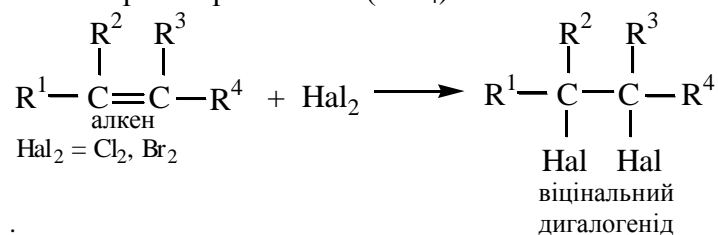


Реакції електрофільного приєднання алкенів (A_E)

Галогенування

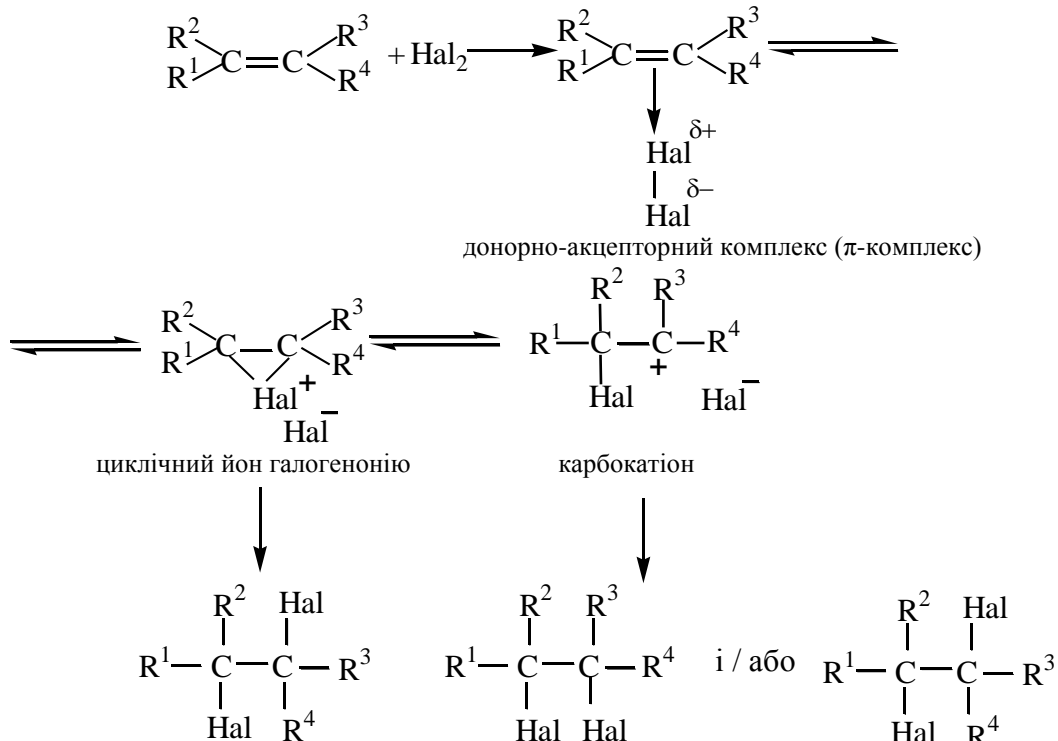
Реагент: галогени.

Умови: інертний розчинник (CCl₄).



Механізм

Йонний механізм по типу електрофільного приєднання:

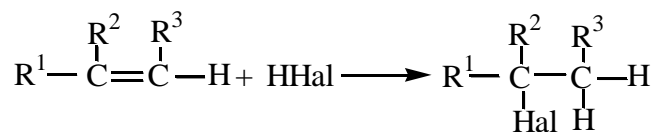


Положення рівноваги між циклічним йоном галогенонію та карбокатионом визначається стабілізацією цих йонів за рахунок ефектів замісників, а також сольватаційних ефектів

**Реакції електрофільного приєднання алкенів
(A_E)**

Приєднання гідроген галогенідів

Умови: газоподібний HHal пропускають безпосередньо в алкен.



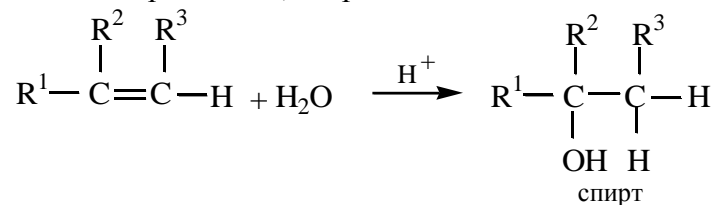
$\text{HHal} = \text{HF}, \text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI}$

Реакційна здатність: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$

Приєднання води (гідратація)

Реагент: H_2O .

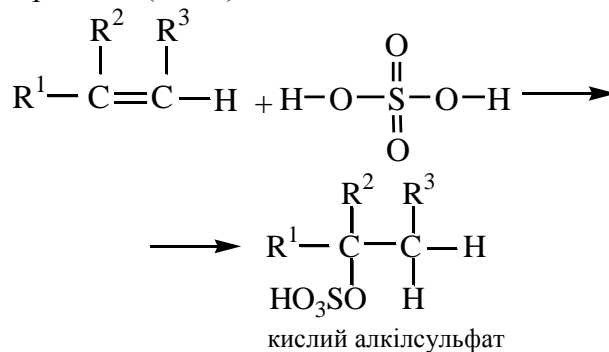
Умови: кисле середовище, нагрівання.

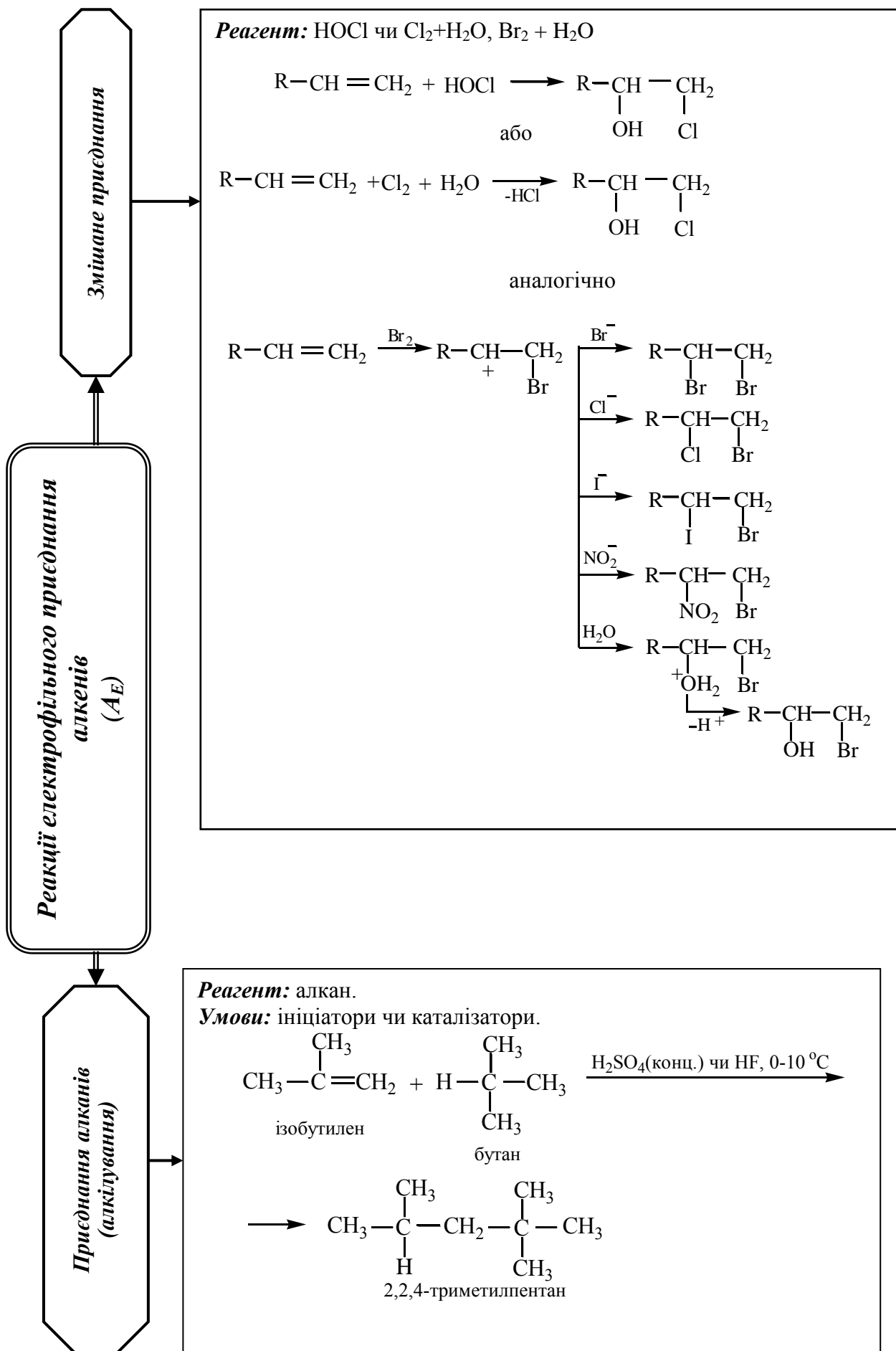


Приєднання H_2SO_4

Реагент: H_2SO_4 (конц.).

Умови: нагрівання (20°C).

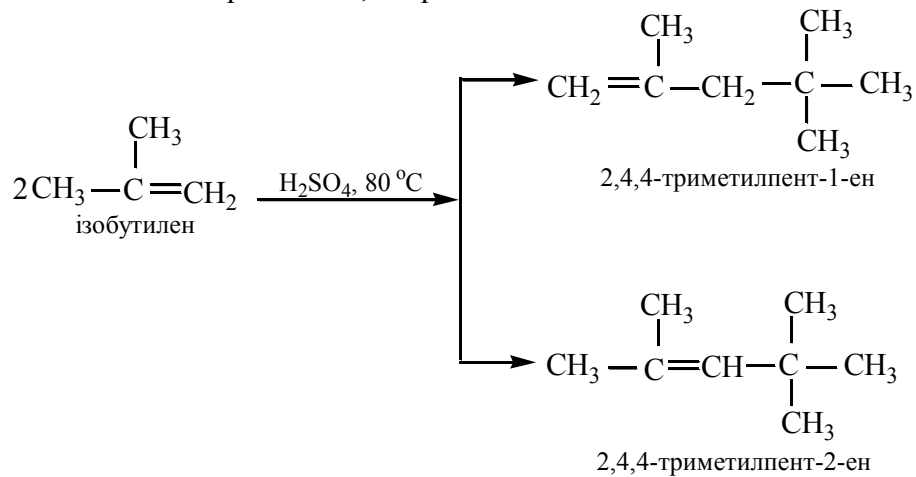




Реакції електрофільного приєднання алкенів (A_E)

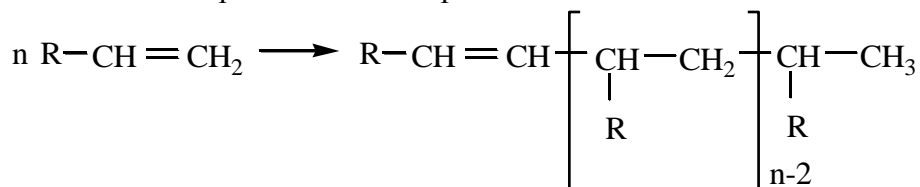
Приєднання алкенів

Умови: кисле середовище, нагрівання.



Димеризація

Умови: ініціатори чи каталізатори.



Полімеризація

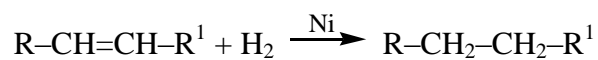
Реакції приєднання алкенів

Каталітичне гідронування

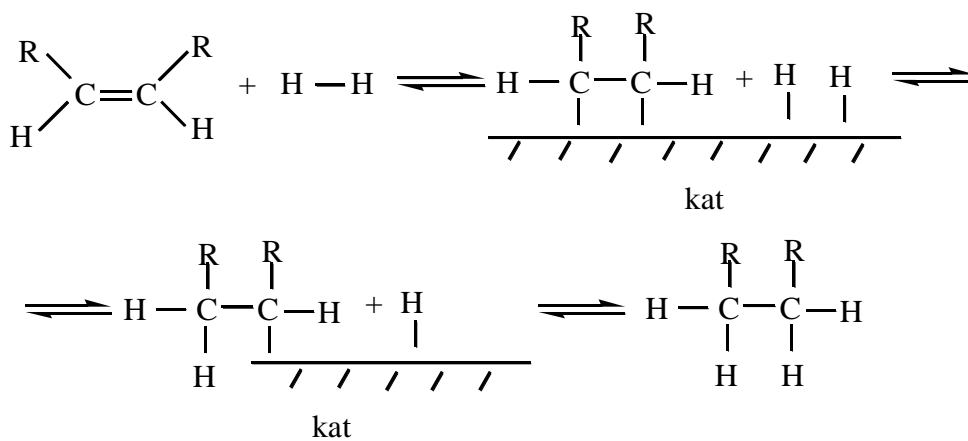
Реагент: H₂.

Умови: 20 °С, kat (Pt, Pd, Ni).

В промисловості: менш активні kat, нагрівання (200-300 °С), високий тиск.

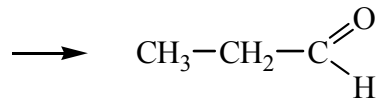
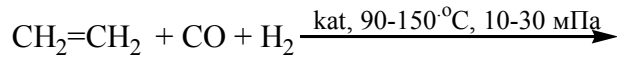


Механізм



Реагент: CO+H₂.

Умови: тиск, нагрівання, kat (кобальт карбоніл).

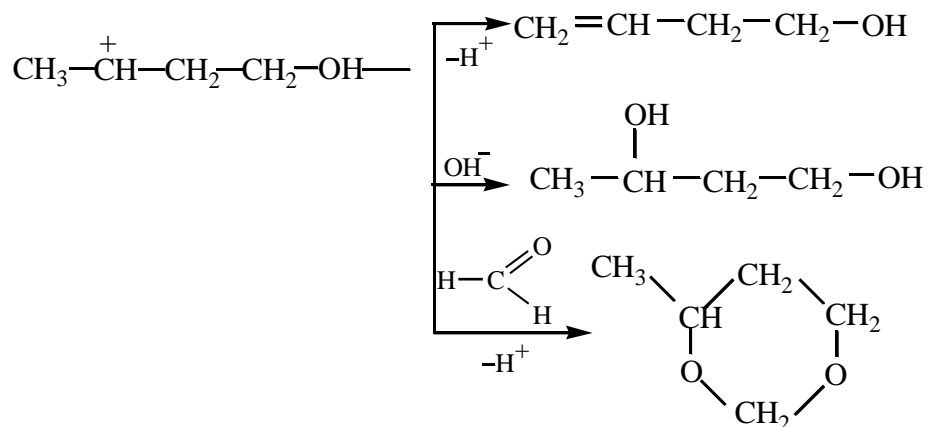
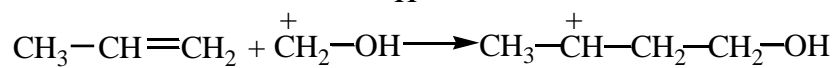
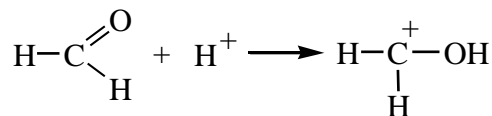


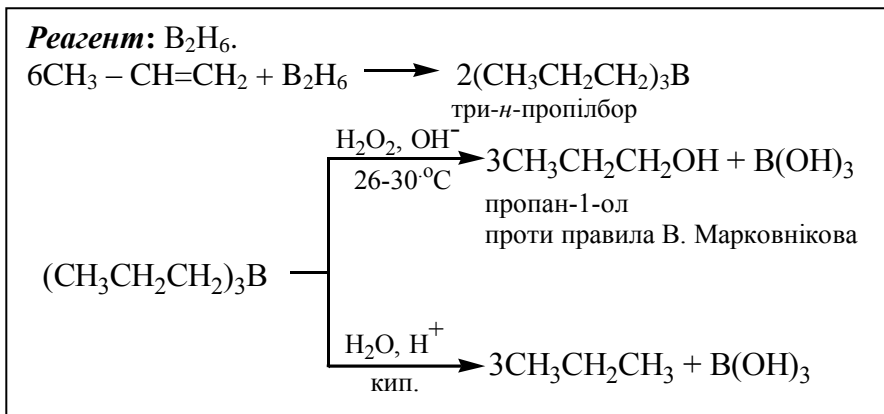
**Гідроформілювання
(оксосинтез)**

Реакції приєднання алкенів

**Приєднання формальдегиду
(реакція Прінса)**

Реагент: HCHO.

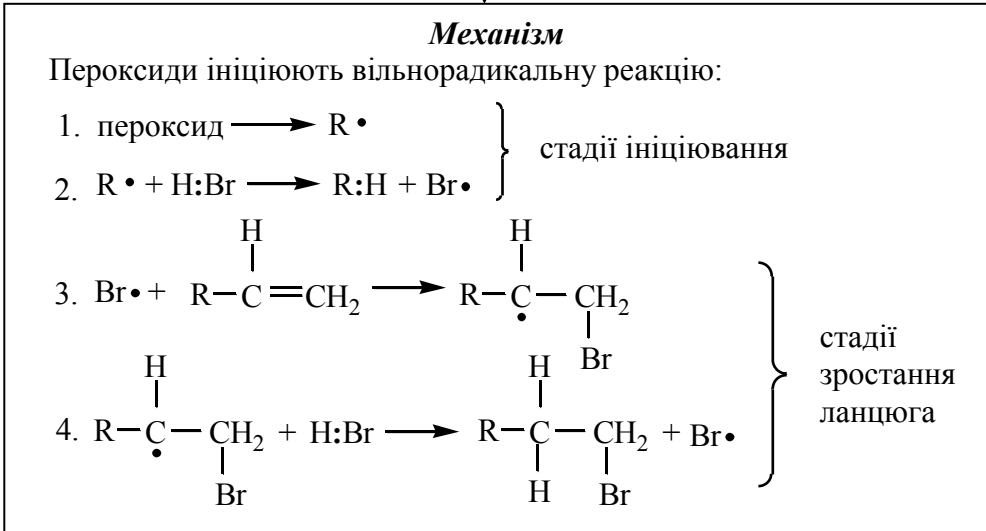




Приєднання гідридів бору

Реакції приєднання алкенів

**Радикальне приєднання HBr
(пероксидний ефект М. Хараши і Ф. Майо)**

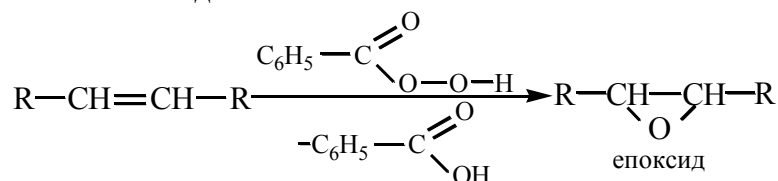


Реакції окиснення алкенів

Епоксидування

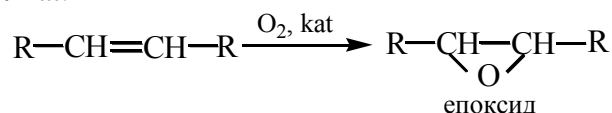
Реакція Прилєжасва

1. Реагент: надбензойна кислота.



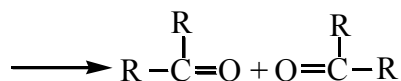
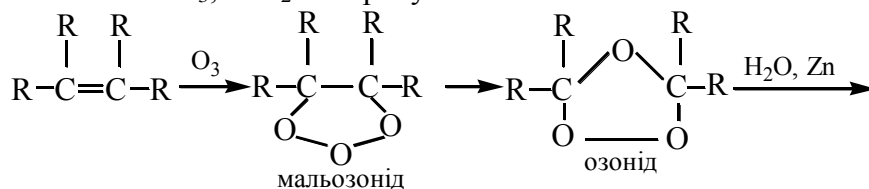
2. Реагент: O₂.

Умови: kat.



Озоноліз

Реагент: 1. O₃; 2. H₂O в присутності Zn.



Продукти розкладу – альдегіди та кетони.

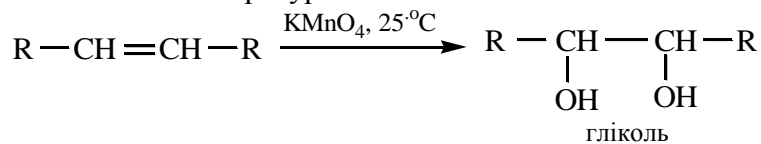
R = H, Alk.

Окиснення KMnO₄

Гідроксилювання (проба Байєра, реакція Вагнера)

Реагент: розчин KMnO₄.

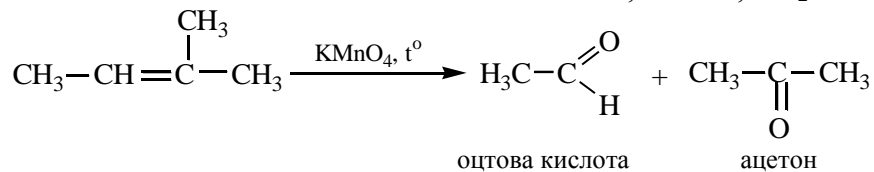
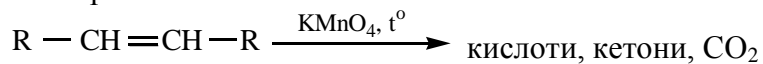
Умови: кімнатна температура.



Окиснення в жорстких умовах

Реагент: розчин KMnO₄.

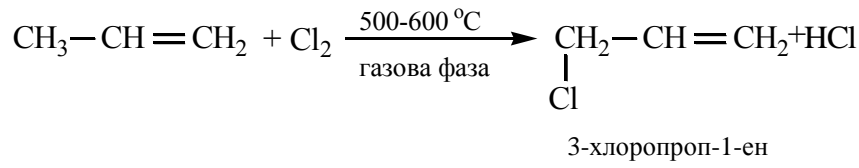
Умови: нагрівання.



Галогенування

Реагент: Cl₂ чи Br₂.

Умови: нагрівання (500 °C).



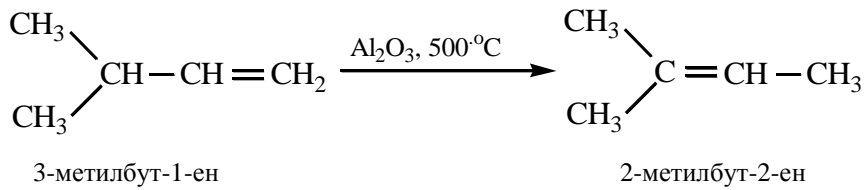
Реакції алільного заміщення

Реакції алкенів

Ізомеризація

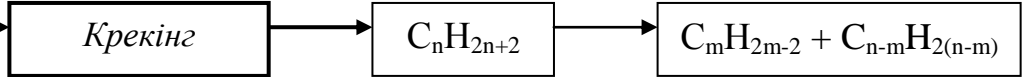
Олефіни, що містять кінцеву групу =CH₂

Умови: нагрівання (500 °C), kat (Al₂O₃).

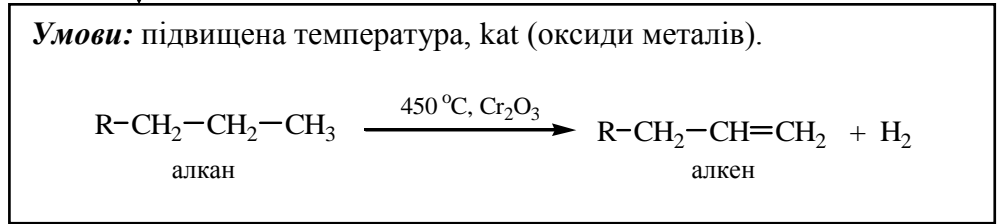




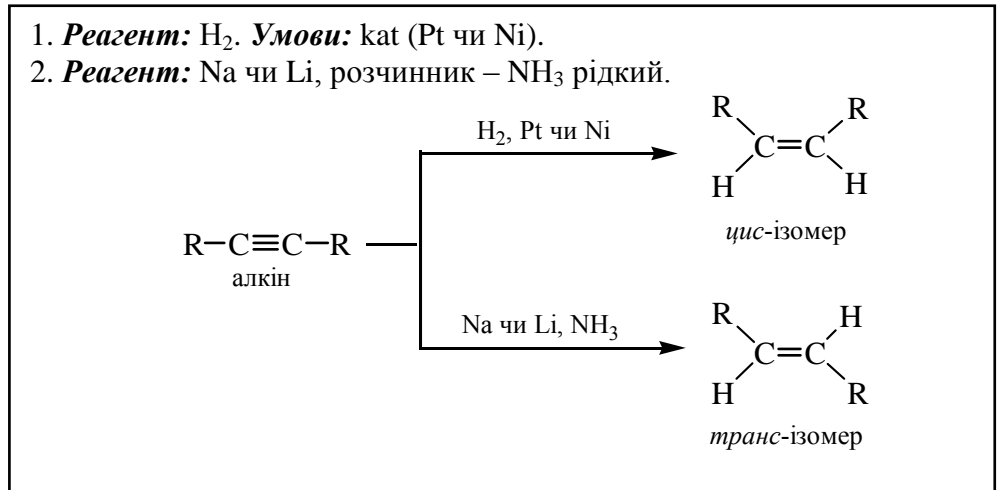
Промислові методи одержання алкенів



Дегідрування алканів

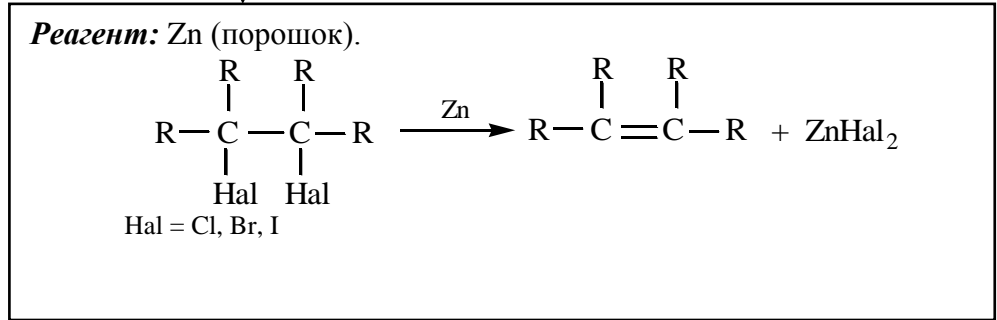


Лабораторні шляхи одержання алкенів



Відновлення алкінів

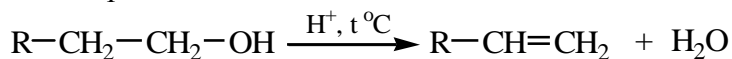
Дегалогенування віцінальних дигалогенідів



Лабораторні методи одержання алкенів

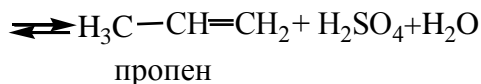
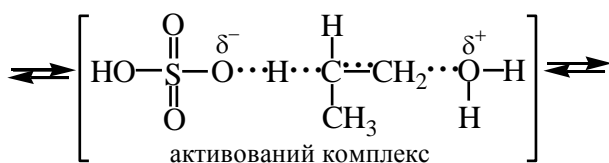
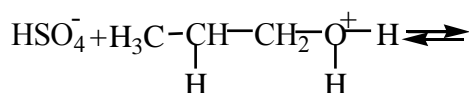
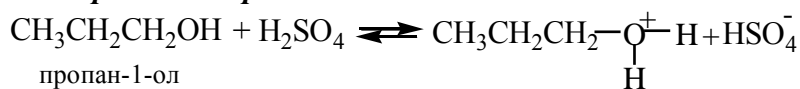
Дегідратація спиртів

Умови: нагрівання до 200 °С в присутності сульфатної чи фосфатної кислот, або пари спирту над Al₂O₃ при 350-400 °С.



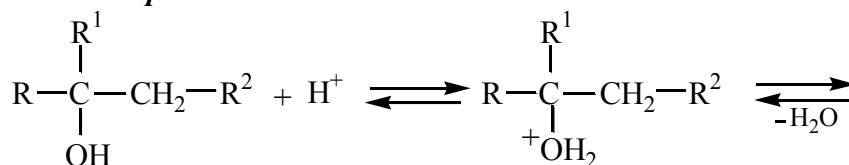
Механізм

E2-первинні спирти

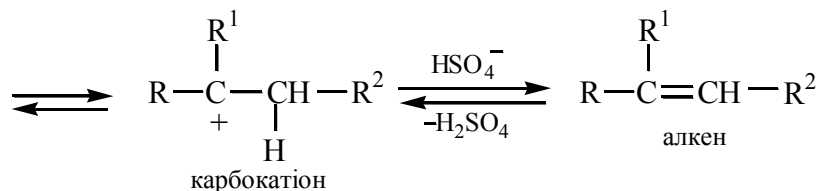


Механізм

E1-третинні спирти



протонований спирт



карбокатион

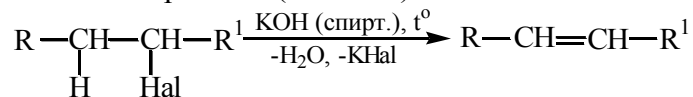
Легкість дегідратації спиртів:
третинні > вторинні > первинні

Лабораторні методи одержання алкенів

Дегідрогенгалогенування алкілгалогенідів

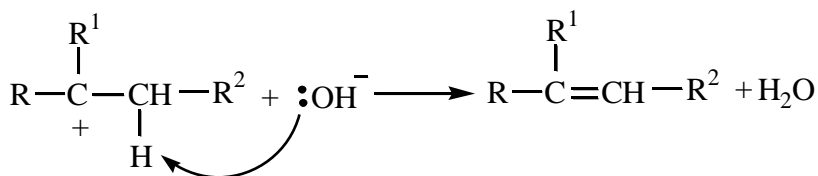
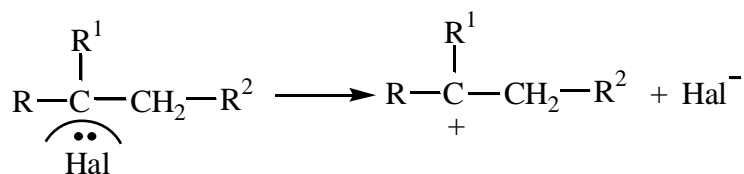
Реагент: спиртовий розчин KOH.

Умови: нагрівання (> 180 °C).

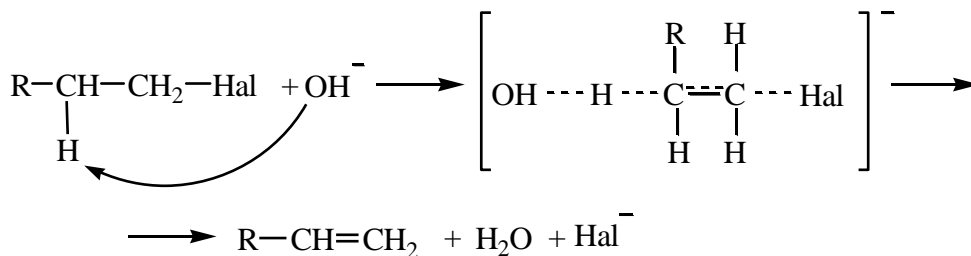


Механізм

E1



E2



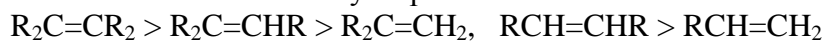
E1

первинні > вторинні > третинні

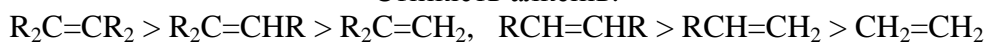
E2

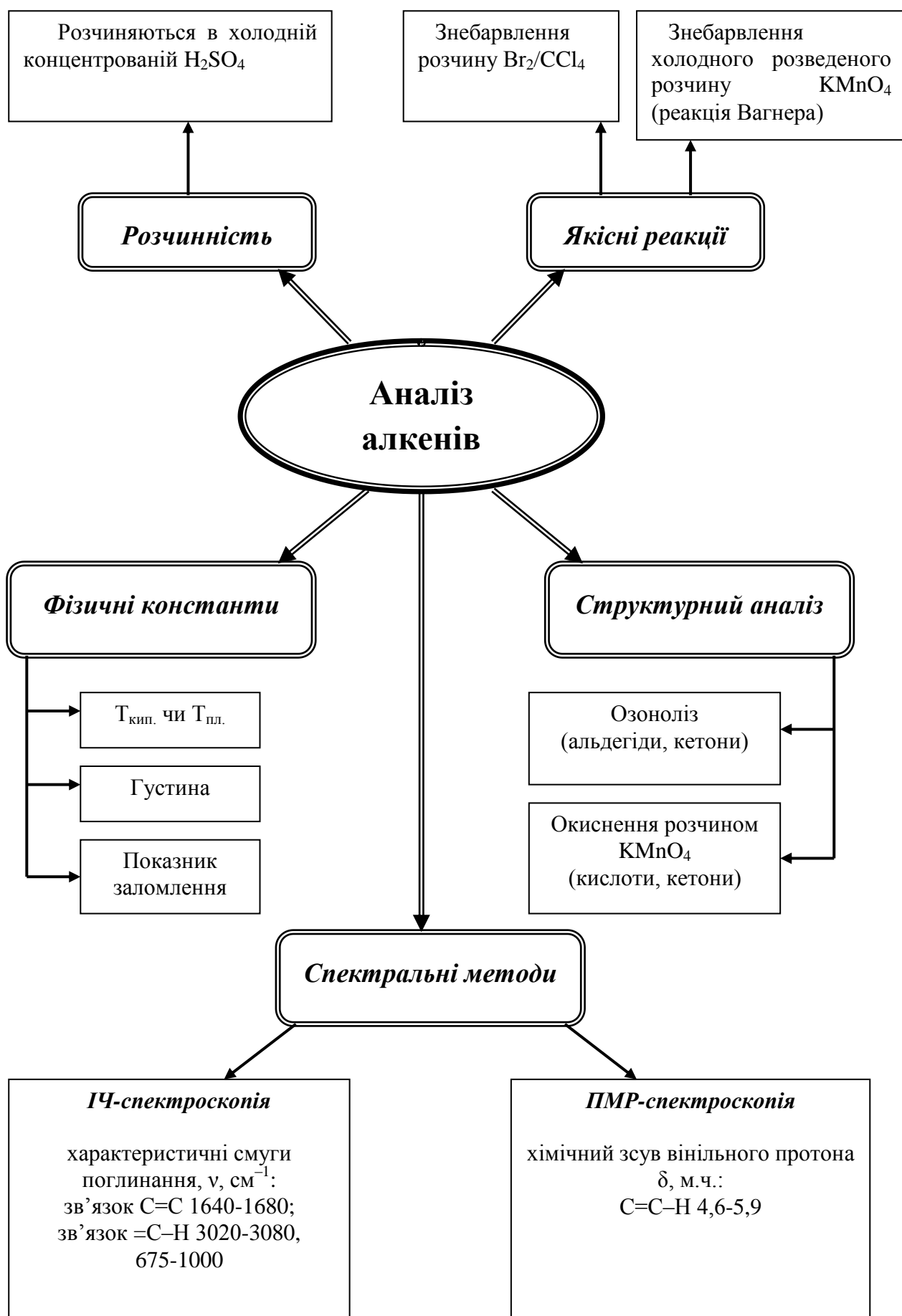
Переважно утворюється алкен, що має більшу кількість алкільних груп, які зв'язані з атомами карбону подвійного зв'язку (правило Зайцева).

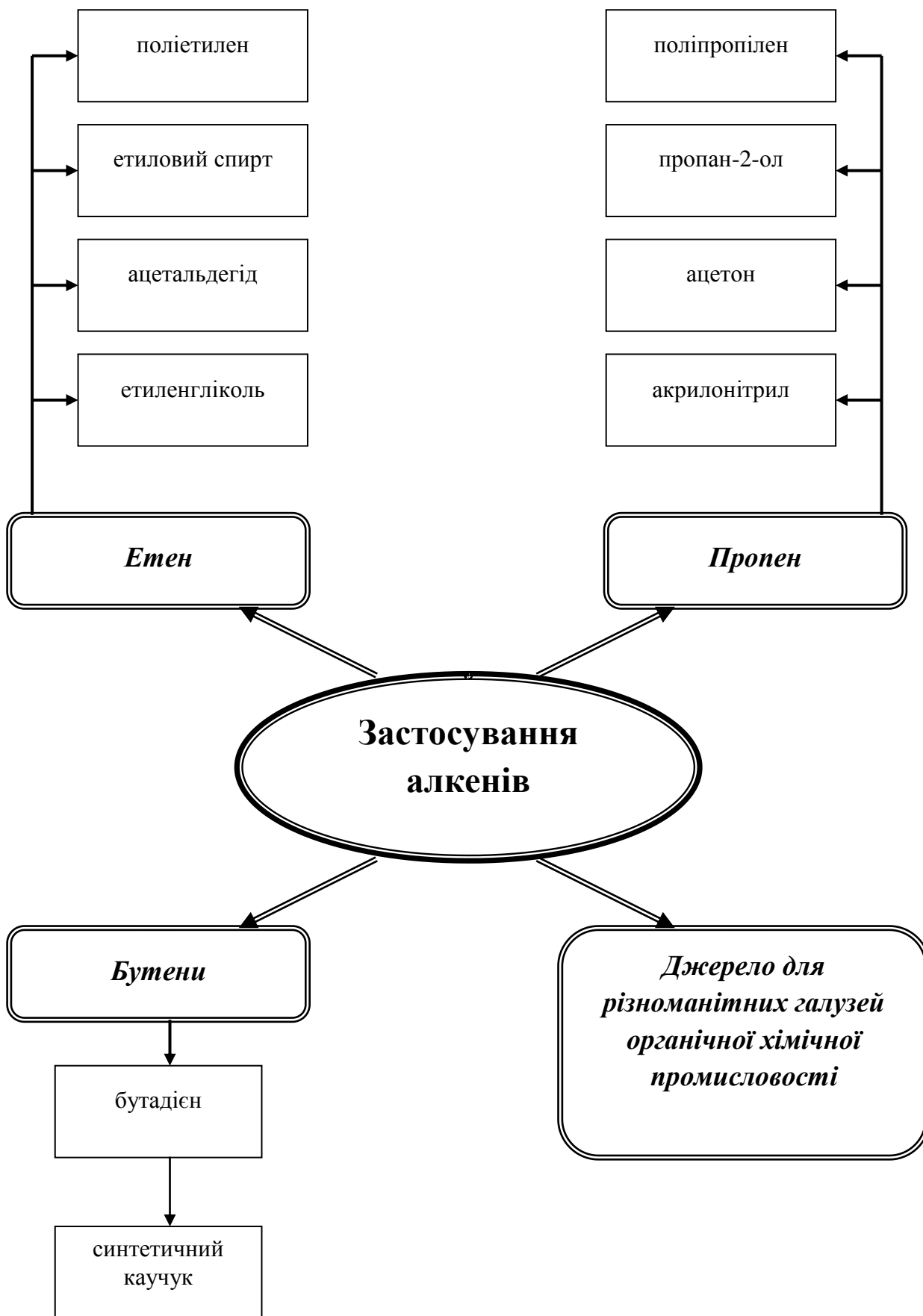
Легкість утворення алкенів:

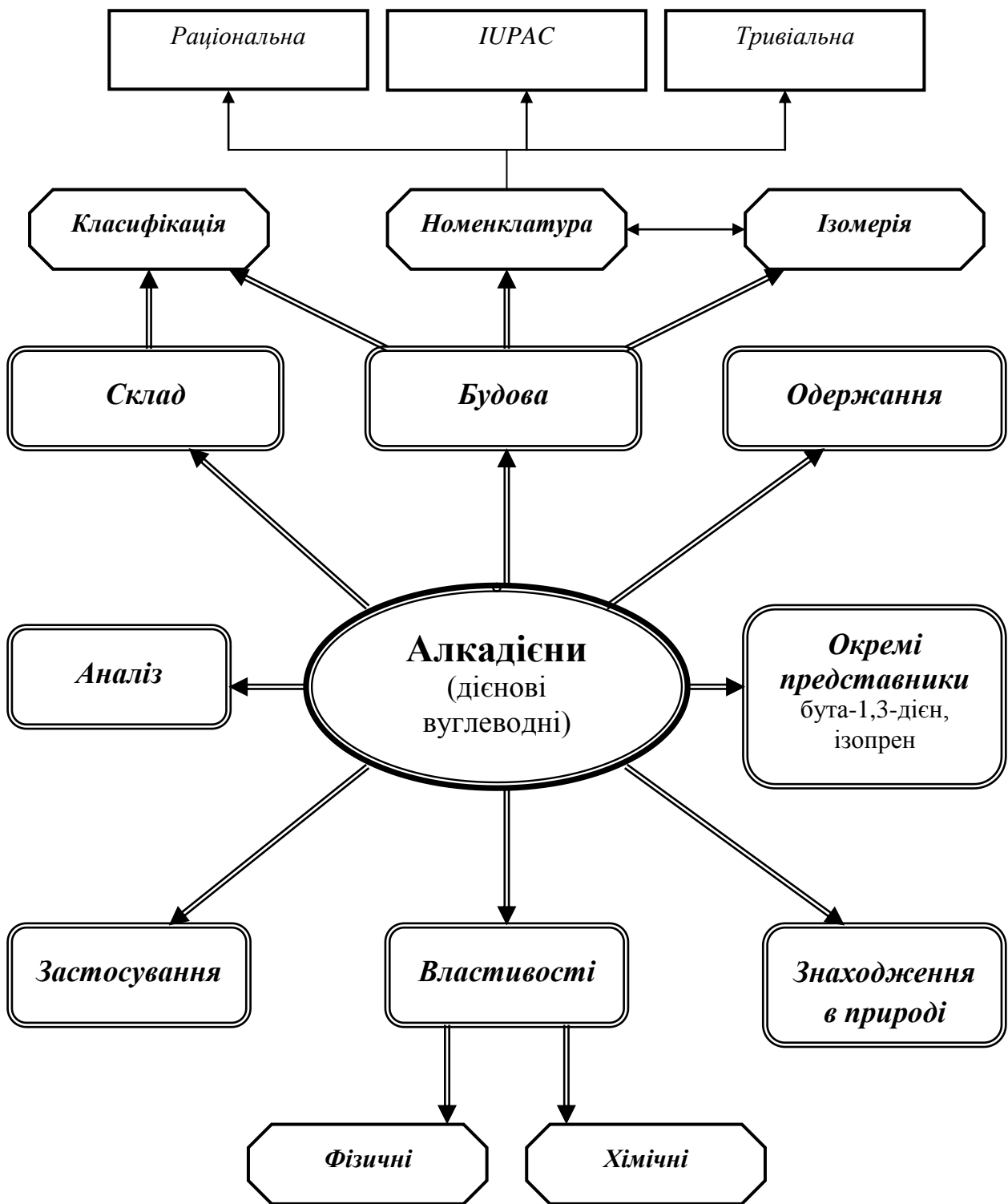


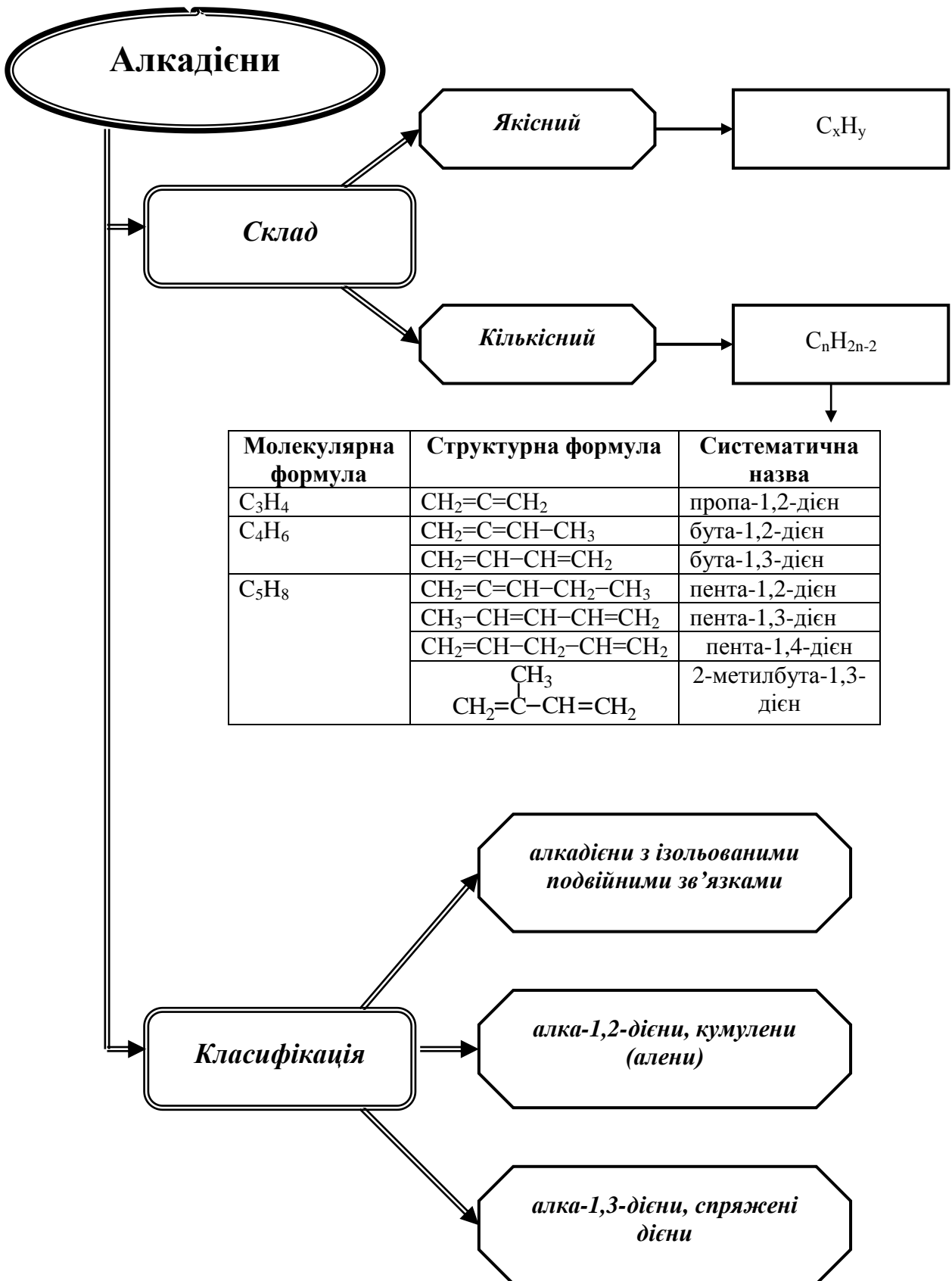
Стійкість алкенів:

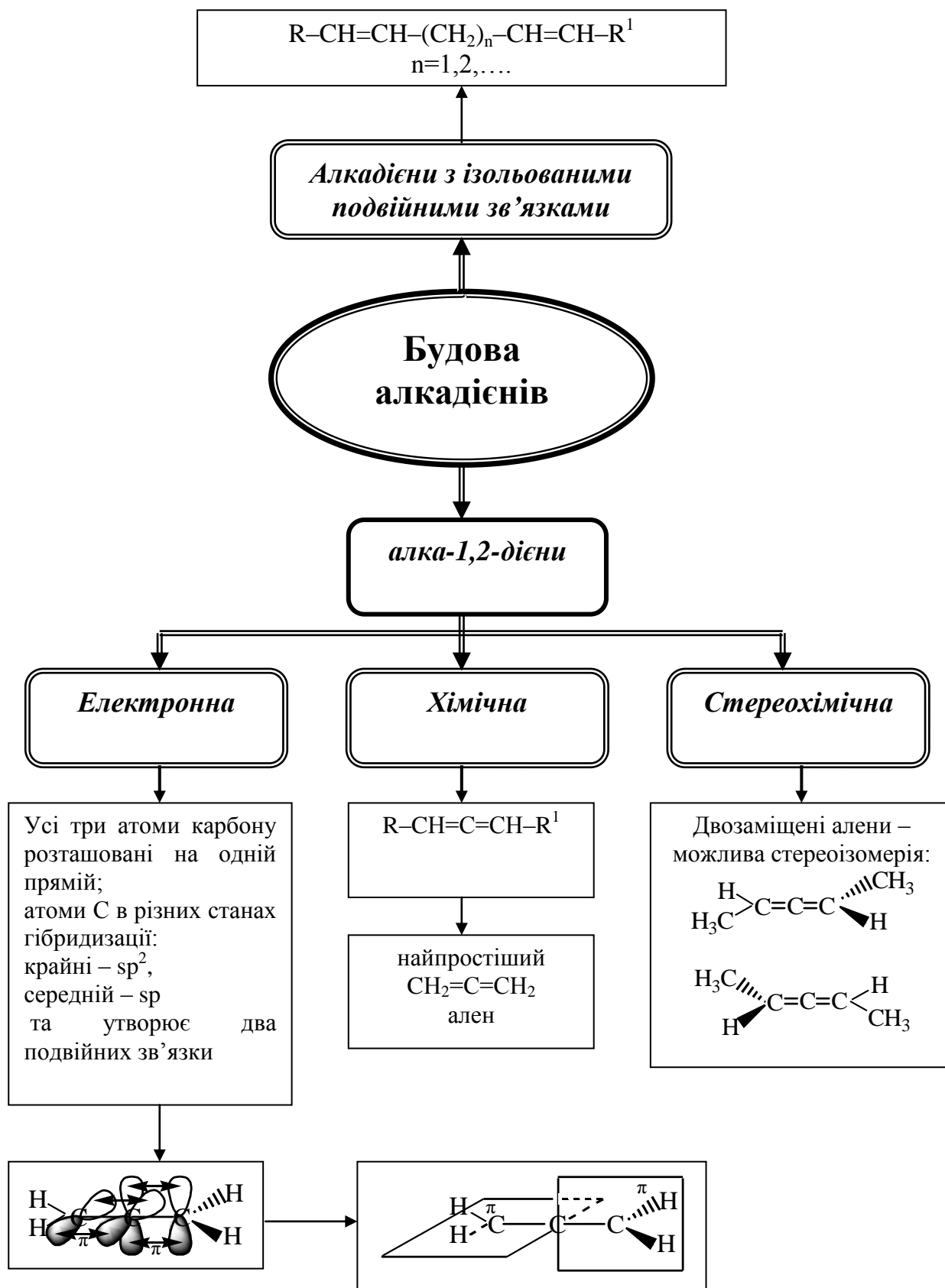












Будова алкадієнів

алка-1,3-дієни

Електронна

Атоми С подвійних зв'язків знаходяться в стані sp^2 -гібридизації

Хімічна



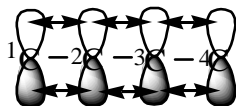
Сtereoхімічна

Геометрична ізомерія

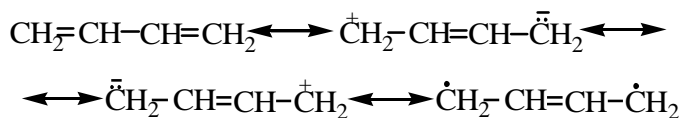
p -Електронні хмари, що утворюють π -зв'язки, перекриваються не тільки між атомами карбону C1-C2 та C3-C4, але і між C2-C3, утворюючи загальну спряжену систему. 2,3-Перекривання не таке повне, як 1,2- і 3,4-перекривання:

$$l_{(C1-C2, C3-C4)} = 0,137 \text{ нм},$$

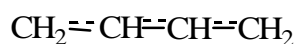
$$l_{(C2-C3)} = 0,146 \text{ нм}$$

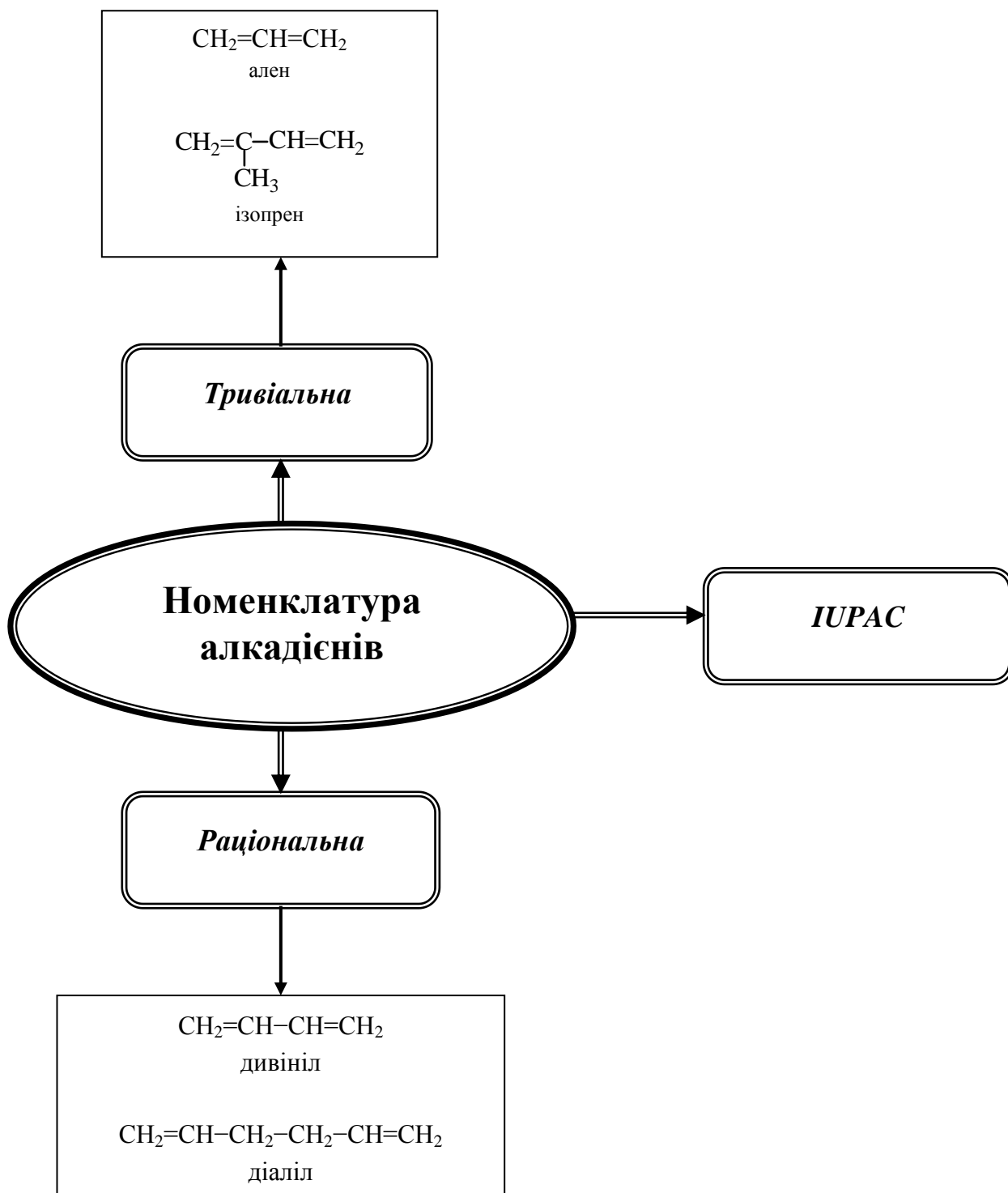


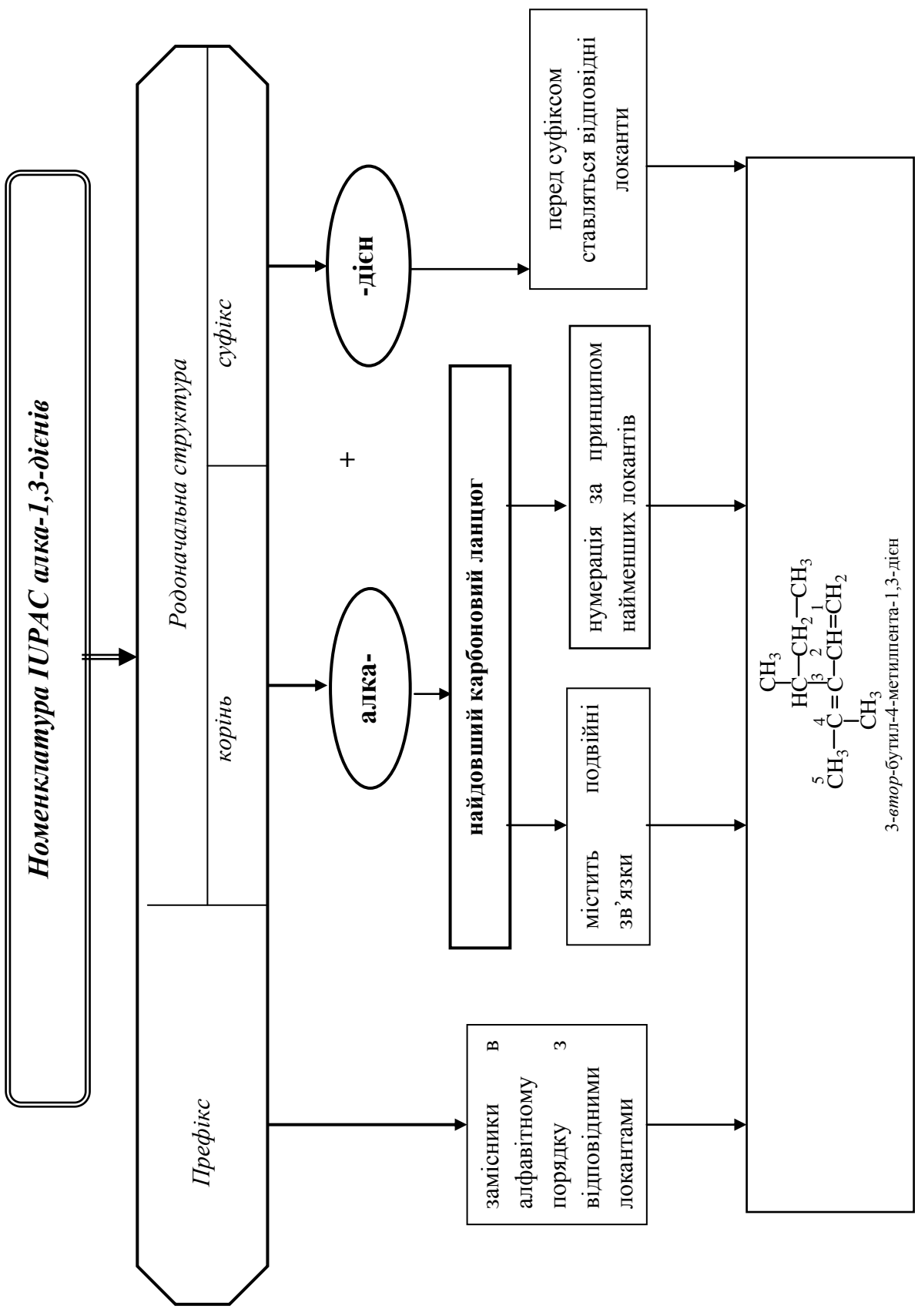
Згідно теорії резонансу утворюють чотири резонансні структури:

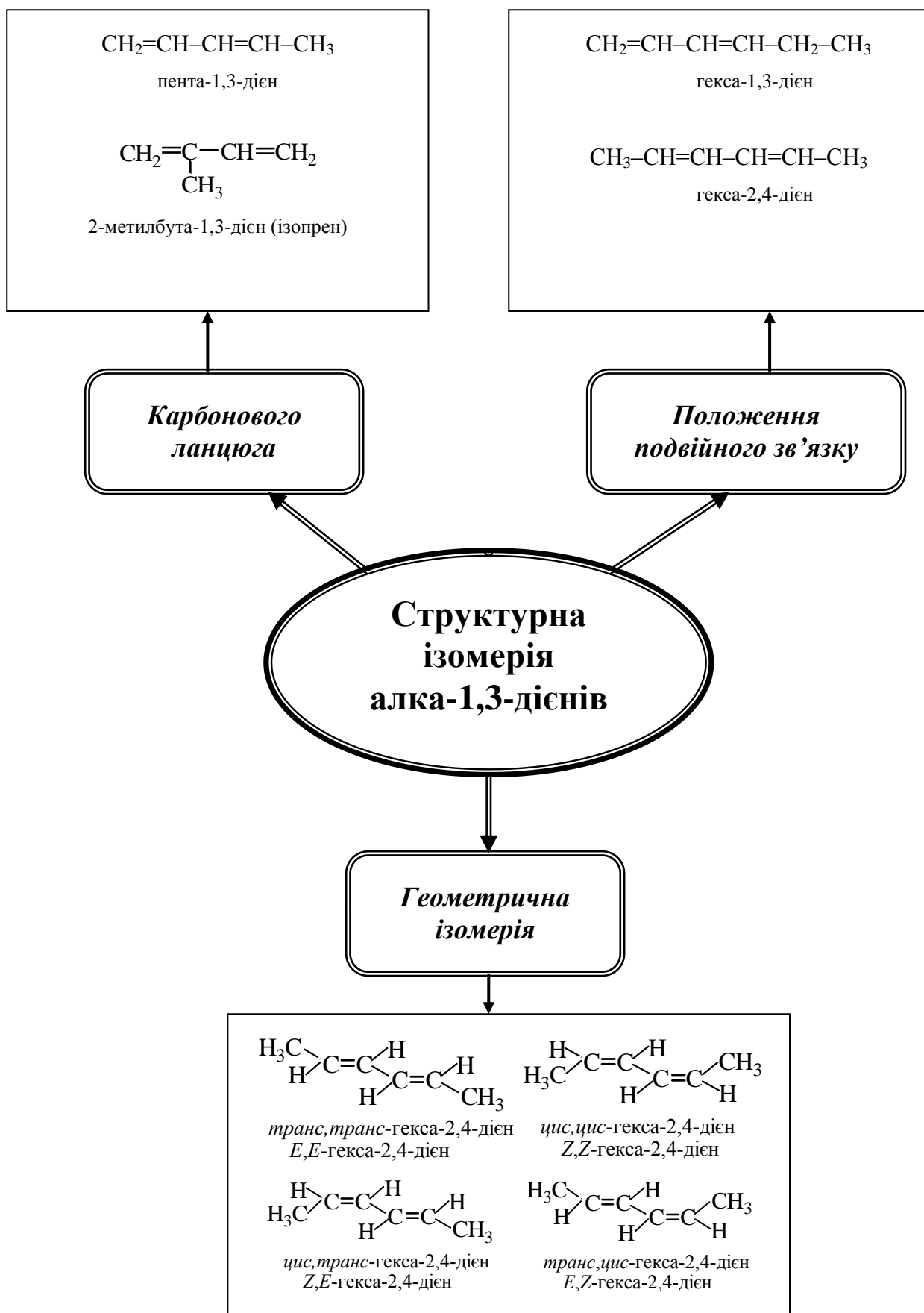


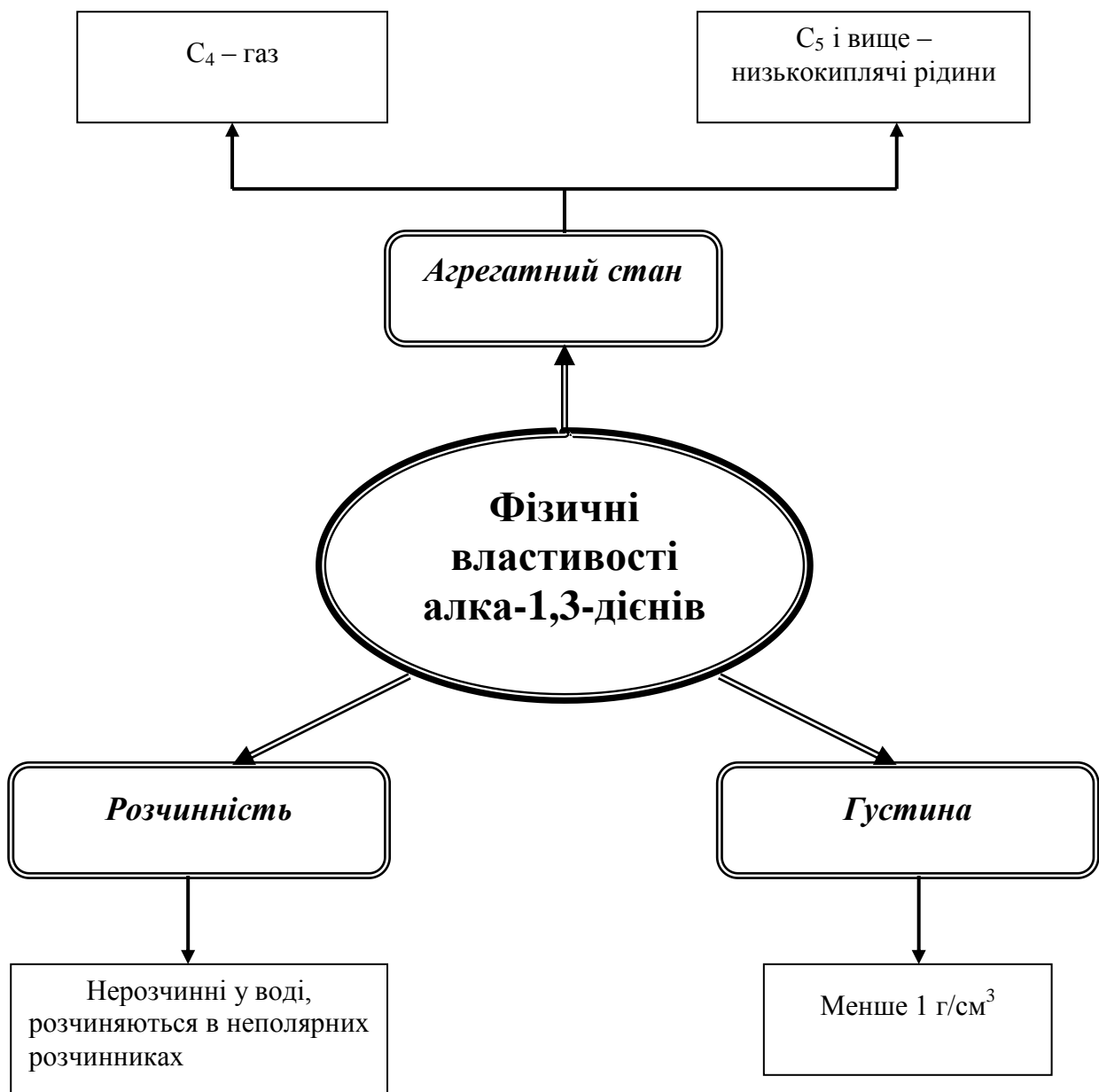
Гібридна структура:

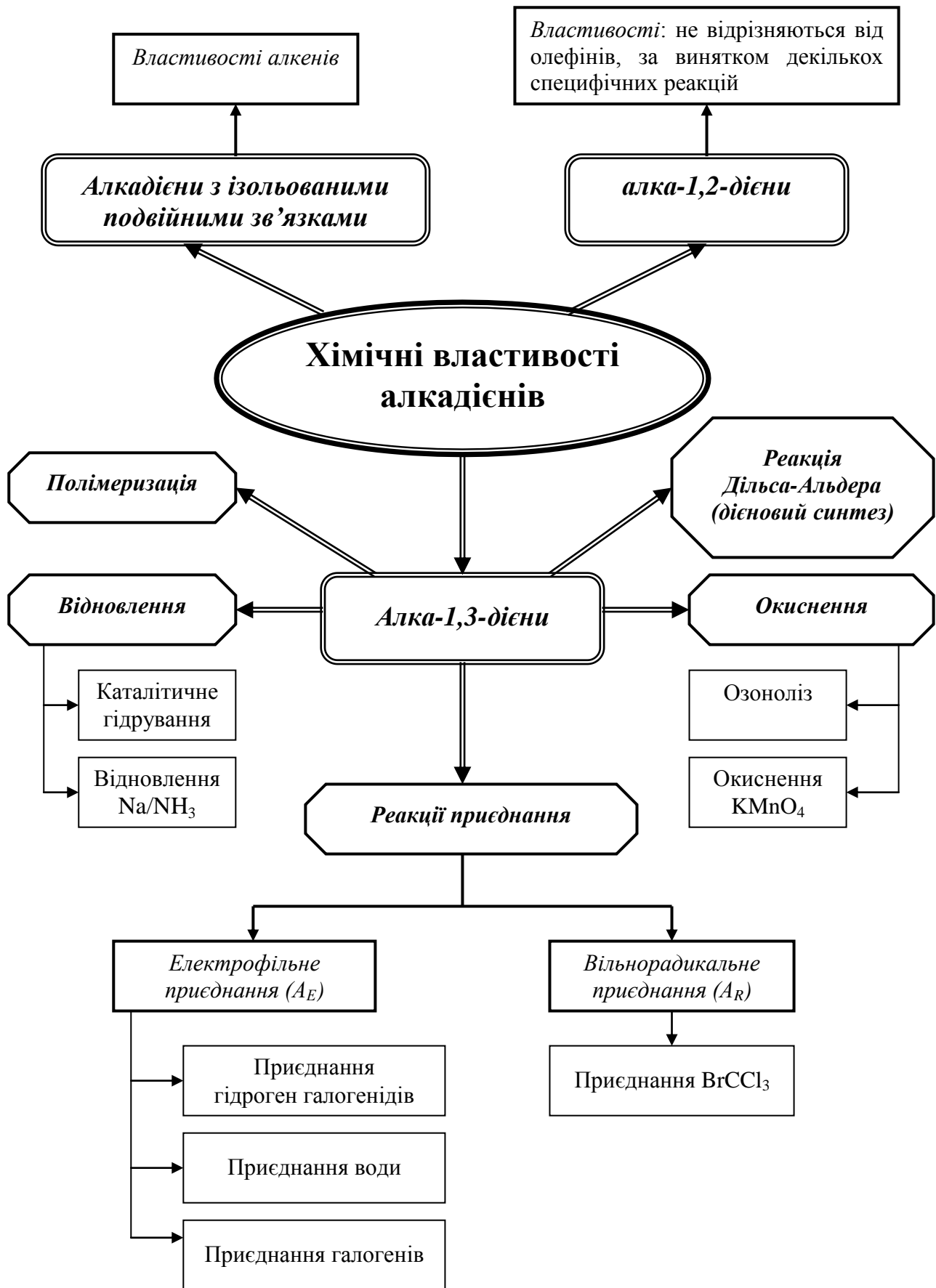






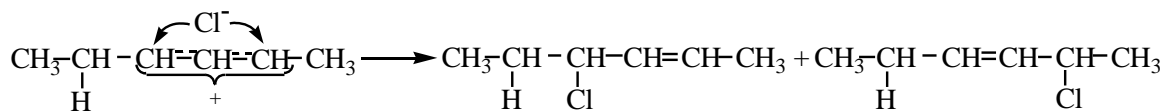
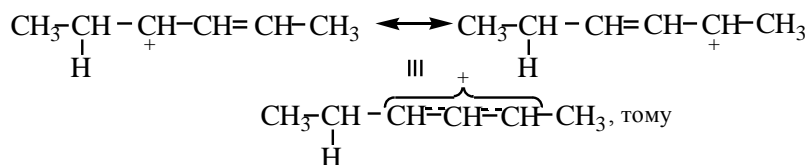
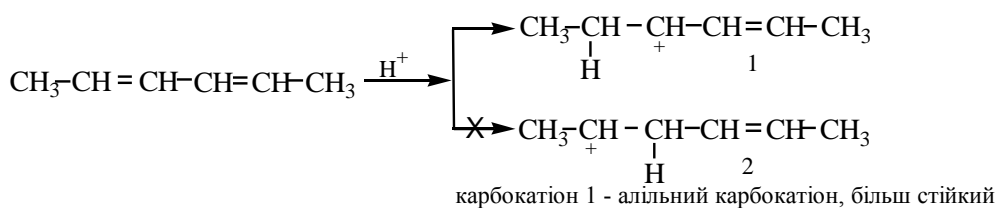
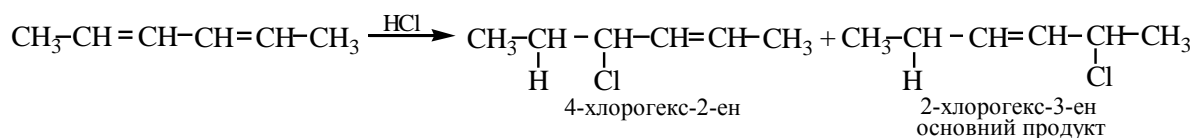
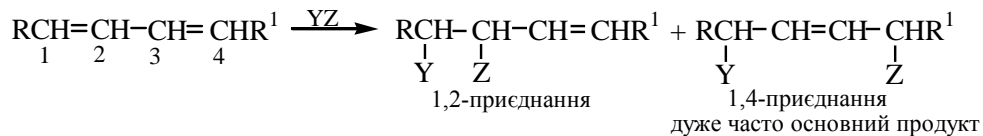






**Реакції електрофільного приєднання
алка-1,3-дієнів (A_E)**

Механізм



Позитивний заряд нелокалізований на якомусь певному атомі, а розподілений між двома атомами карбону.

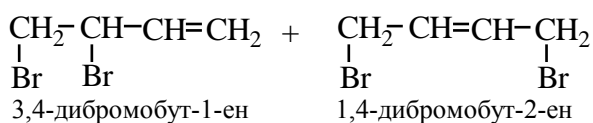
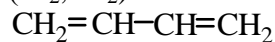
Аніон хлору може приєднатися до будь-якого із цих атомів карбону і утворюються продукти 1,2- та 1,4-приєднання. 1,2-Приєднання відбувається швидше, ніж 1,4-, але 1,4-продукт більш стійкий, ніж 1,2-. Продукт 1,4-приєднання утворюється повільно, але йонізується ще повільніше. Він має тенденцію зберігатися

**Реакції електрофільного приєднання алка-1,3-дієнів
(A_E)**

Утворюються 1,2- та 1,4-продукти

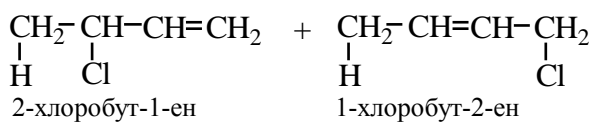
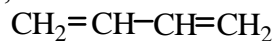
Приєднання галогенів

Реагент: галогени (Cl_2, Br_2).



Приєднання
гідроген галогенідів

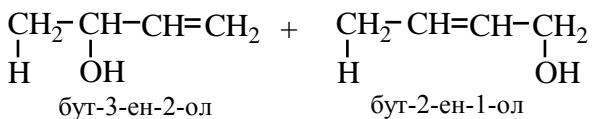
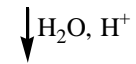
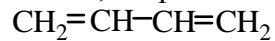
Реагент: HCl, HBr, HI .

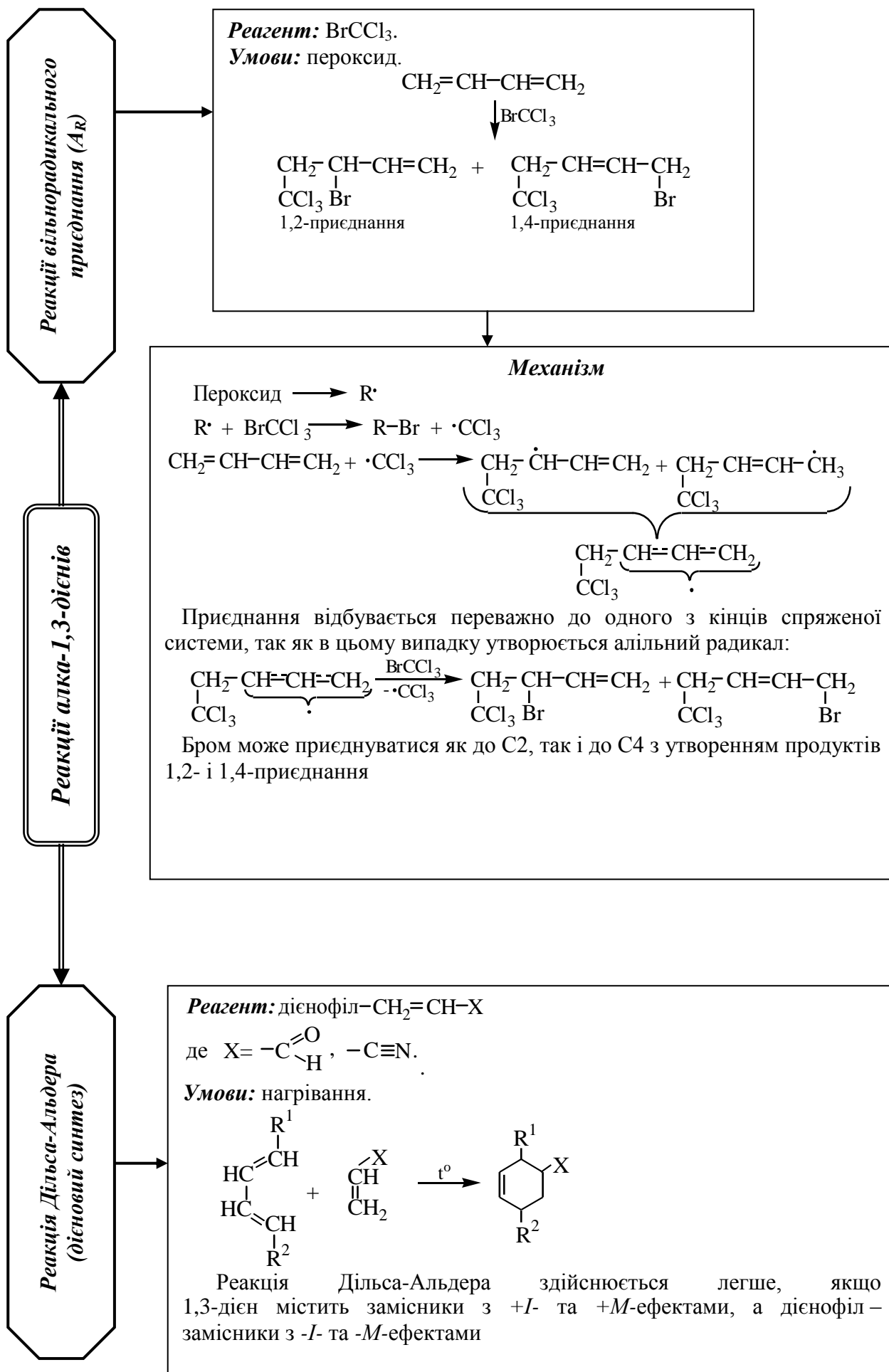


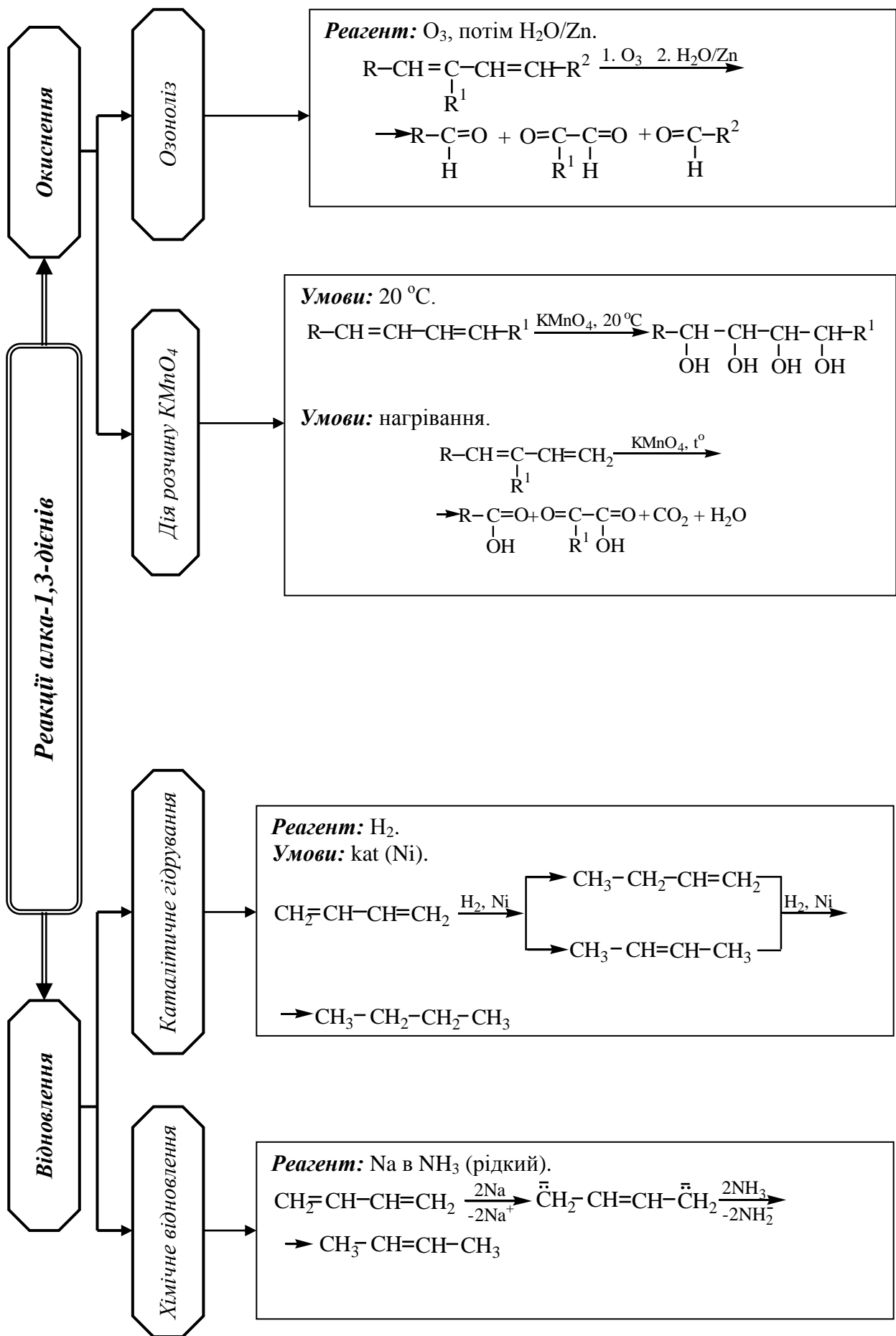
Приєднання води
(гідратація)

Реагент: H_2O .

Умови: кисле середовище, нагрівання.



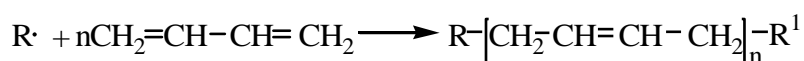




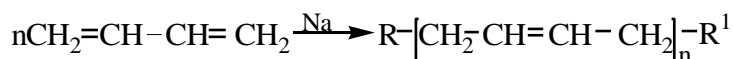
Реакції полімеризації алка-1,3-дієнів

Алка-1,3-дієни легко полімеризуються

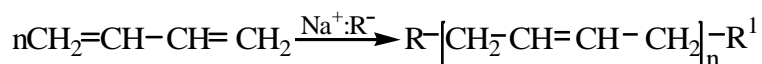
вільнорадикальний механізм



аніон-радикальний механізм

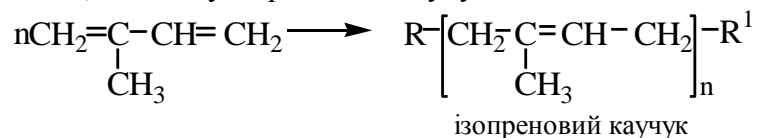


йонний механізм



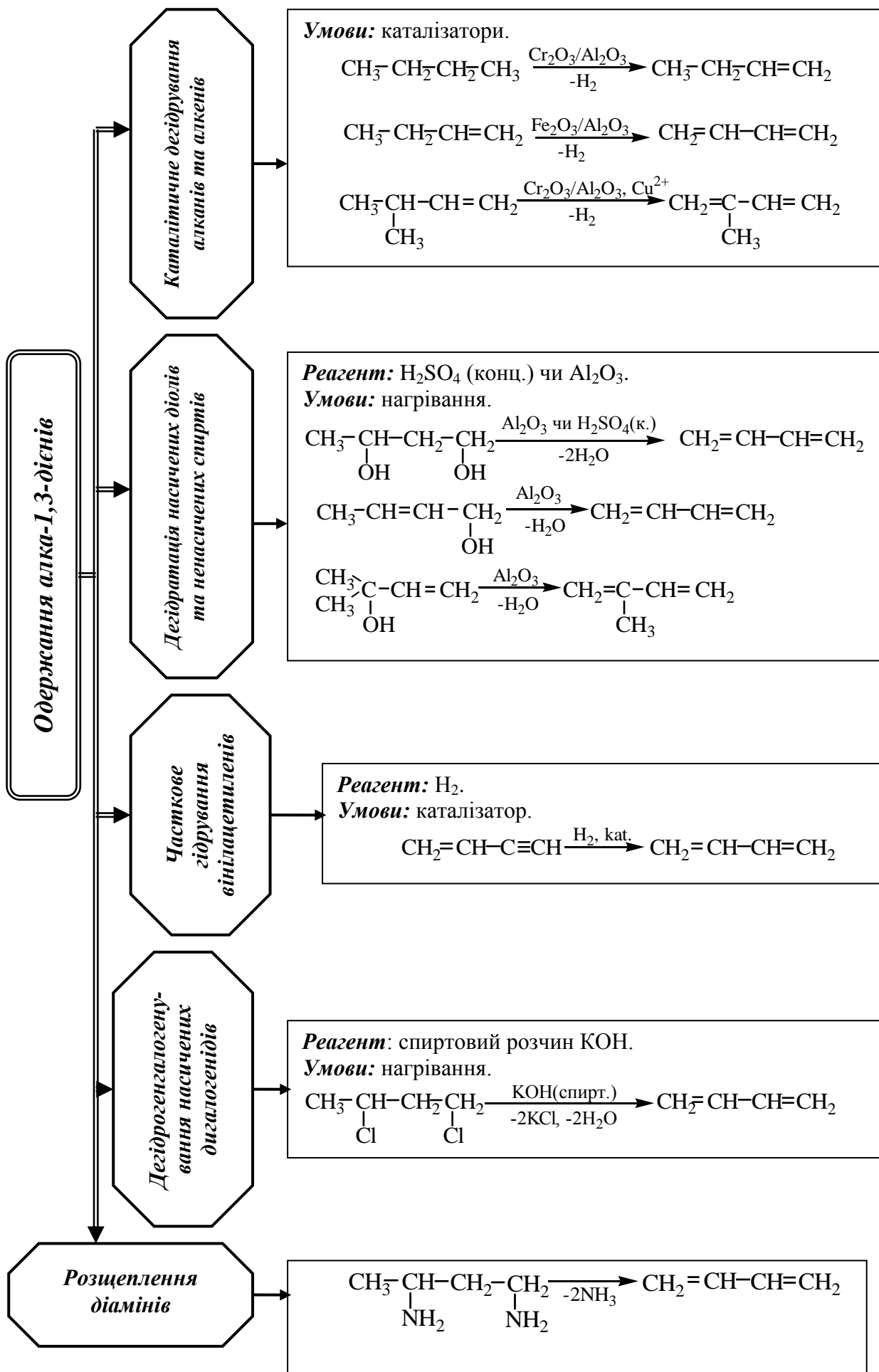
Звичайно полімеризація відбувається як 1,4-приєднання, але з домішками 1,2-полімеру.

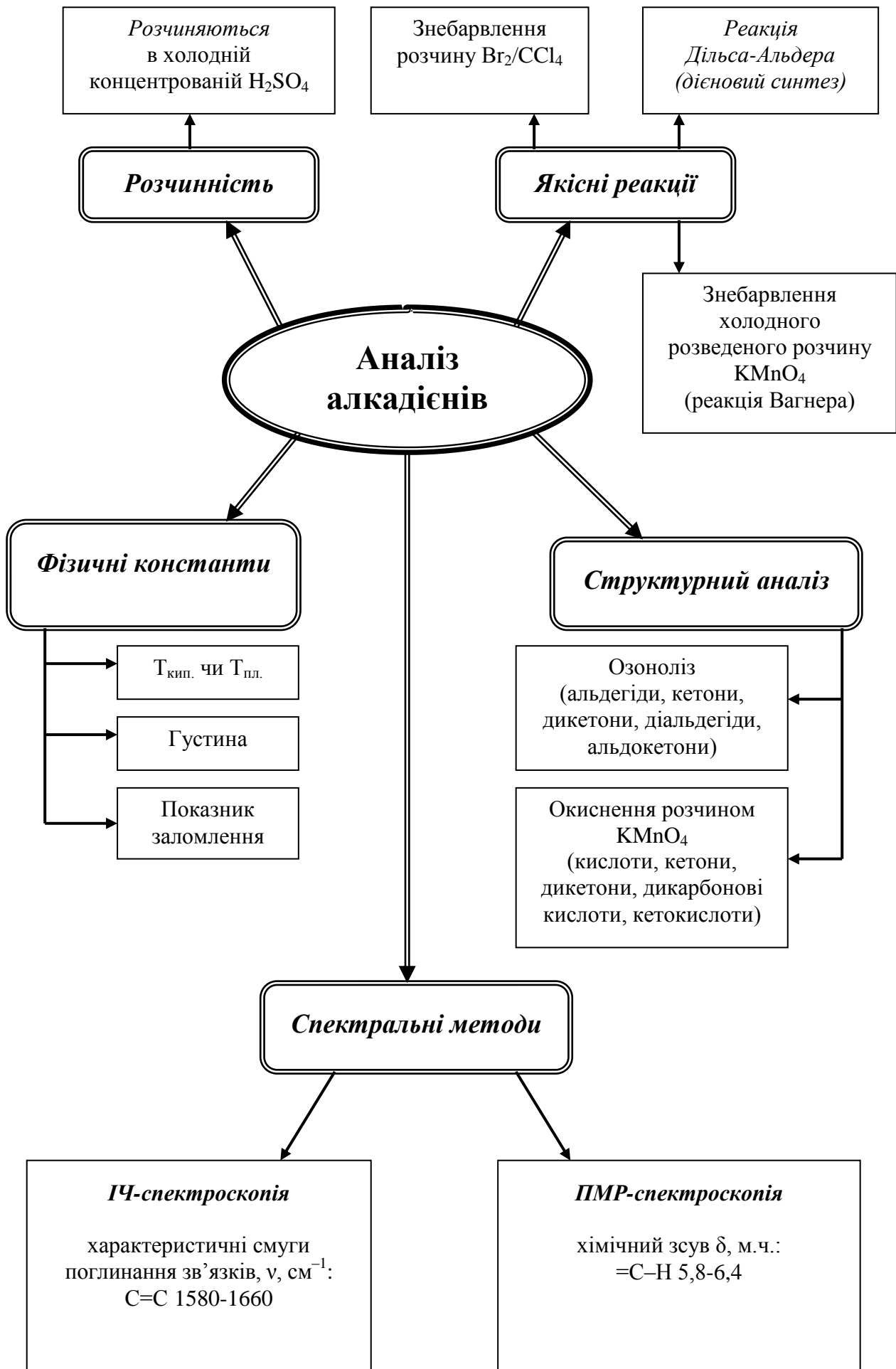
При полімеризації 1,3-дієнів утворюються каучуки:

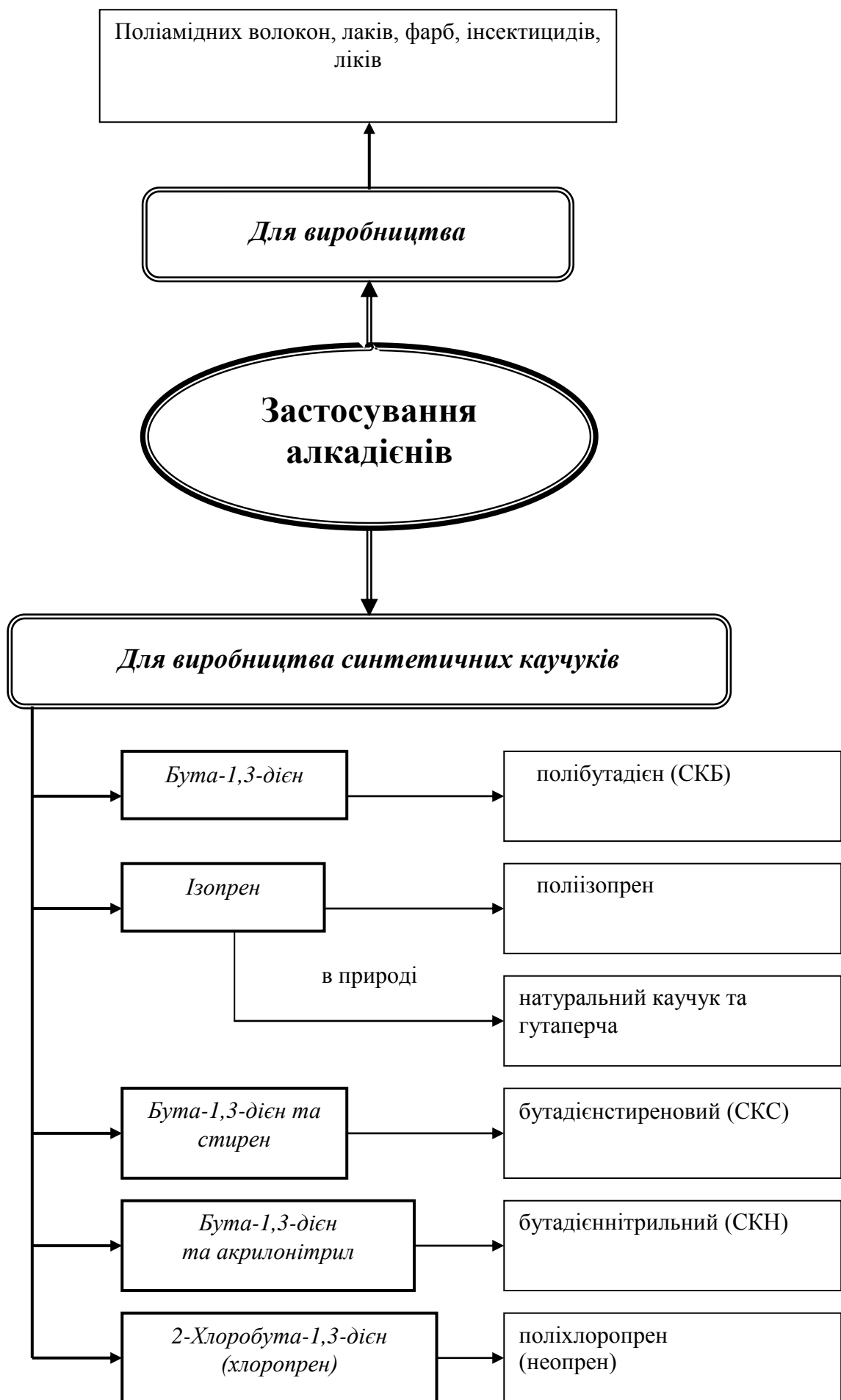


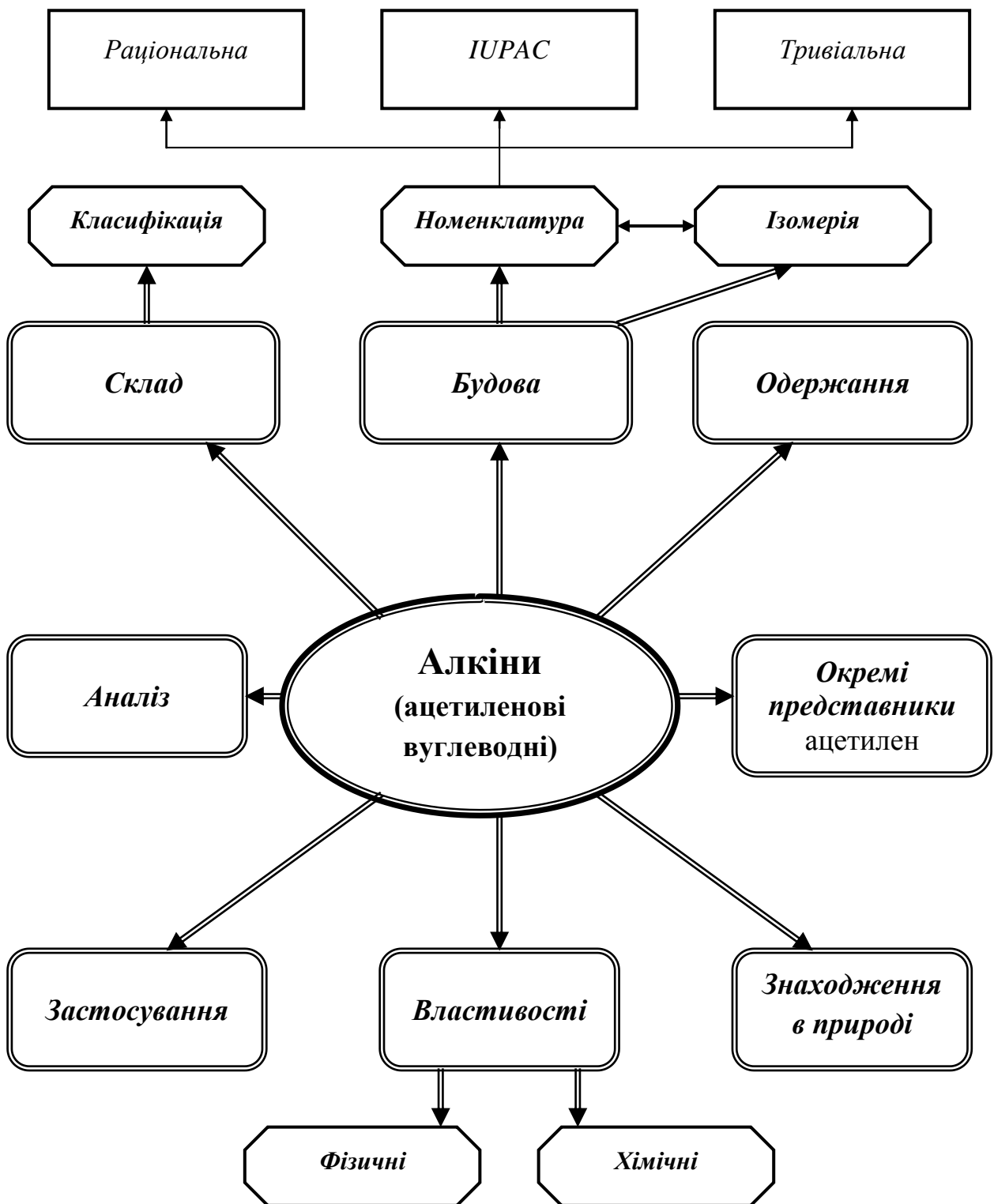
Вперше синтетичний каучук одержав російський вчений Лебедев С.В.

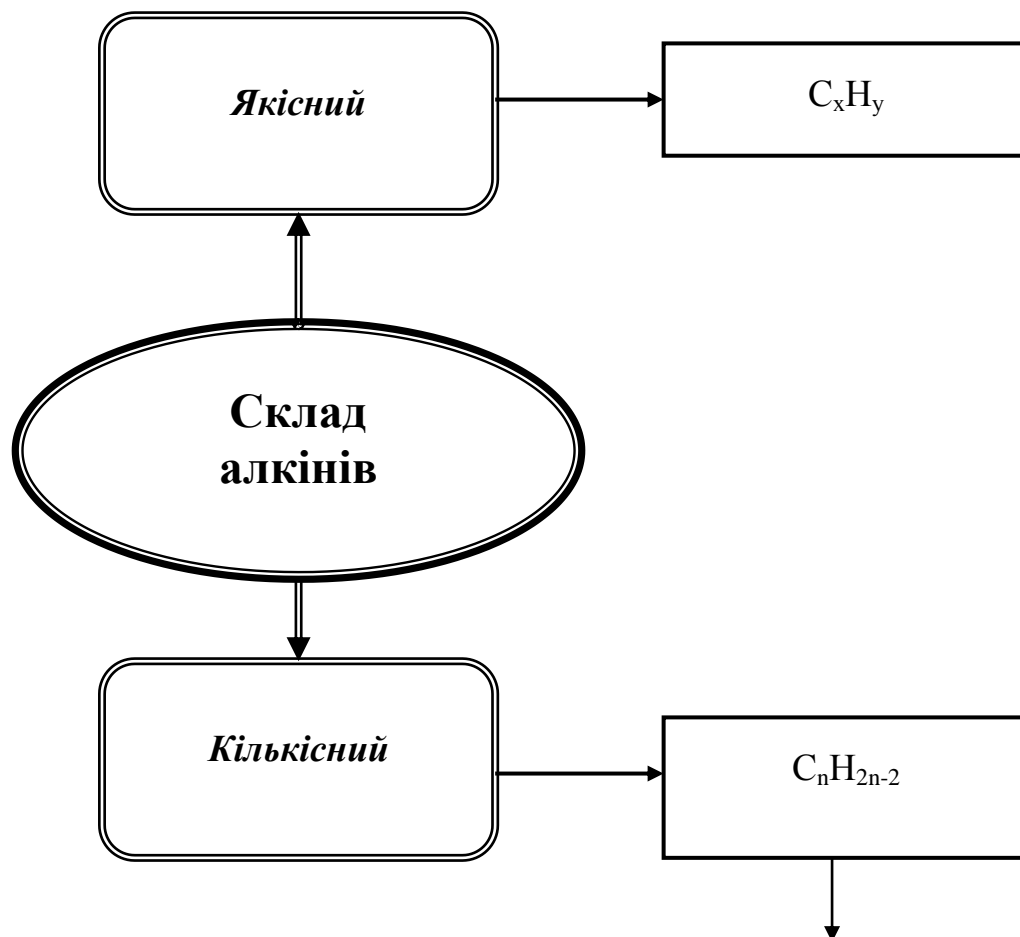




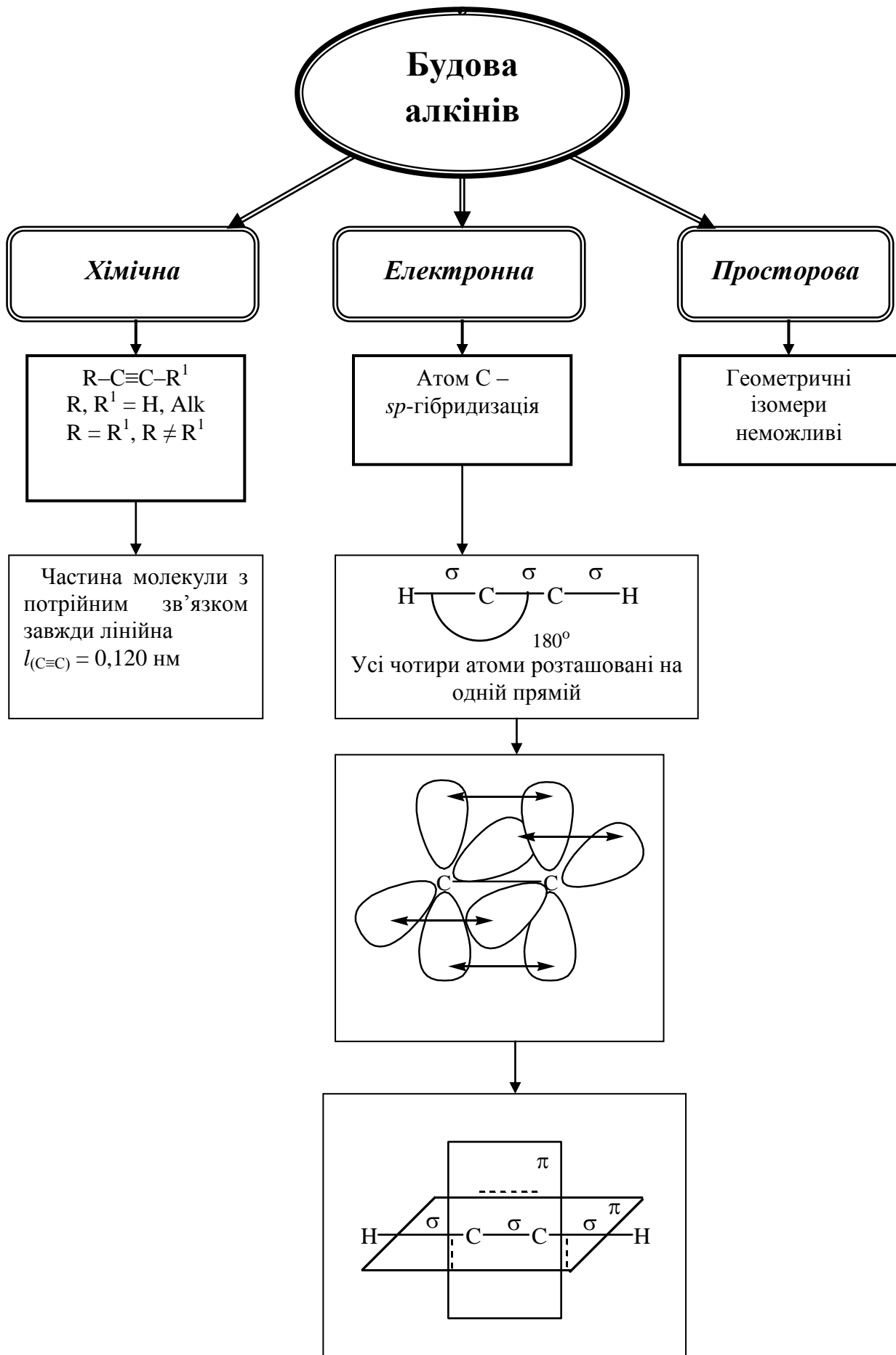






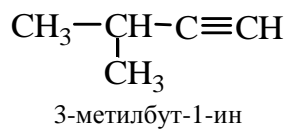
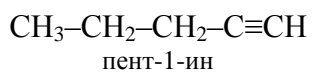


Молекулярна формула	Структурна формула	Систематична назва
C_2H_2	$CH\equiv CH$	етин
C_3H_4	$CH\equiv C-CH_3$	пропін
C_4H_6	$CH\equiv C-CH_2-CH_3$	бут-1-ин
	$CH_3-C\equiv C-CH_3$	бут-2-ин
C_5H_8	$CH\equiv C-(CH_2)_2-CH_3$	пент-1-ин
	$CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3$	пент-2-ин
C_6H_{10}	$CH\equiv C-(CH_2)_3-CH_3$	гекс-1-ин
	$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_2-CH_3$	гекс-2-ин
	$CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3$	гекс-3-ин
$C_{10}H_{18}$	$CH\equiv C-(CH_2)_7-CH_3$	дец-1-ин

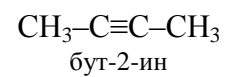
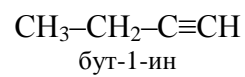


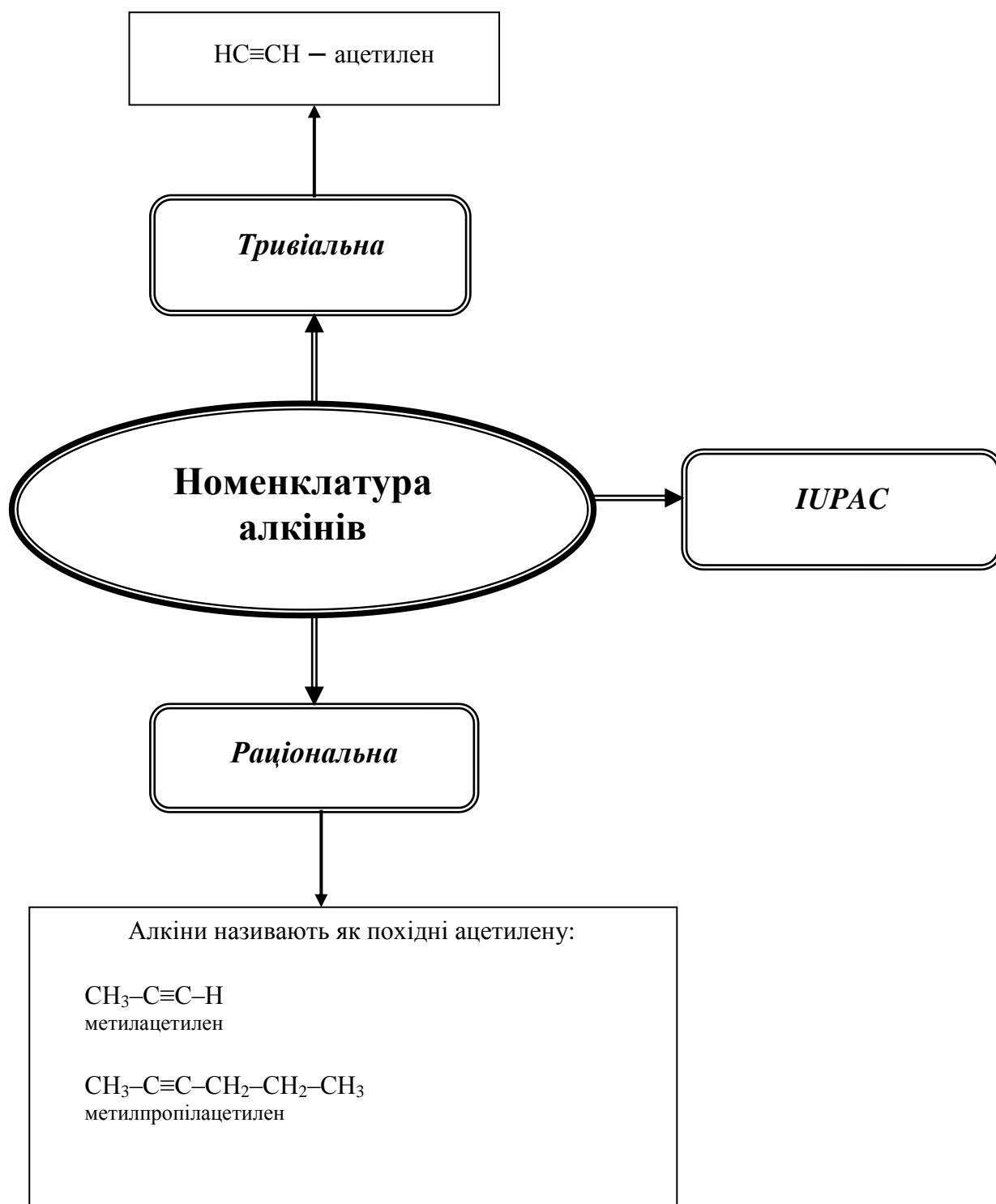
**Структурна
ізомерія
алкінів**

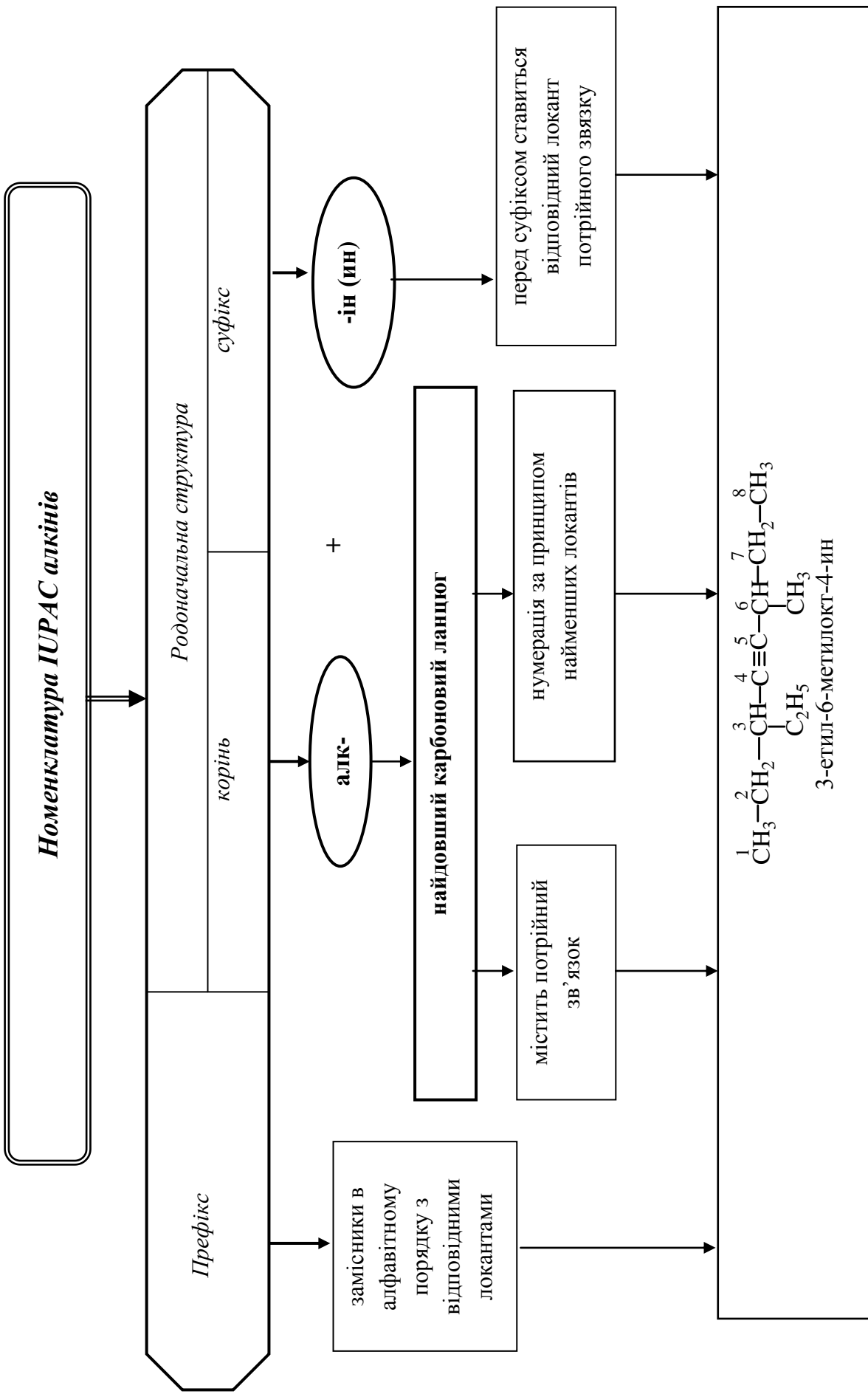
*Карбонового
ланцюгу*

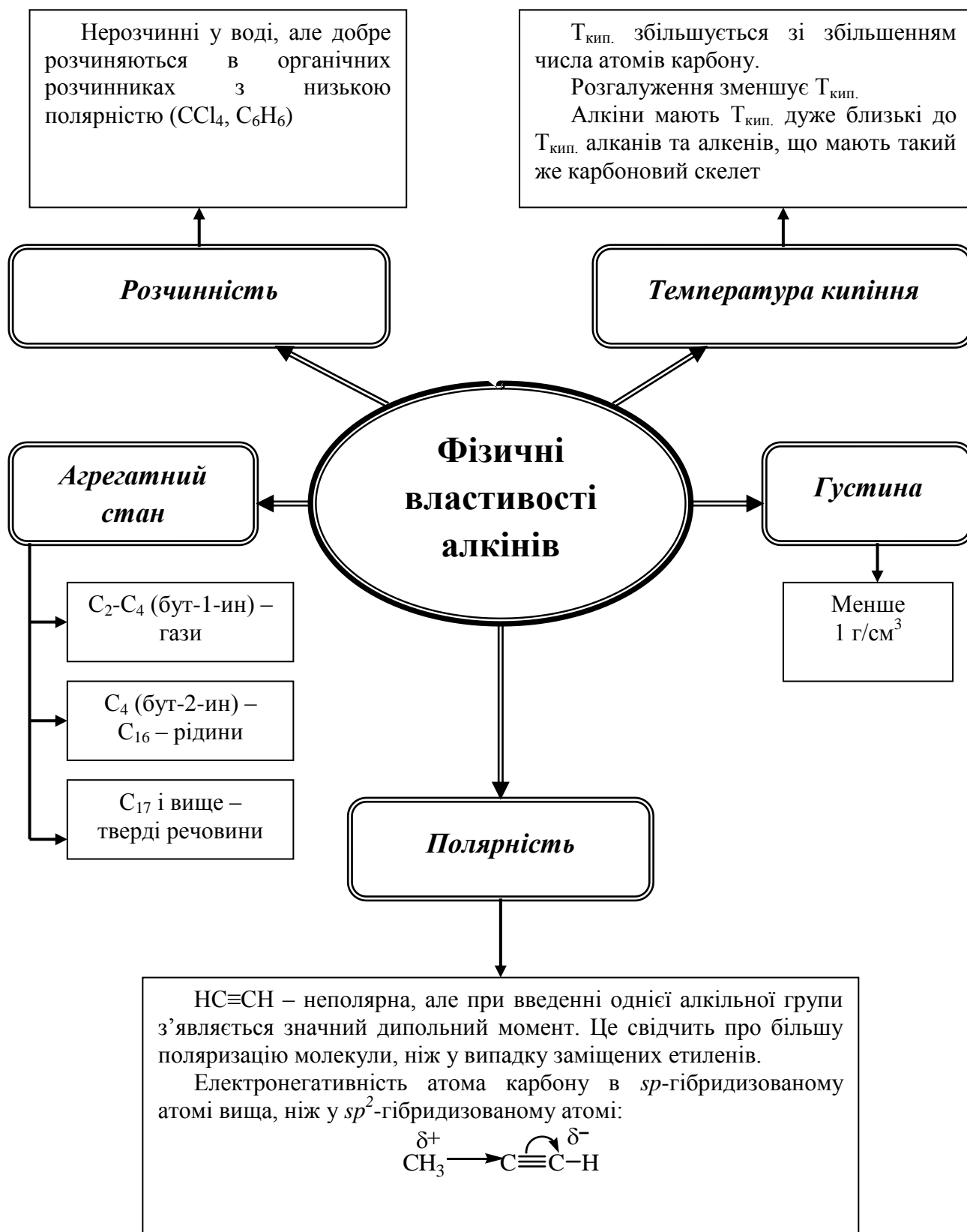


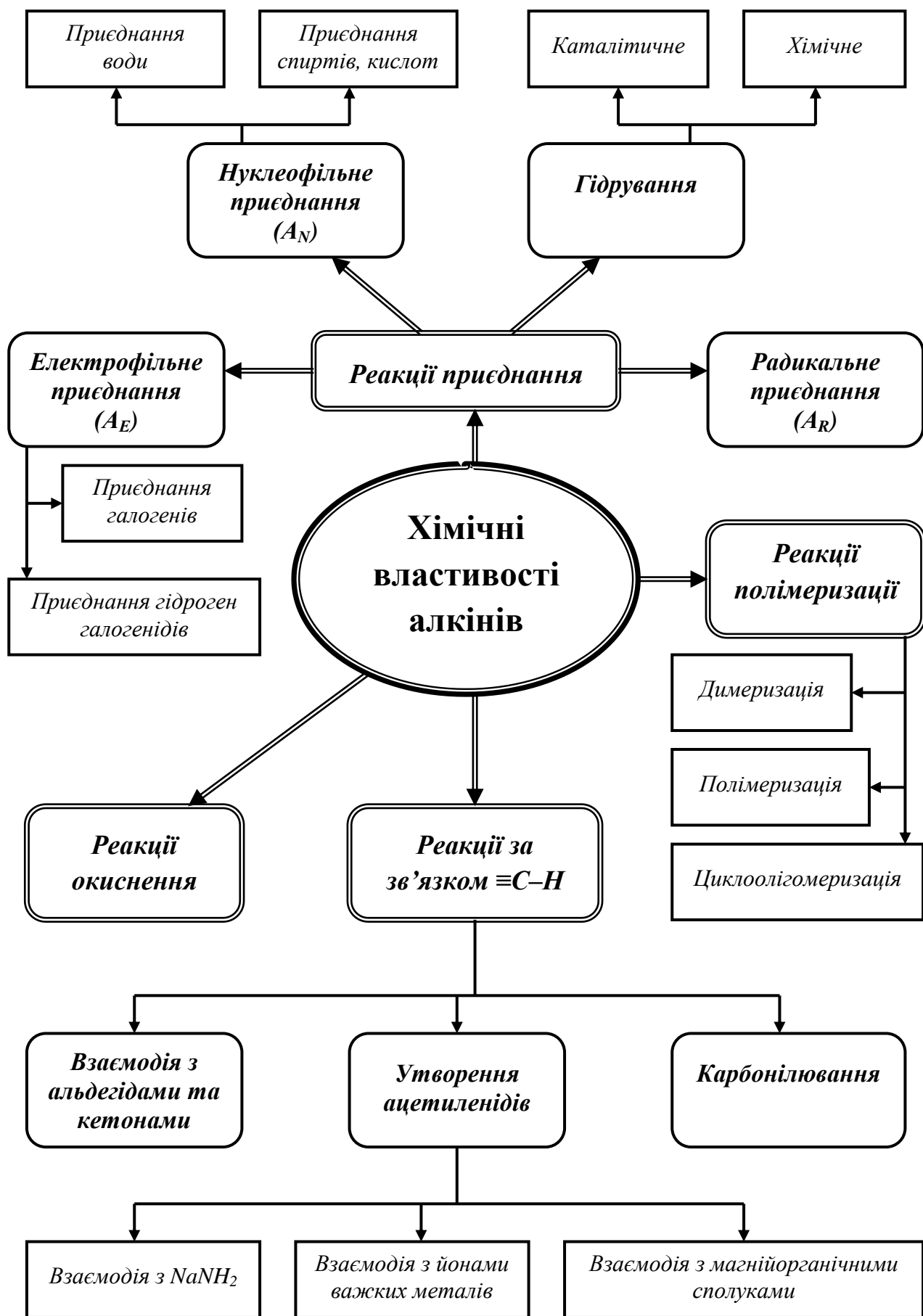
*Положення
потрійного зв'язку*



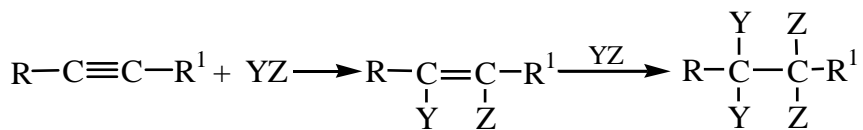




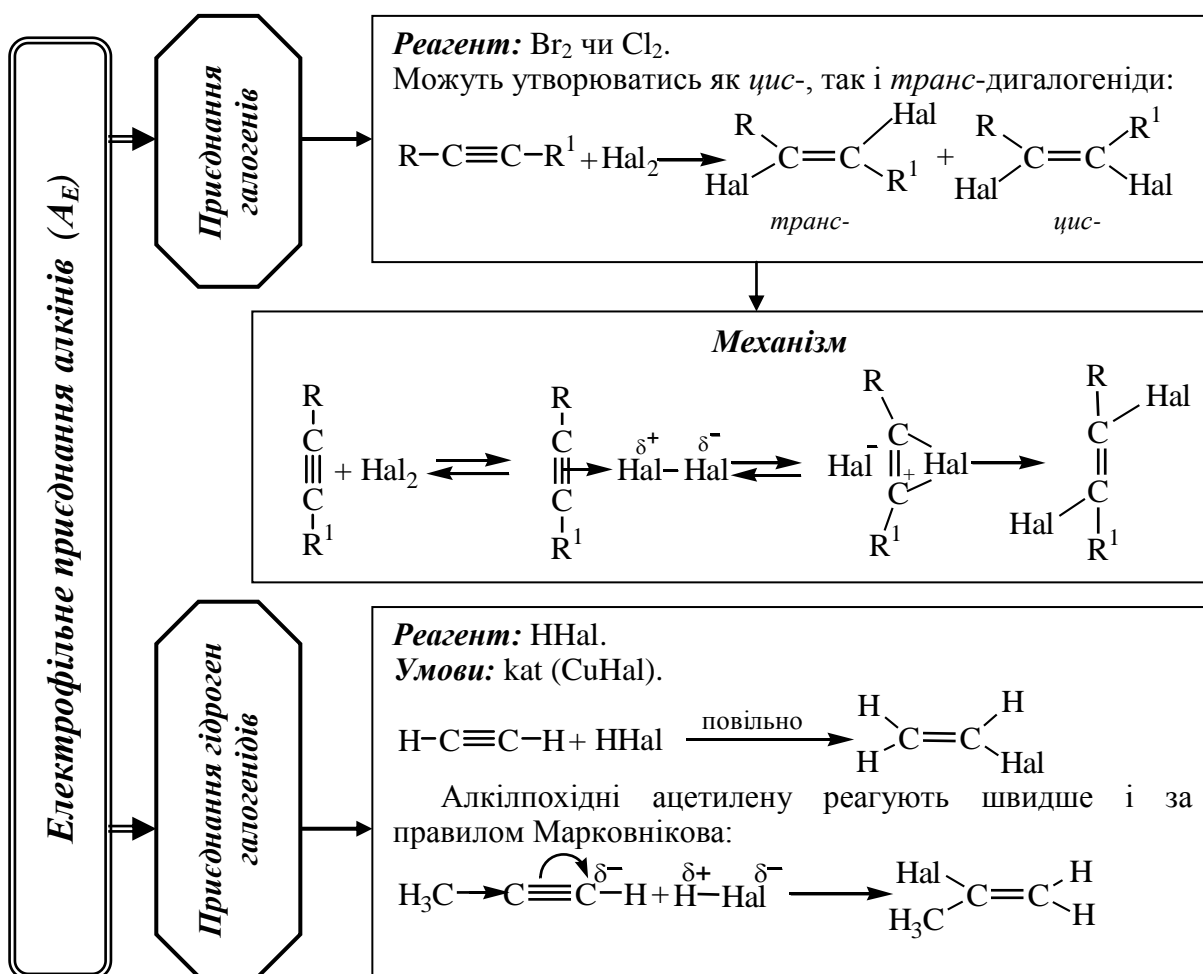




Реакції приєднання

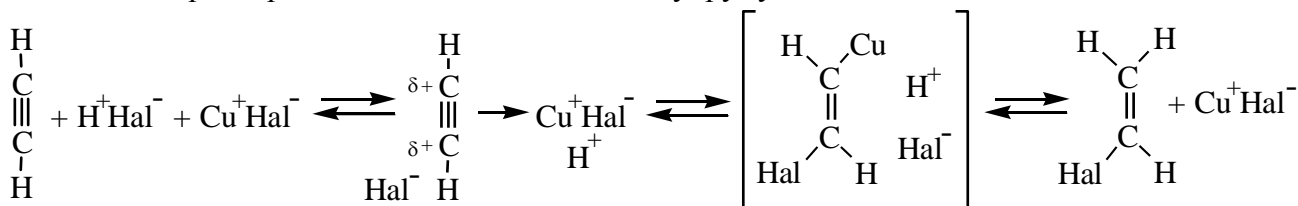


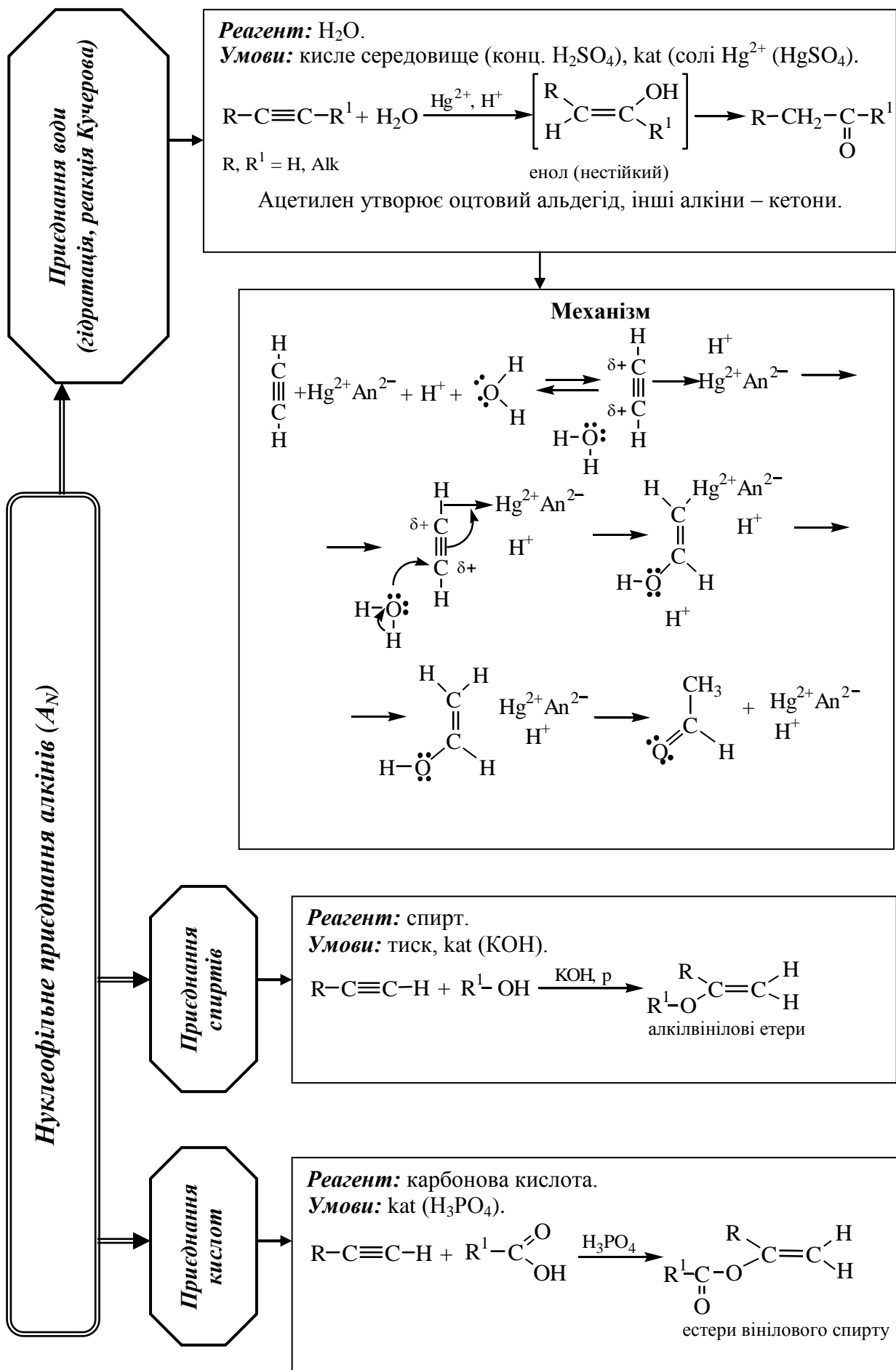
Приєднання водню, галогенів, гідроген галогенідів до алкінів відбувається аналогічно приєднанню тих же реагентів до алкенів, за виключенням того, що кожний потрійний зв'язок може приєднати дві молекули реагенту. Звичайно, за відповідних умов, реакцію можна зупинити на першій стадії приєднання, тобто на стадії утворення алкену

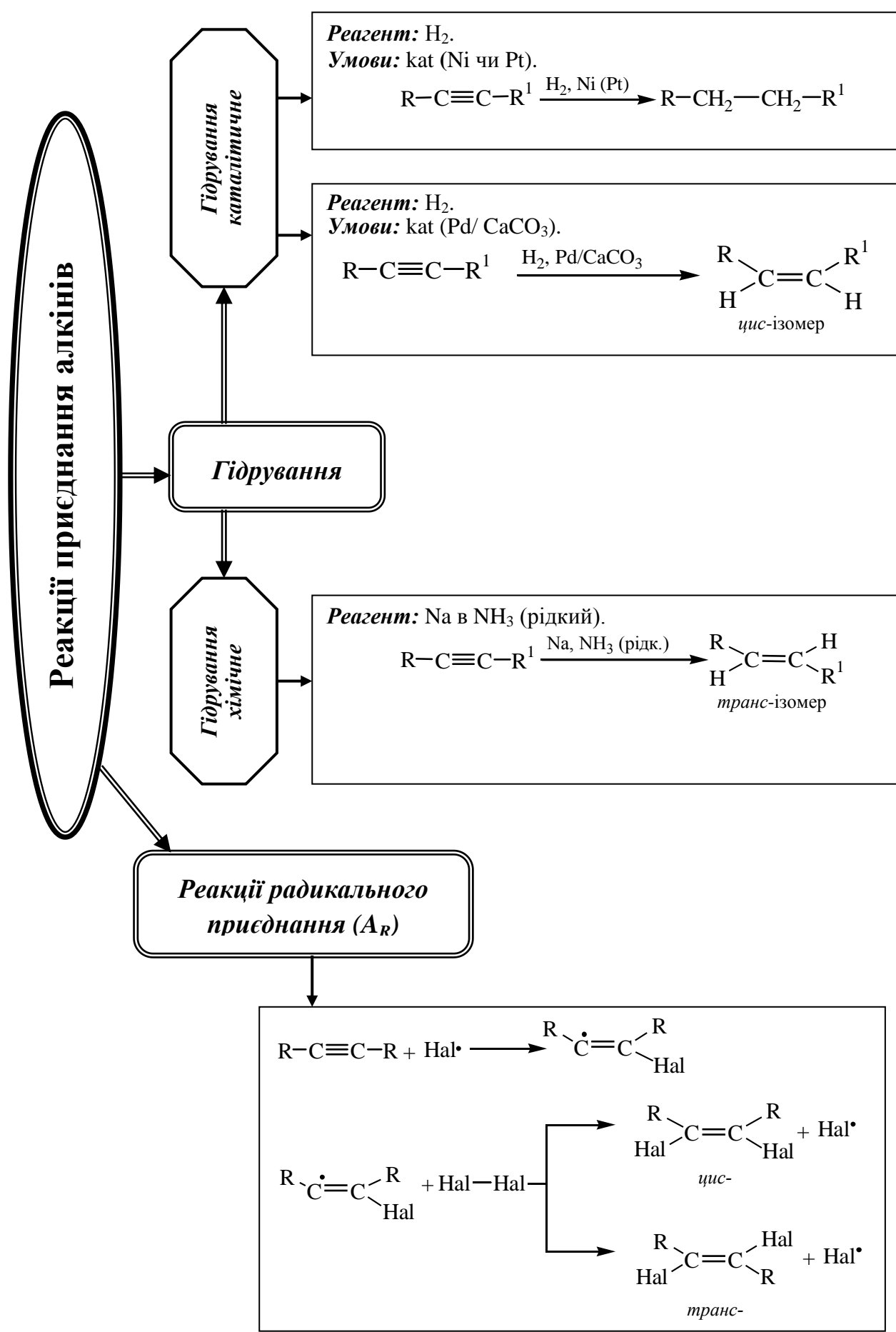


Механізм

Реакцію прискорюють солі одновалентного купруму:



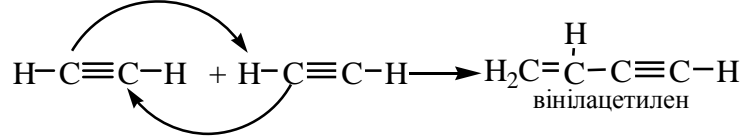




Реакції полімеризації

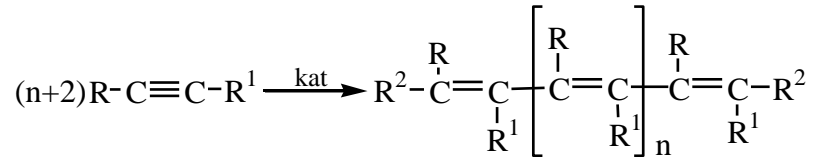
Димеризація

Умови: kat ($[Cu_2Cl_2]$).

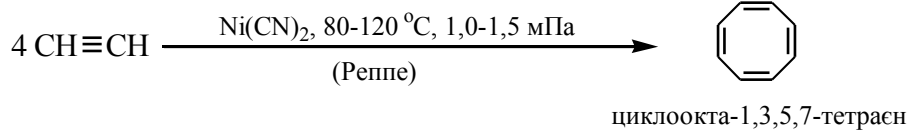
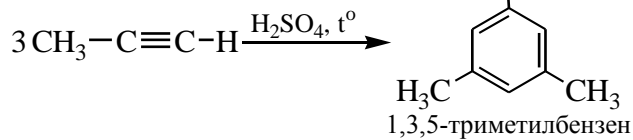
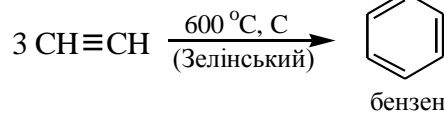


Полімеризація

Умови: металорганічні каталізатори.



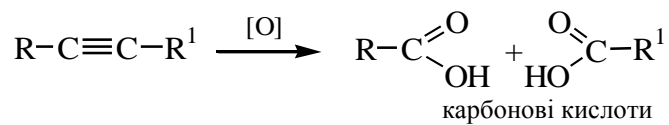
Циклоолігомеризація



Реакції алкїнів

Реакції окиснення

Реагент: $KMnO_4$; $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$; O_3 .

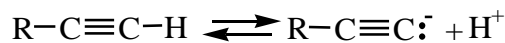


Реакції алкінів за зв'язком $\equiv\text{C}-\text{H}$

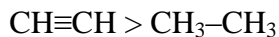
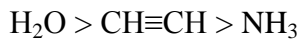
Утворення ацетиленідів

Реакційна здатність ацетиленового атома гідрогену

$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ - виявляє значну кислотність:

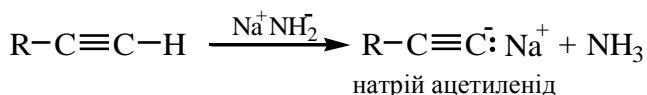


кислотність



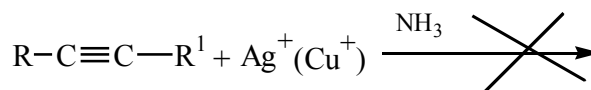
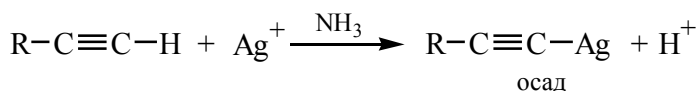
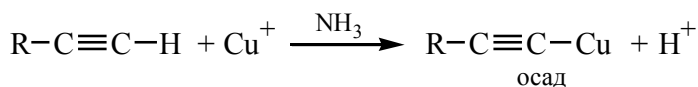
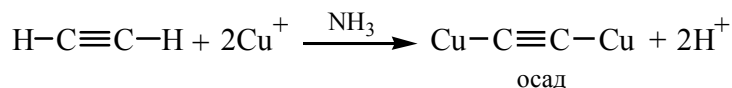
Взаємодія з NaNH_2

Реагент: Na^+NH_2^- .



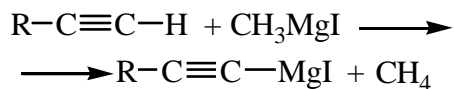
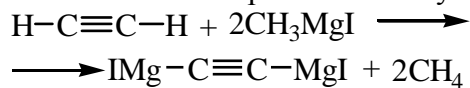
Взаємодія з іонами важких металів

Реагент: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.



Взаємодія з магнійорганічними сполуками (утворення реактиву Іюцича)

Реагент: магнійорганічна сполука (RMgHal).

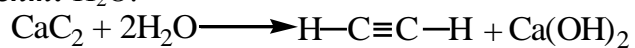




Промислові методи одержання алкінів

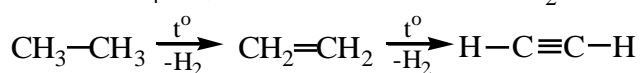
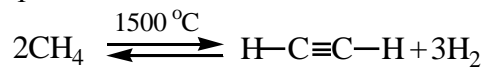
Карбідний метод

Реагент: H_2O .



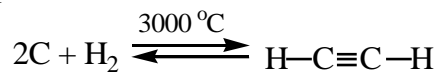
Піроліз алканів

Умови: нагрівання.



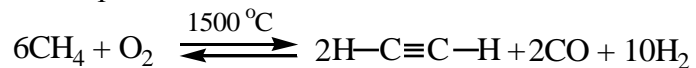
Прямий синтез

Умови: нагрівання.



Часткове окиснення метану

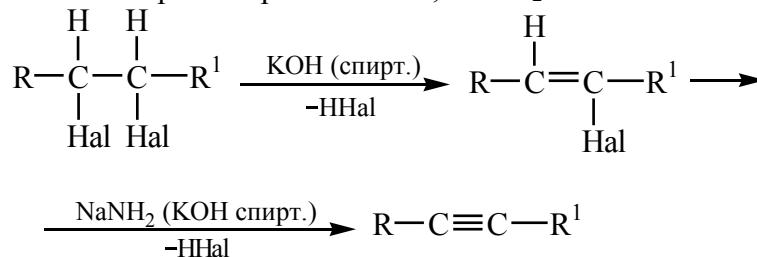
Умови: нагрівання.



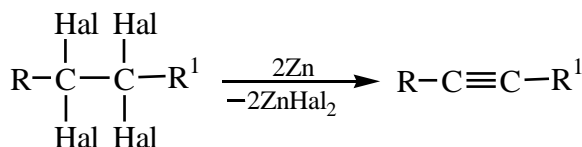
Лабораторні методи одержання алкінів

Методи синтезу без зміни скелету

Дегідрогалогенування віцінальних галогенідів
Реагент: спиртовий розчин KOH; NaNH₂.

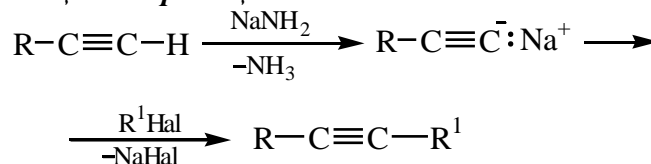


Дегалогенування тетрагалогенідів
Реагент: Zn.

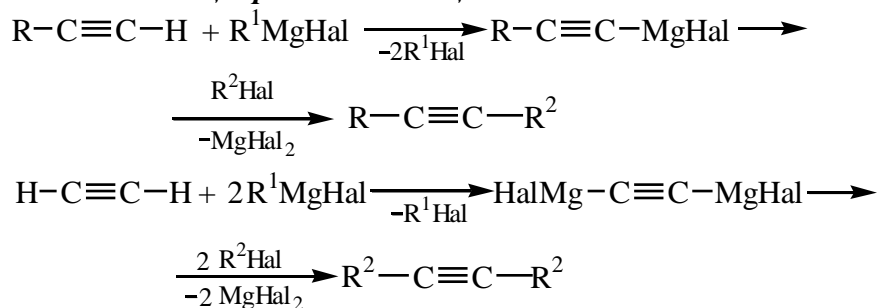


Методи синтезу зі зміною скелету

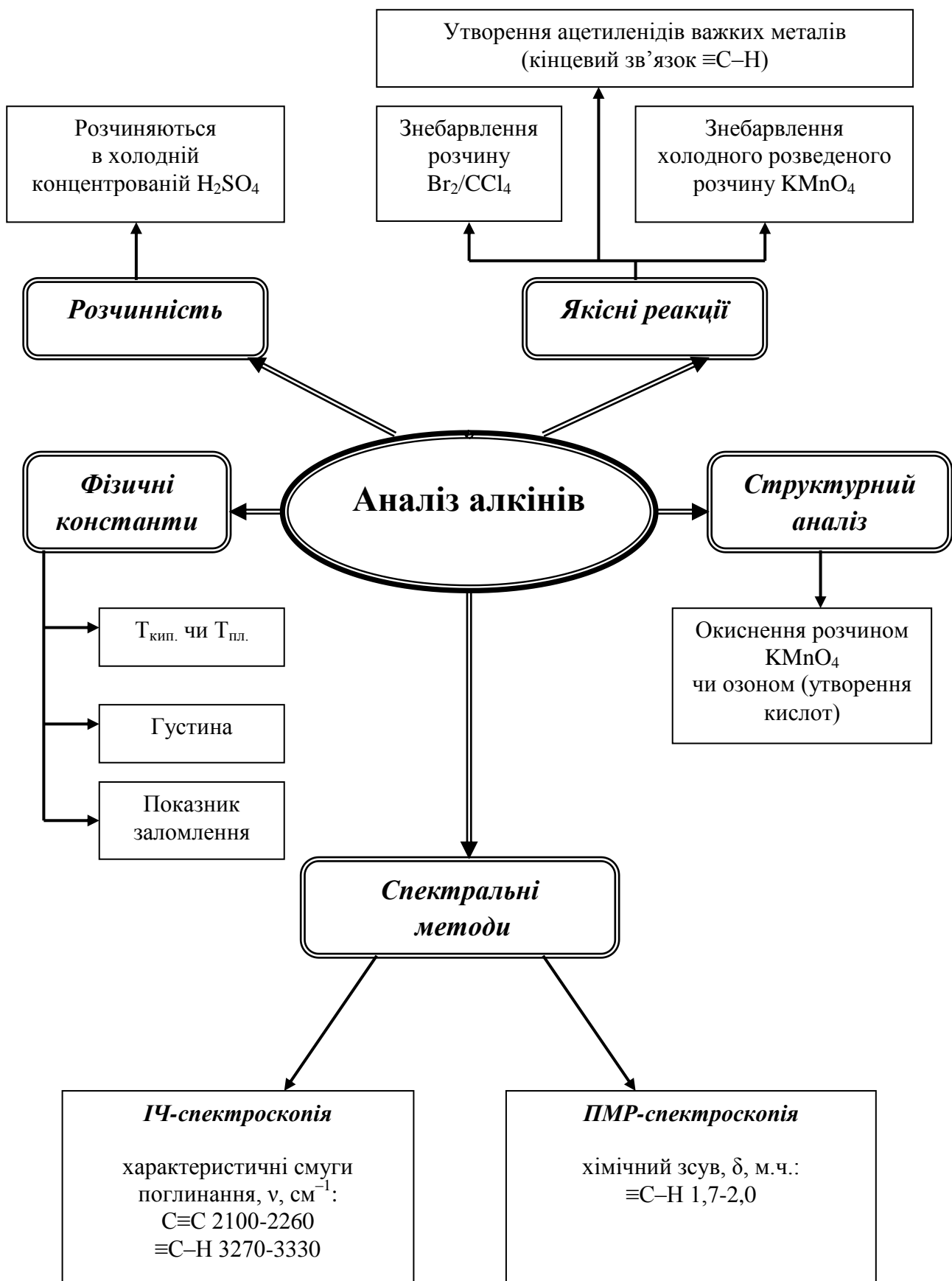
Реакція натрій ацетиленідів з алкілгалогенідами

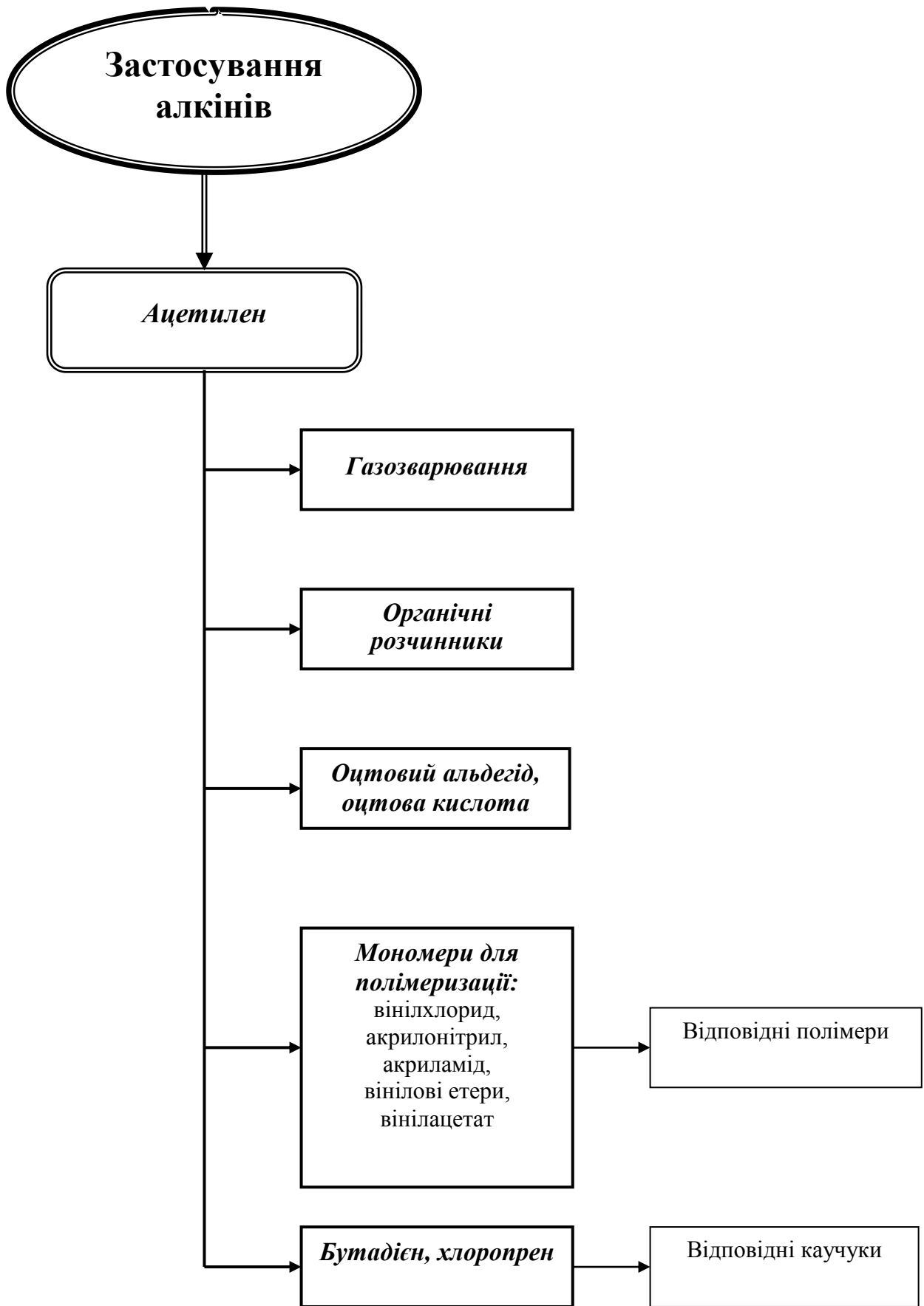


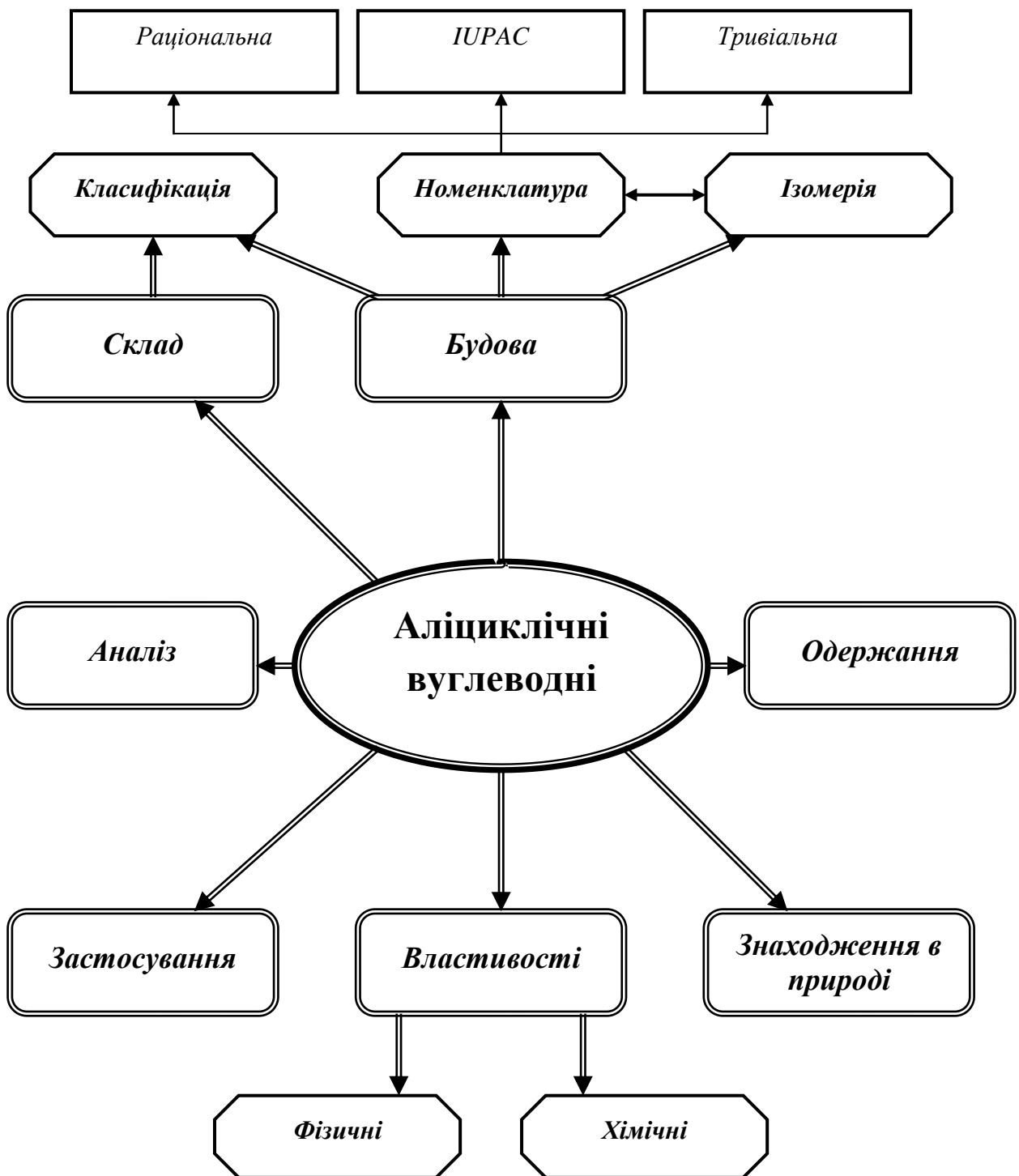
Реакція реактивів Йоцича з алкілгалогенідами

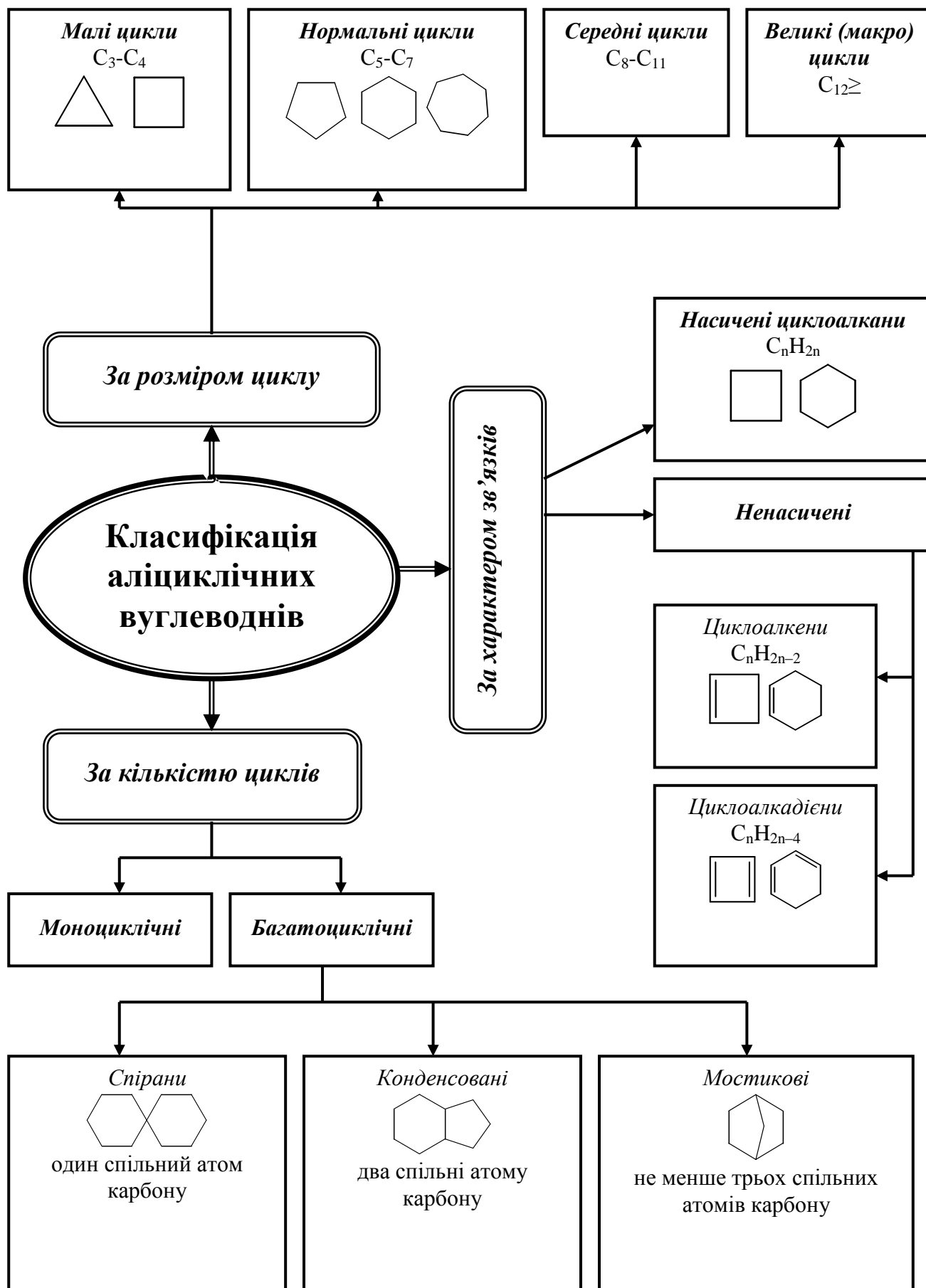


Активність алкілгалогенідів в реакції заміщення:
 первинні > вторинні > третинні

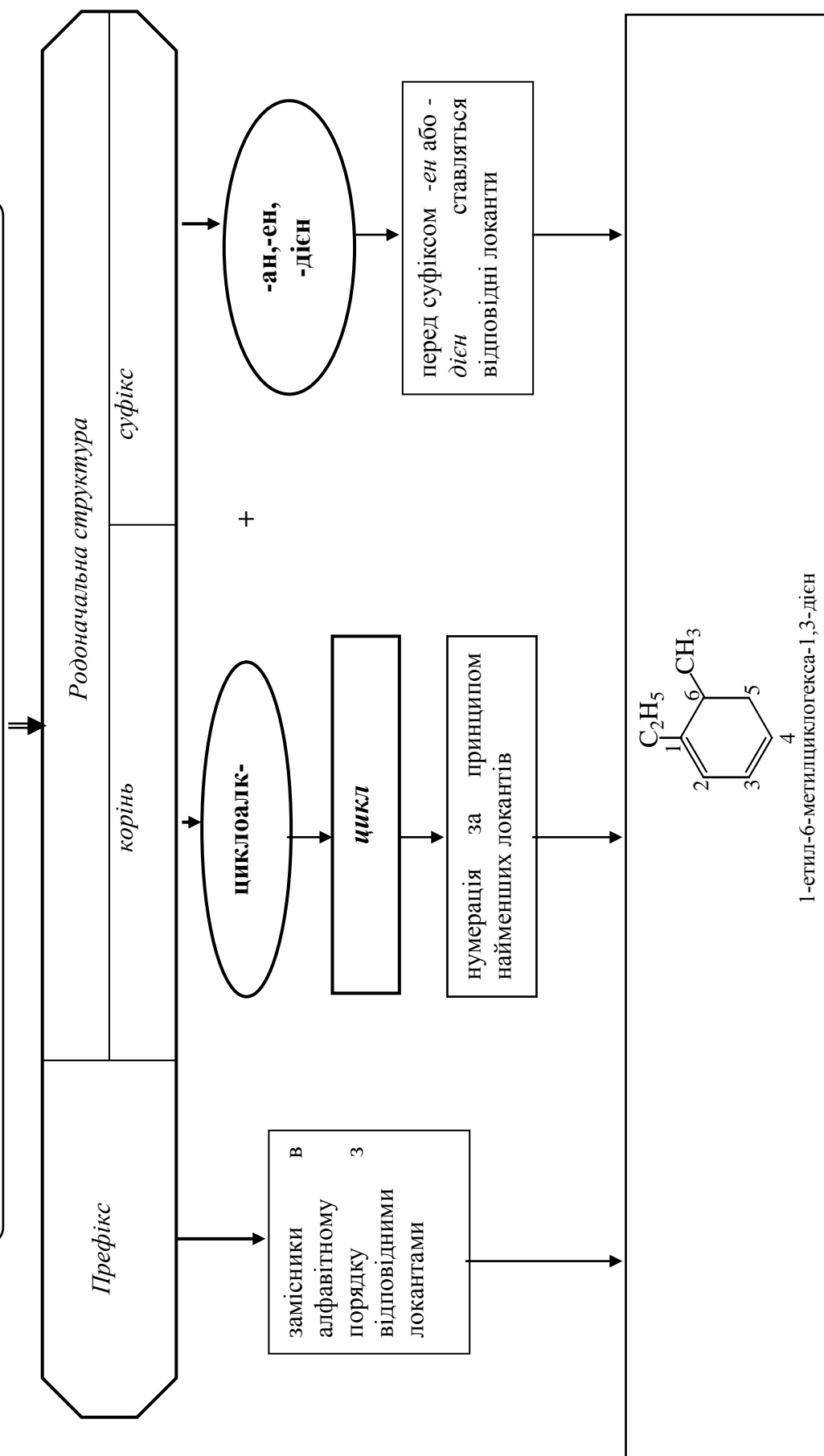


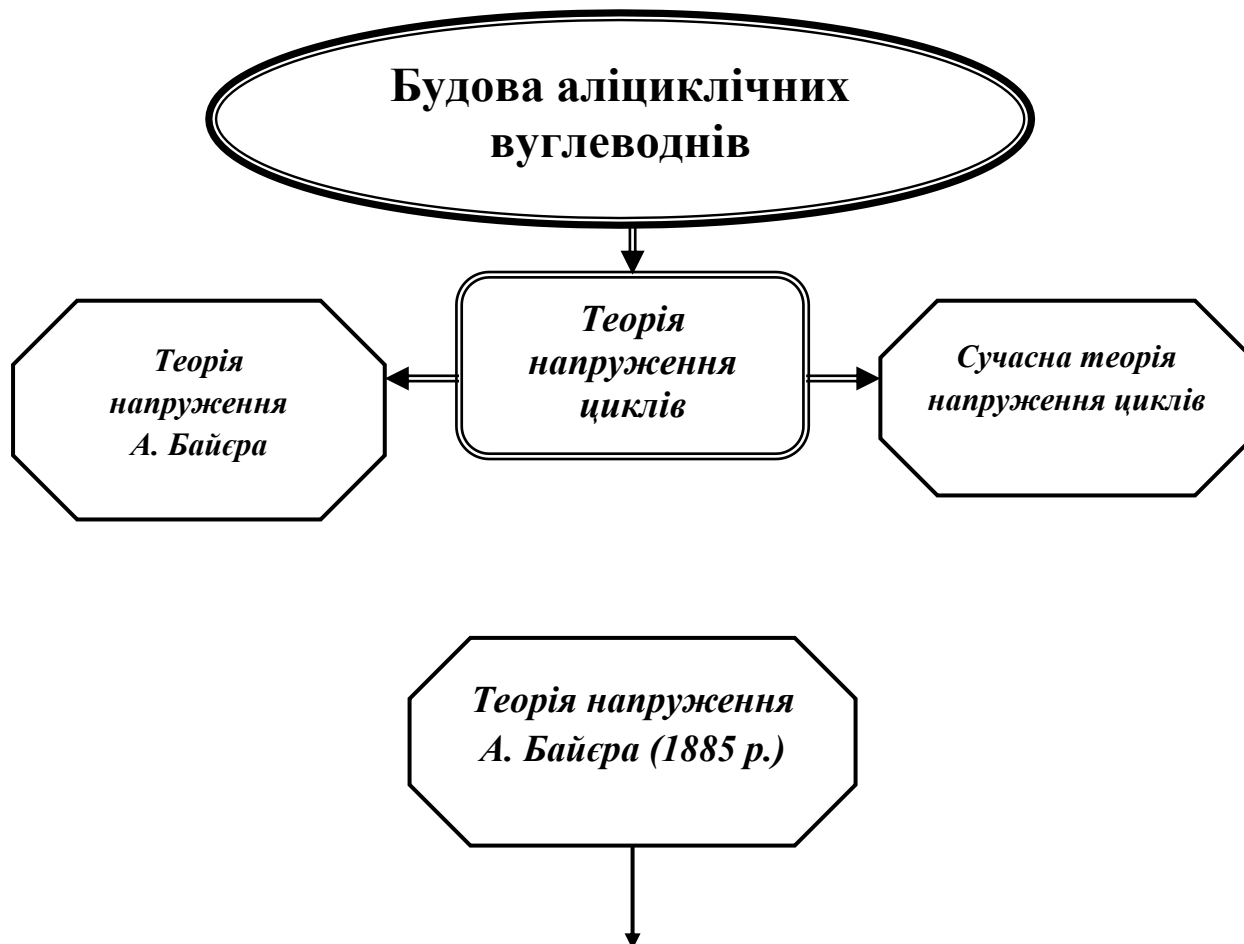






Номенклатура IUPAC аліциклів





Байєр А. виходив з того, що усі цикли плоскі і відхилення X кута α між зв'язками С-С-С в циклі від тетраедричного ($X = 1/2(109^\circ 28' - \alpha)$) приводить до напруження кільця, тобто до кутового чи "байєрівського" напруження:

n	3	4	5	6	7	8	9
α	60°	90°	108°	120°	128°34'	135°	139°44'
X	24°44'	9°44'	0°44'	-5°16'	-9°33'	-12°46'	-35°16'

Найближчий до тетраедричного кут С-С-С в циклопентані, найбільша напруженість тричленного цикла та макроциклів (якщо вони плоскі). Найменшою енергією повинен володіти циклопентан, найбільшою – циклопропан і макроцикли.

Це співпадало з експериментальними даними за виключенням циклогексану (а макроцикли тоді ще не були відомі). Циклогексан дуже стійкий і дуже легко утворюється. Макроцикли теж стійкі, хоч і утворюються важко. Цього теорія напруження А. Байєра пояснити не могла

Сучасна теорія напруження циклів

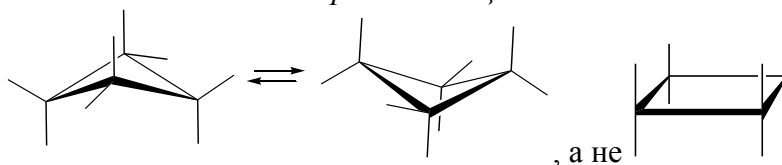
Що невірно в теорії А. Байєра? А. Байєр виходив з того, що кільце повинне бути плоским. Але циклічні структури необов'язково повинні бути плоскими. Вони викривлені таким чином, що кут кожного С–С–С зв'язку складає $109^{\circ}28'$.

Тричленний цикл

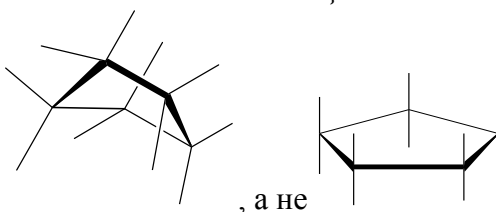


плоский, адже три крапки (ядра трьох атомів карбону) лежать в одній площині.

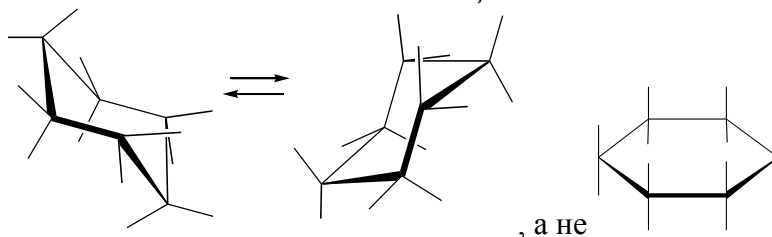
Чотиричленний цикл



П'ятичленний цикл



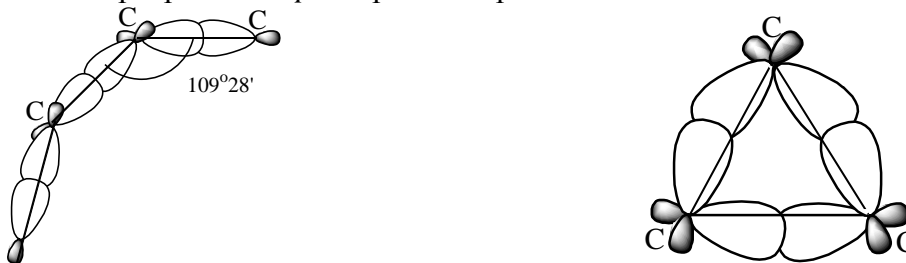
Шестичленний цикл



Стійкі макроцикли важко одержати тому що, імовірність зближення двох кінцевих атомів карбону мала; чим більший ланцюг, тим така ймовірність менша.

Таким чином, в неплоских циклах в порівнянні з плоскими в меншому ступені реалізується торсійне напруження, диполь-дипольна взаємодія, водневий зв'язок. Будь-яка молекула прагне розташуватися так, щоб усі зв'язки мали загальмовану конформацію.

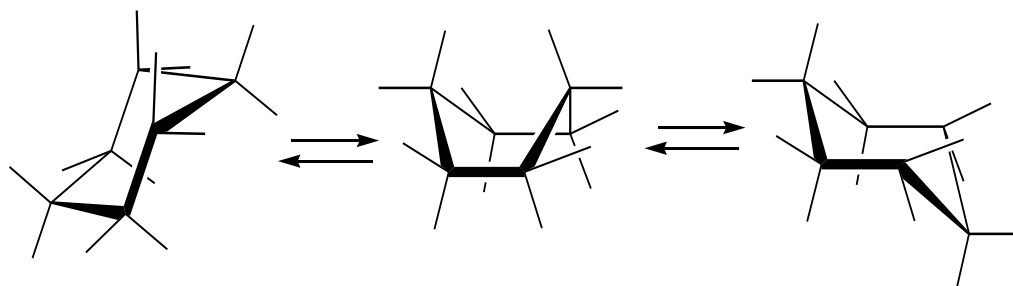
Максимальне перекривання sp^3 -гібридних орбіталей:



В циклопропані кут С–С–С не може дорівнювати $109^{\circ}28'$, він складає 60° і в цьому випадку відбувається бокове перекривання (банановий зв'язок). Перекривання менше, зв'язок слабше, напруження більше

Конформація шестичленних циклів

Циклогексан

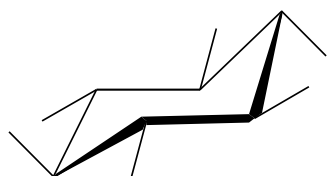


крісло

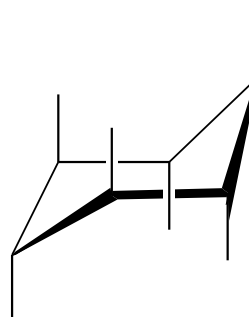
ванна

крісло

Найбільш стійка конформація крісло, бо в конформації ванна спостерігається торсійне і вандерваальсове напруження, через наближення флагштокових атомів:



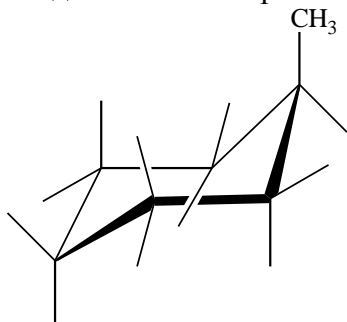
екваторіальні (e) – зв'язки в площині кільця



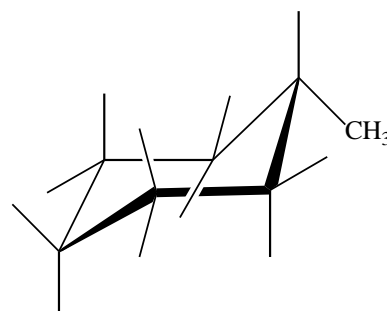
аксіальні (a) – зв'язки, уздовж вісі, що \perp площині молекули

Метилциклогексан

Кріслоподібна конформація – найбільш стійка конформація (великі групи знаходяться в екваторіальних положеннях):



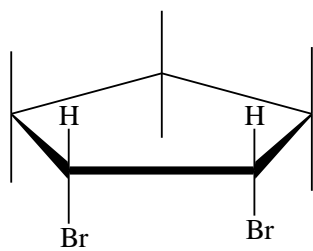
аксіальна CH_3 -група – 1,3-діаксіальна взаємодія конформація нестійка



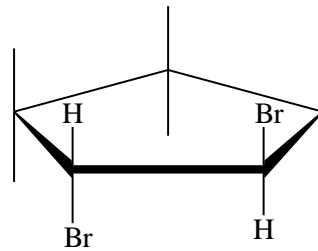
екваторіальна CH_3 -група – більш стійка конформація

Сtereoхімічна будова циклічних сполук

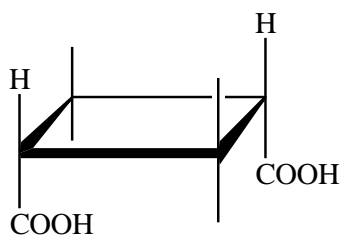
Циклічні сполуки, що містять замісники по один бік кільця – *цис*-ізомери, по різні – *транс*-ізомери.



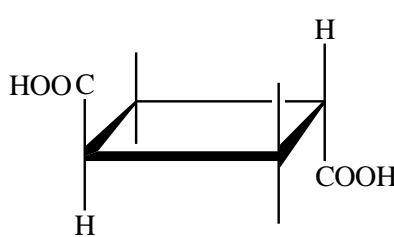
цис-1,2-дибромоциклопентан



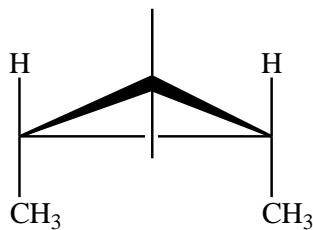
транс-1,2-дибромоциклопентан



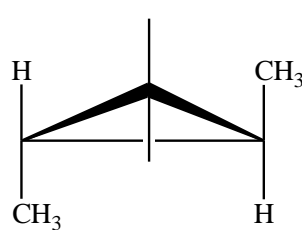
цис-циклобутан-
1,3-дикарбонова кислота



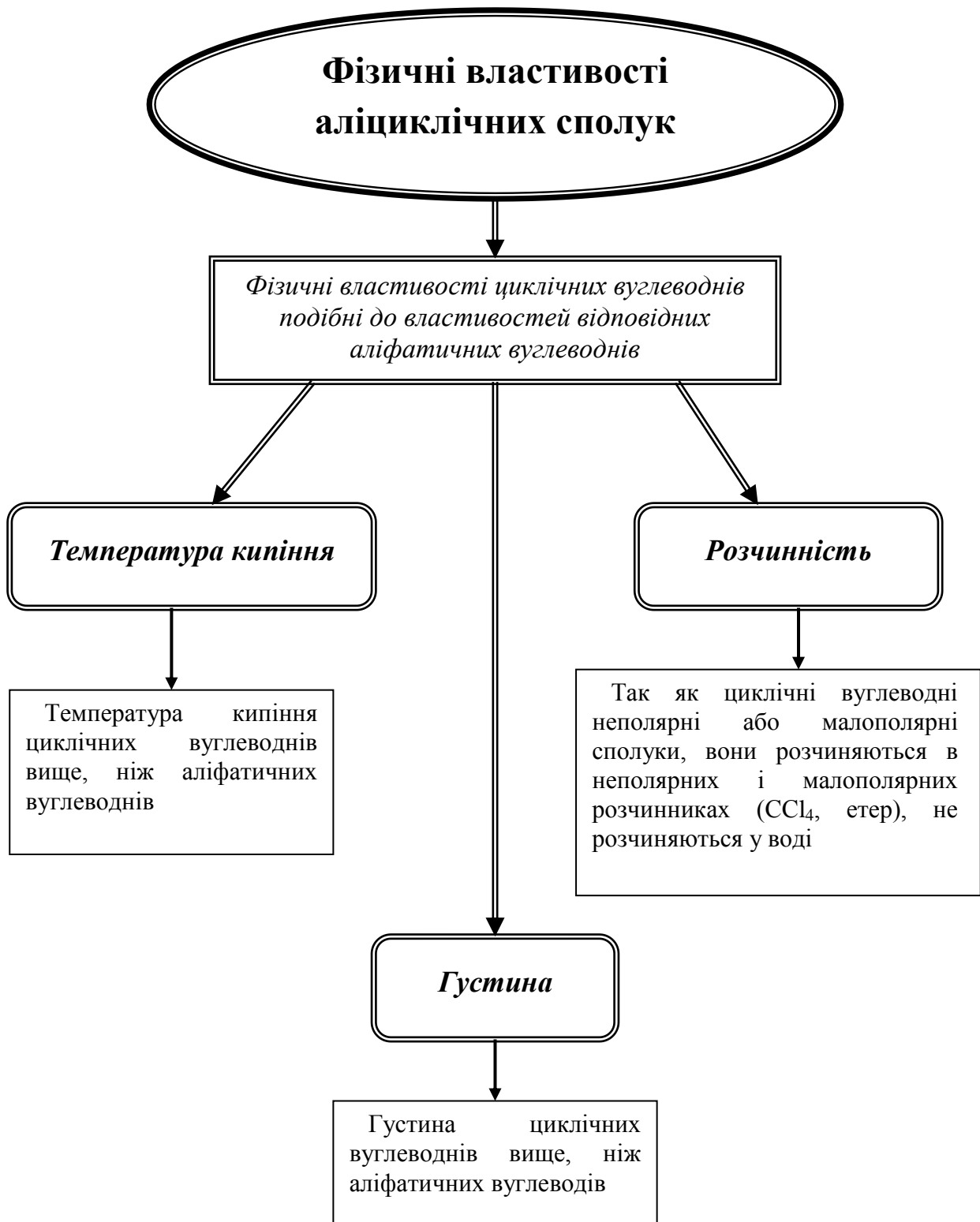
транс-циклобутан-
1,3-дикарбонова кислота



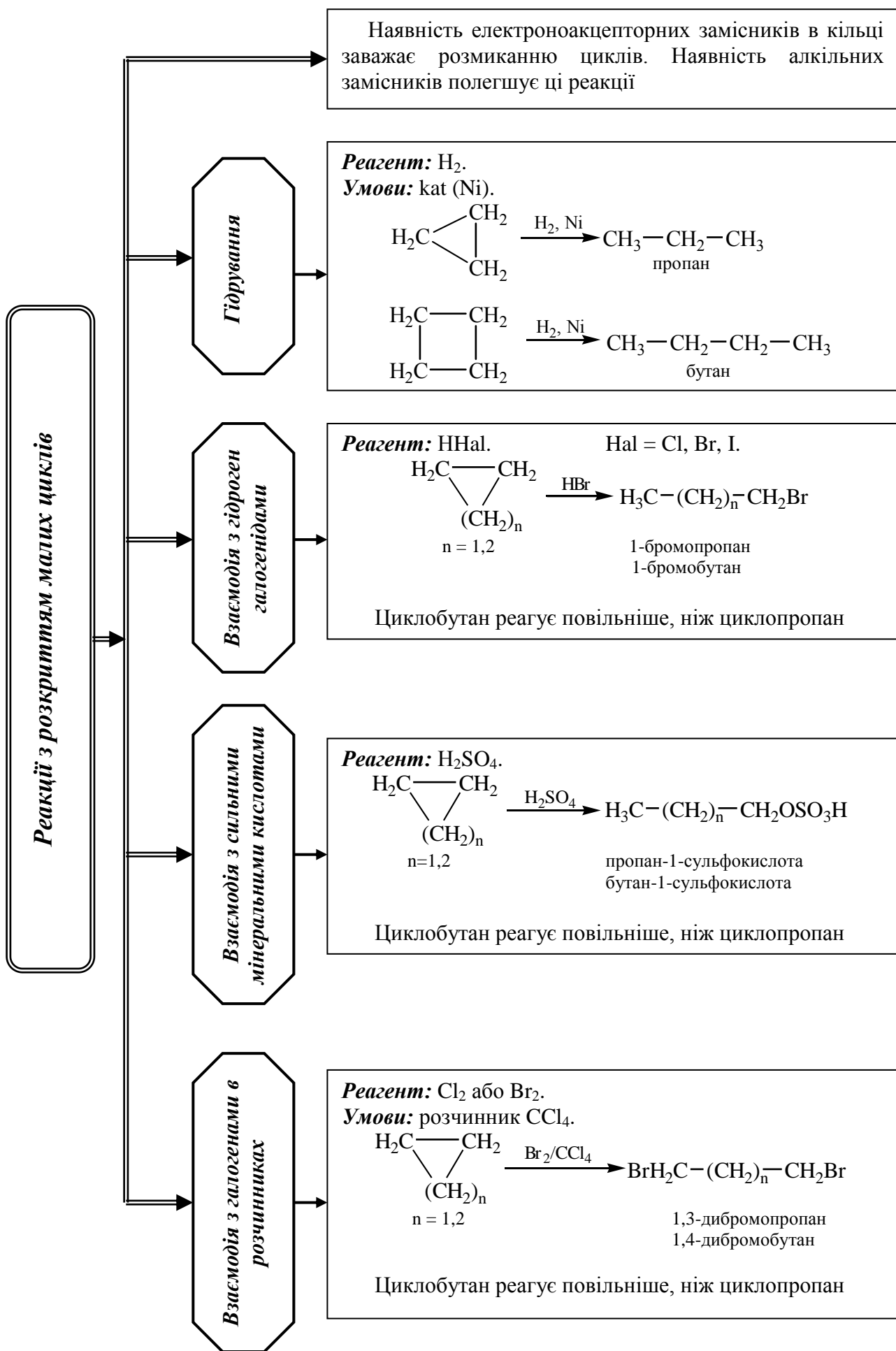
цис-1,2-диметилциклопропан



транс-1,2-диметилциклопропан

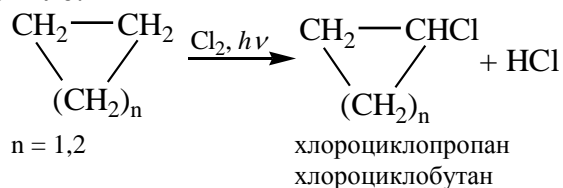






Реагент: Cl₂ або Br₂.

Умови: УФ-світло.



**Реакції вільно-
радикального
заміщення (S_R)**

**Реакції аліциклических вуглеводнів з
малими циклами**

Реакції окиснення

Реагент: KMnO₄.

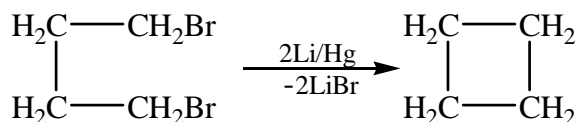
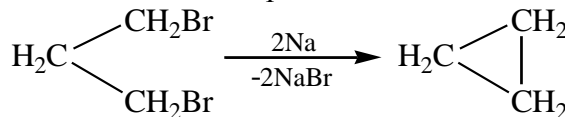
Циклопропан не реагує.

Інші циклопропани при окисненні в жорстких умовах здатні утворювати дикарбонові кислоти з розривом циклу з збереженням загальної кількості атомів карбону

Одержання аліциклічних вуглеводнів з малими циклами

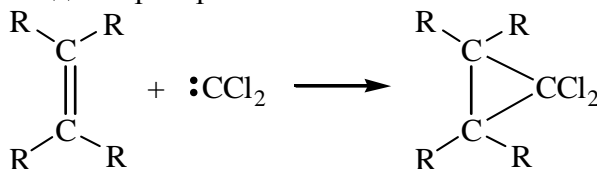
Взаємодія 1,3- та 1,4-дигалогеноalkanів з Na, або Zn/C₂H₅OH, або Li/Hg

Реагент: Na, або Zn в спирті, або амальгама літію.



Приєднання карбенів до алкенів

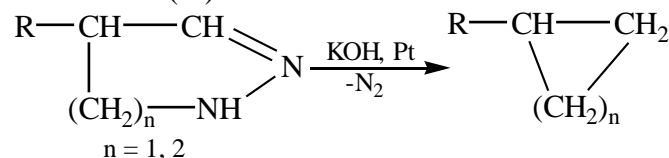
Реагент: дихлорокарбен.



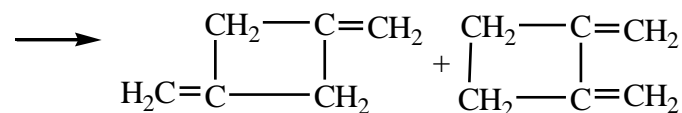
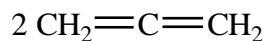
Каталітичний розклад циклічних гідразинів

Реагент: KOH.

Умови: kat (Pt).

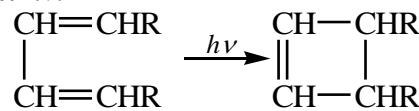


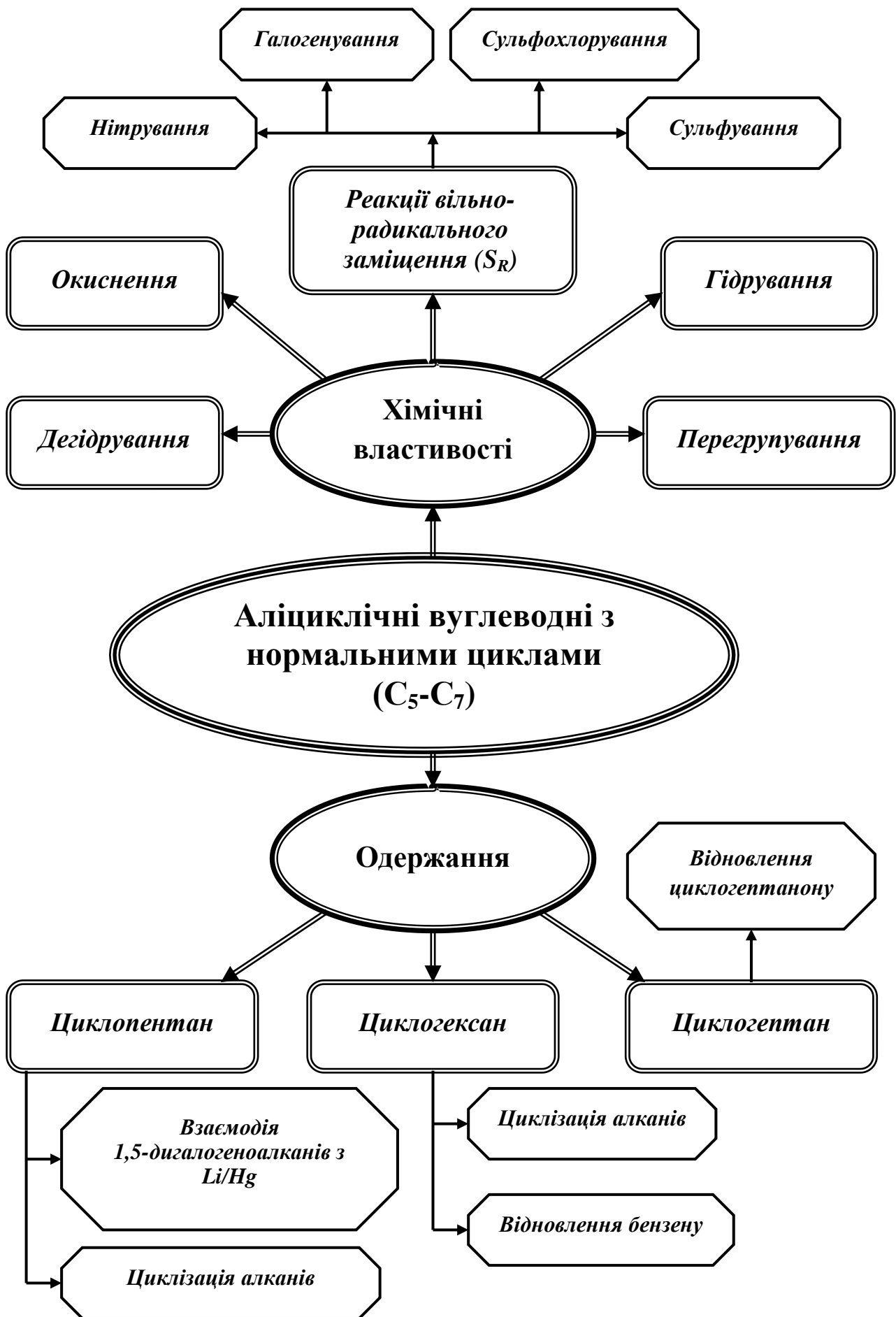
Димеризація аленів



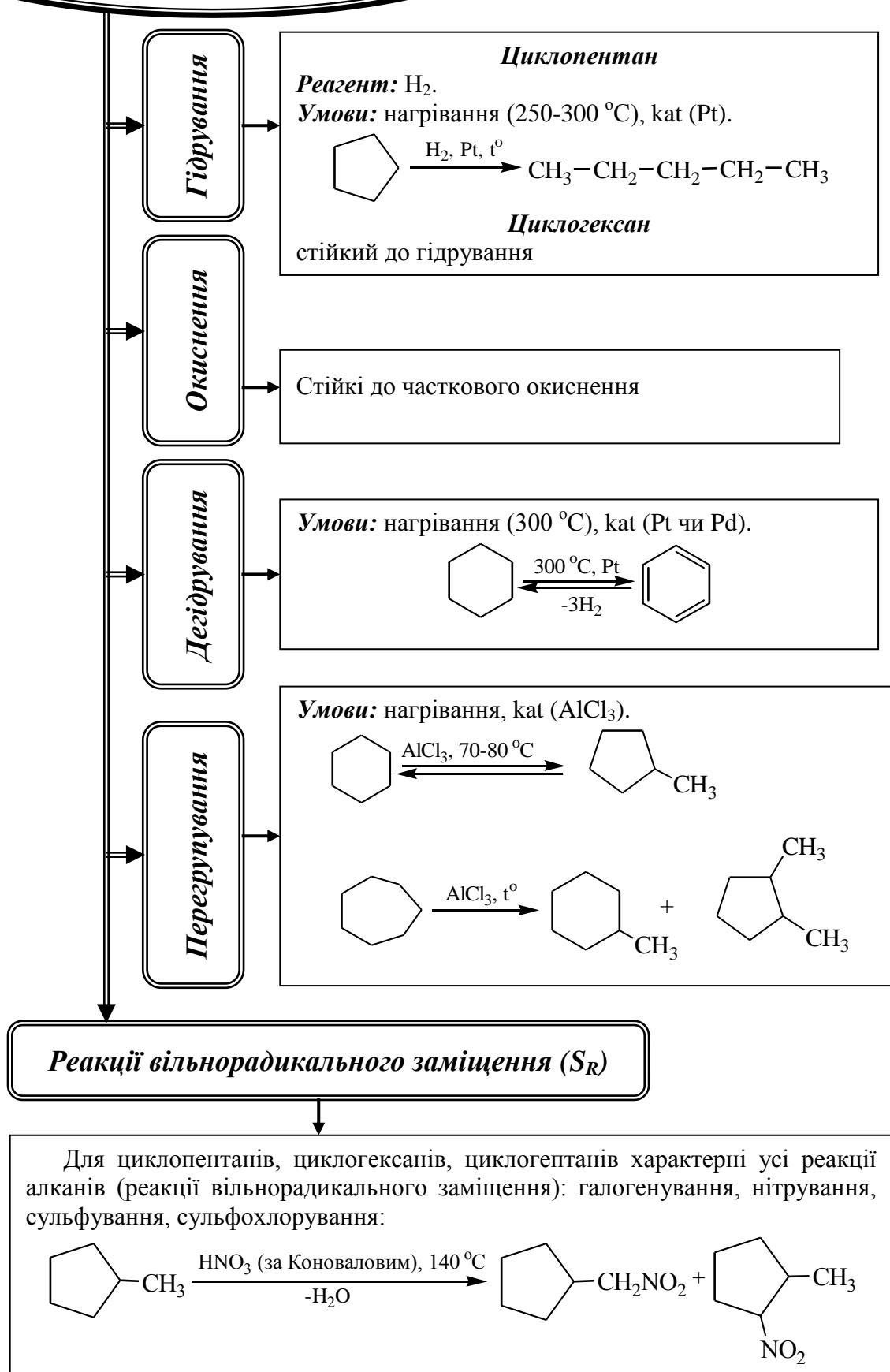
Дія УФ-освітлення на 1,3-дієни

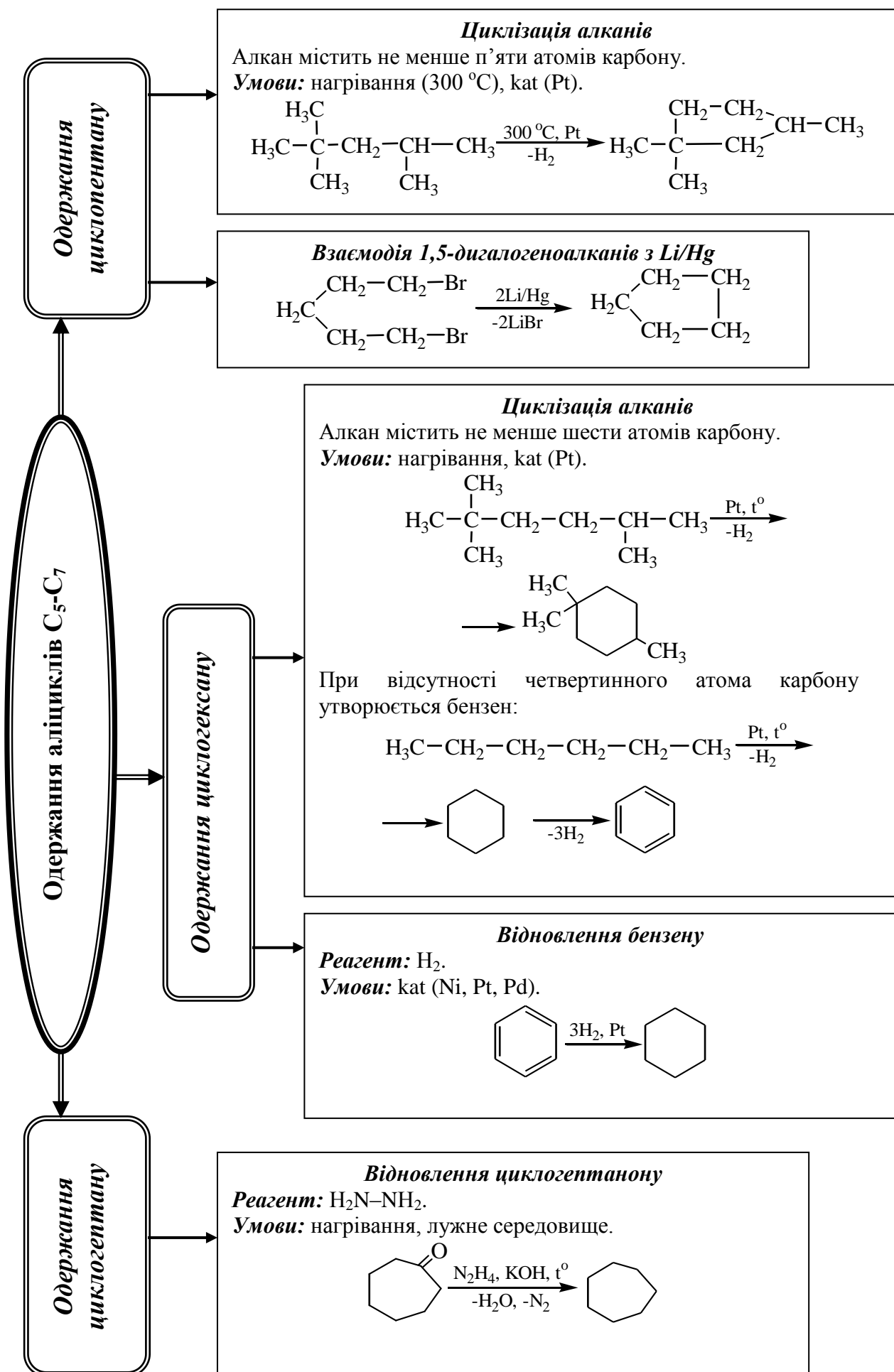
Умови: $h\nu$.

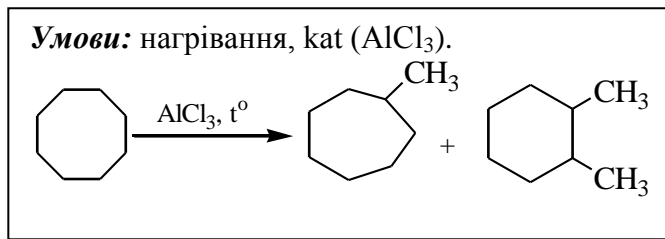




Хімічні властивості аліциклів C₅-C₇







Реакції перегрупування

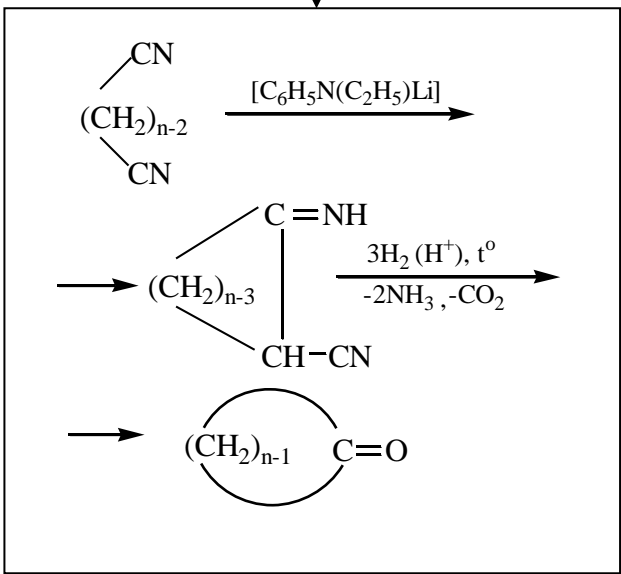
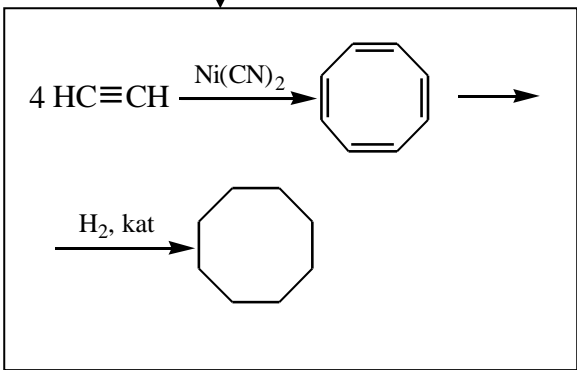
Хімічні
властивості

Аліциклічні вуглеводні
з середніми та
макроциклами

Одержання

Циклооктан

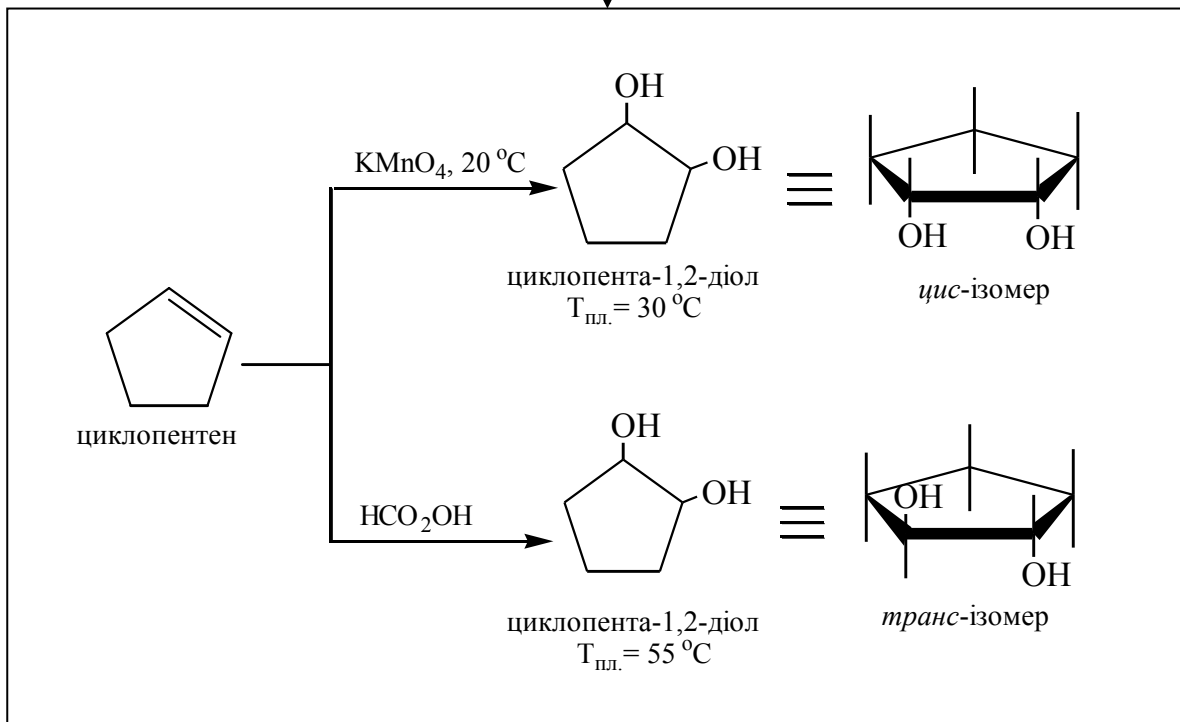
Внутришньомолекулярна циклізація
динітрилів за Торпом

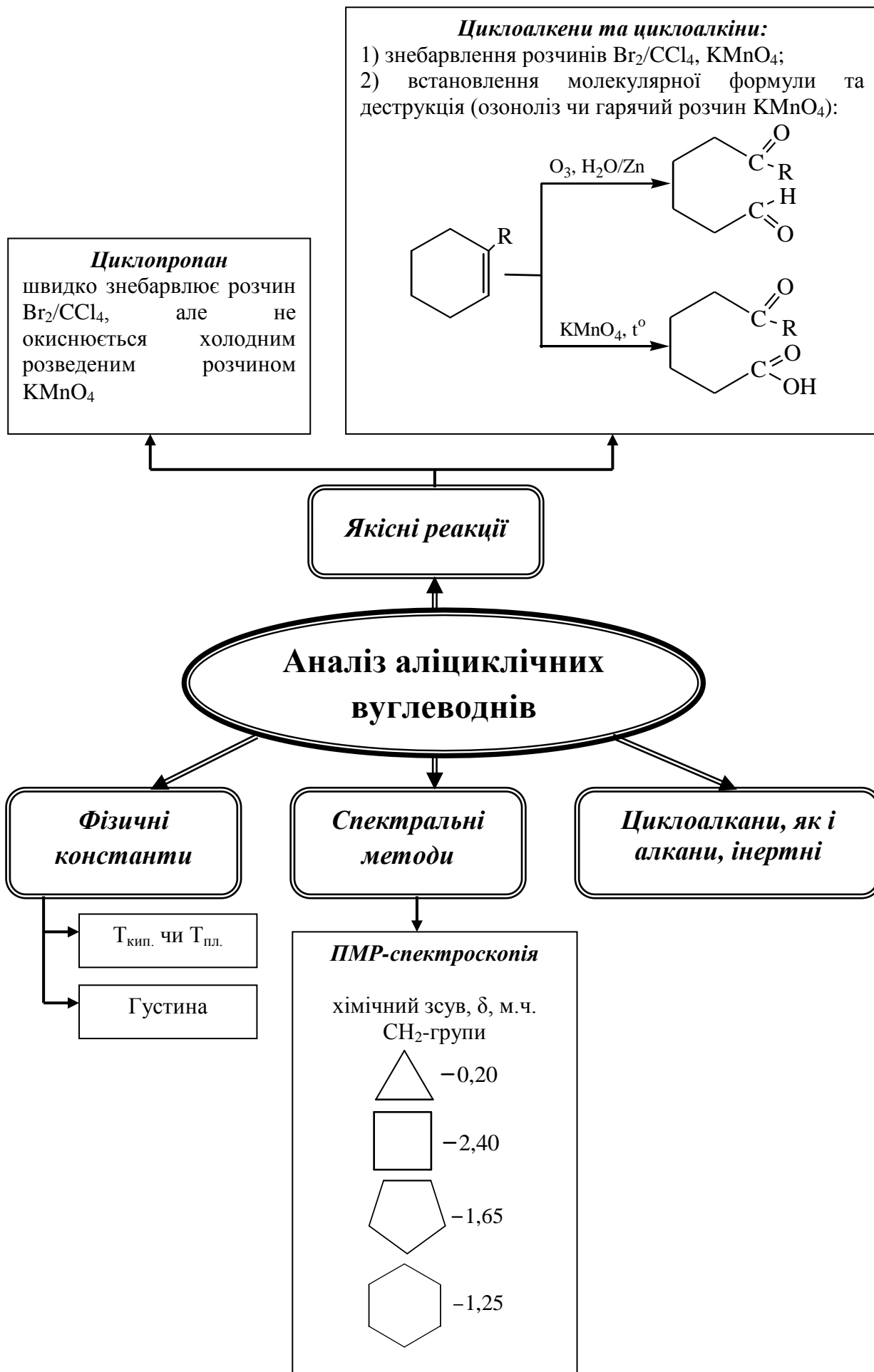


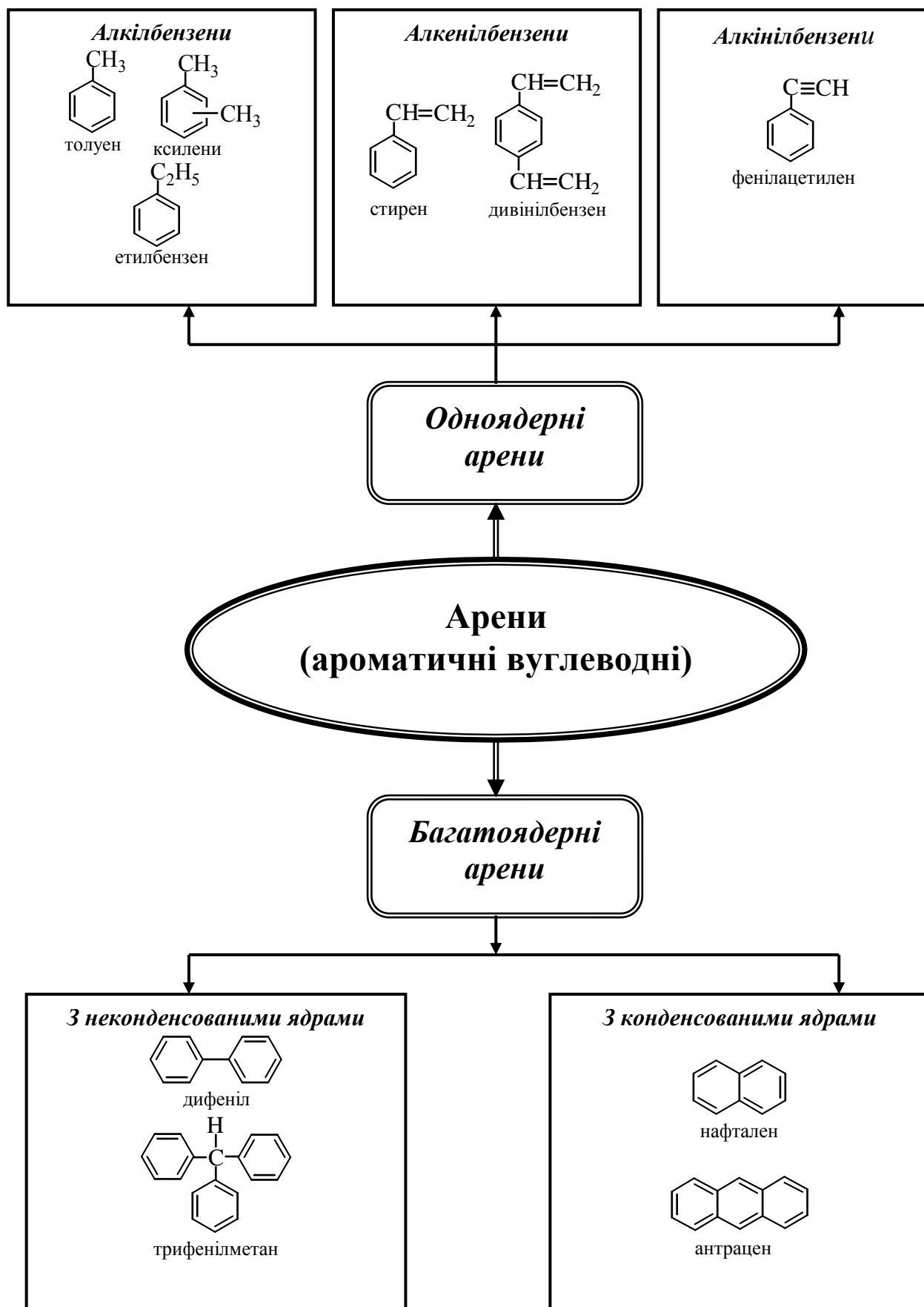
Циклоалкени

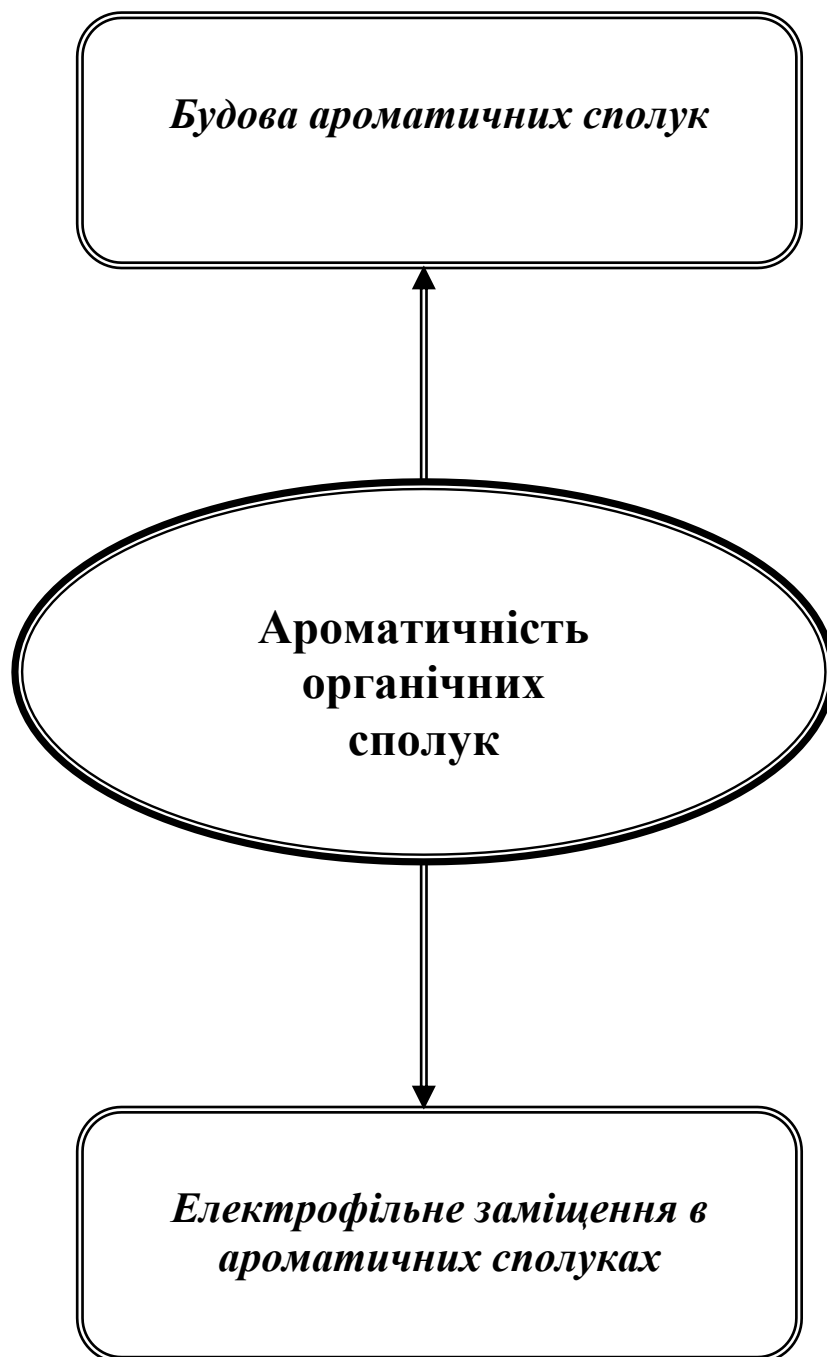
Хімічні властивості та способи одержання в основному ті ж самі, що характерні і для алкенів

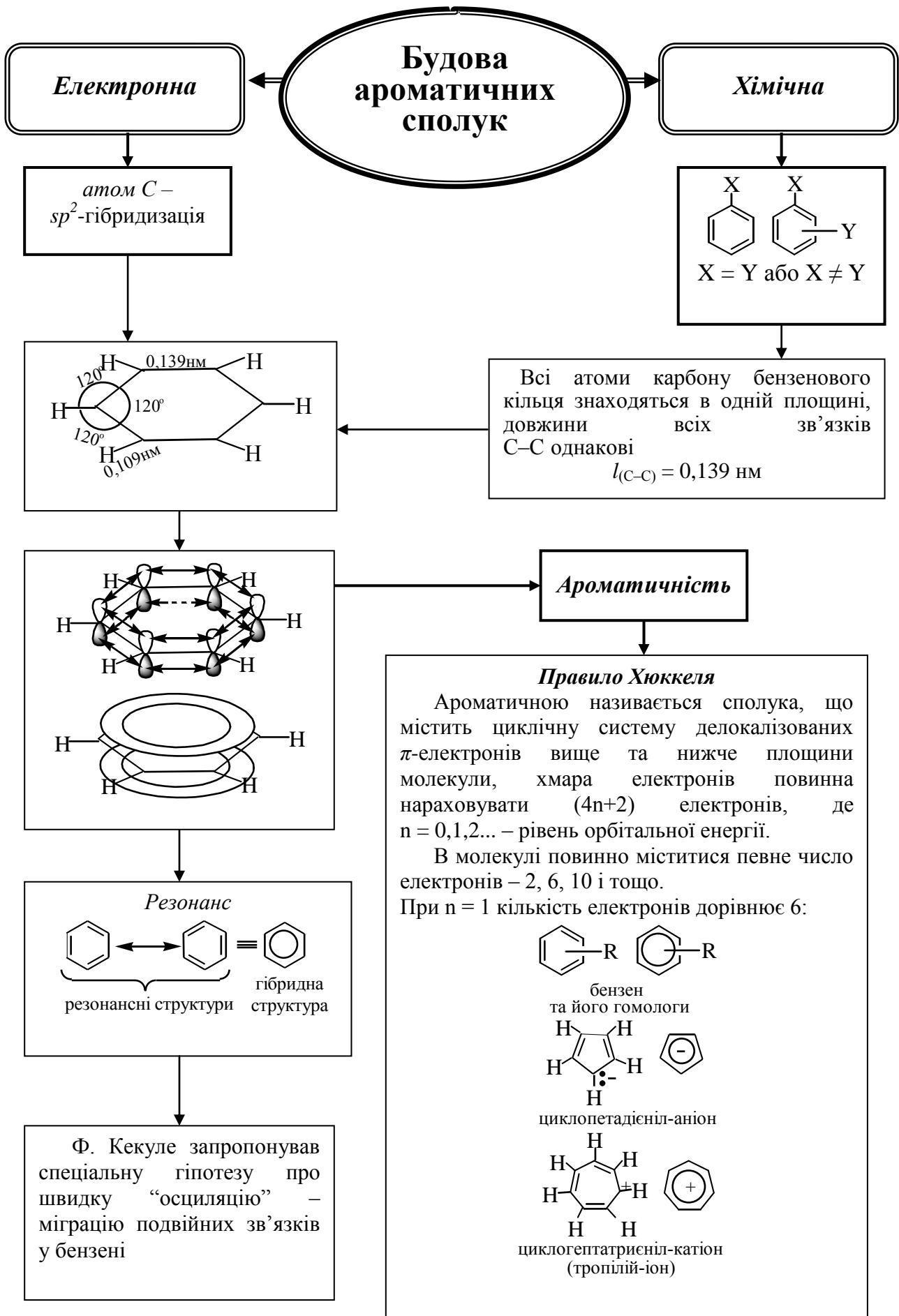
Особливості реакції окиснення

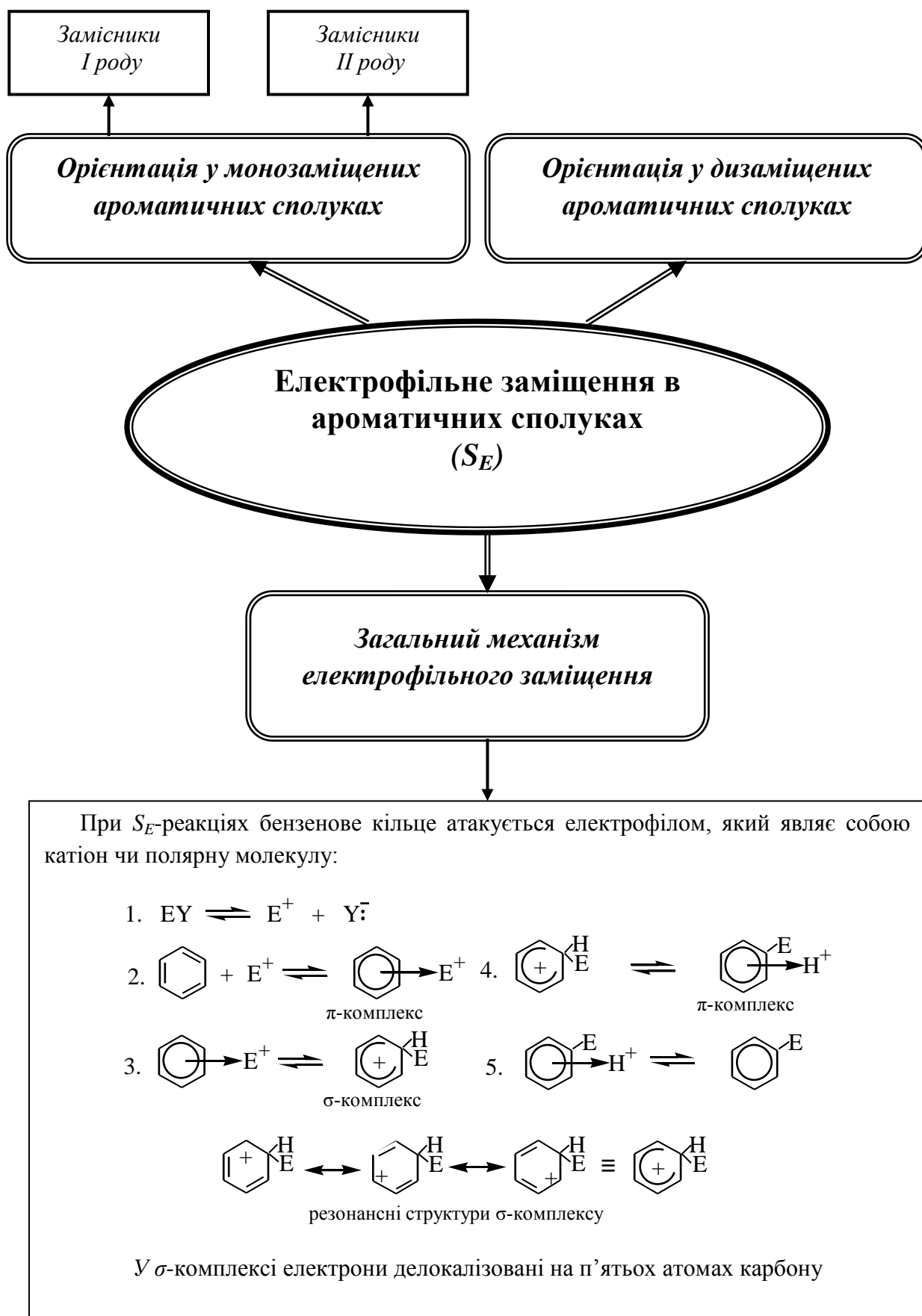






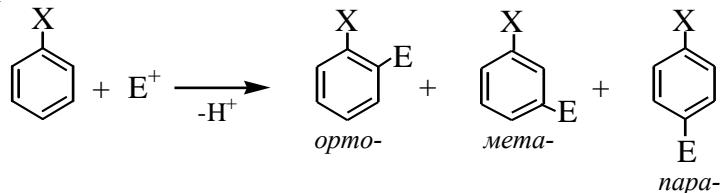






Орієнтація у монозаміщених ароматичних сполуках

Будь-яка група, що зв'язана з бензовим кільцем, впливає на реакційну здатність кільця і визначає орієнтацію заміщення:



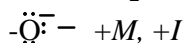
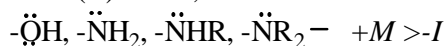
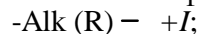
Група, під впливом якої кільце стає більш активним, ніж кільце бензену, називається *активуючою* групою; група, яка знижує реакційну здатність кільця в порівнянні з бензеном, називається *дезактивуючою*. Група, яка направляє атаку в *орто-* і *пара-*положення, називається *орто-, пара-орієнтантом*; група, яка направляє атаку в *мета-*положення, називається *мета-орієнтантом*.

Усі замісники поділяють на дві групи: *замісники першого та другого роду*

Замісники I роду

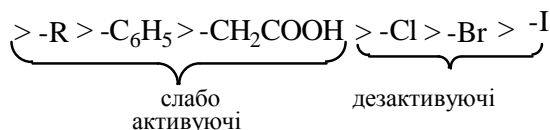
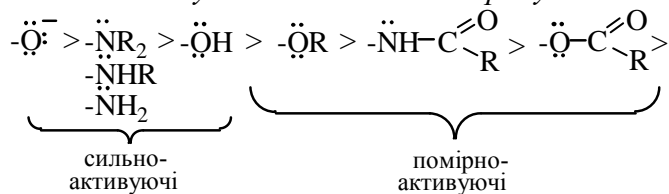
Активують ароматичне ядро, направляють другий замісник в *орто-*, *пара-*положення.

Виявляють *+M-* чи *+I-* ефекти:



Особливе положення галогенів: завдяки *+M-* ефекту орієнтують в *o-* і *p-*положення, через *-I-* ефект дезактивують кільце.

Активуюча дія замісників I роду:

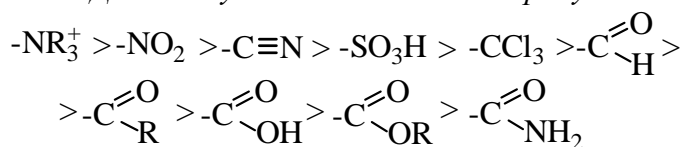


Замісники II роду

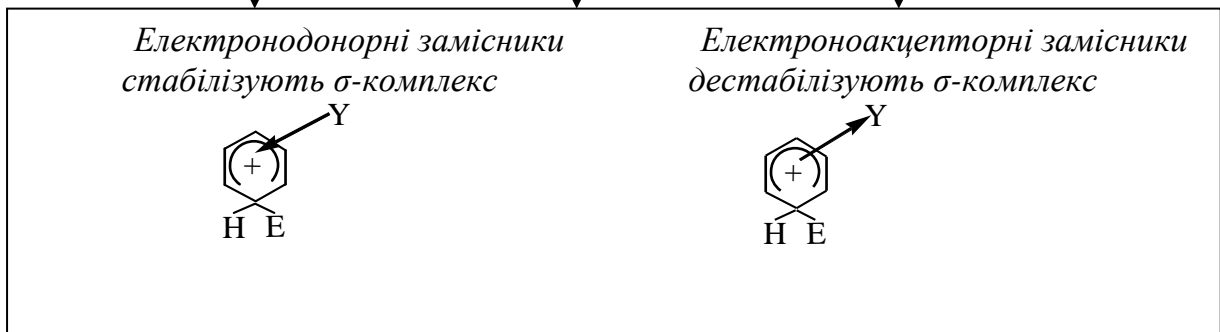
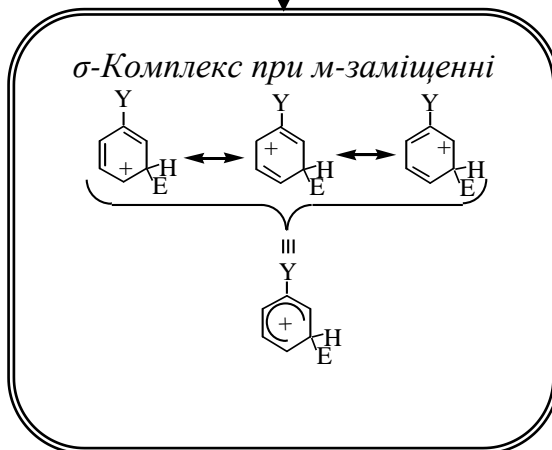
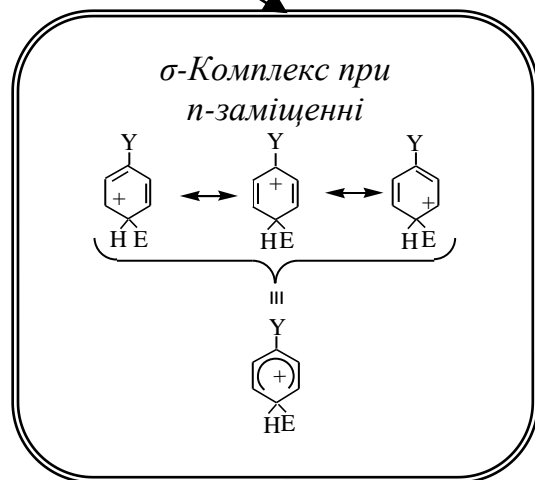
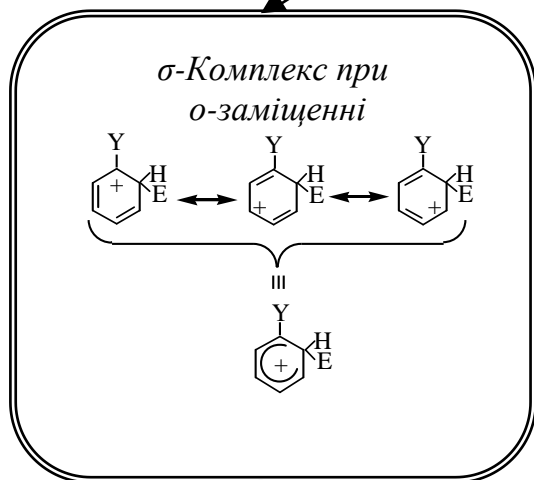
Дезактивують ароматичне ядро, направляють другий замісник в *мета-*положення.

Виявляють *-M-* ефект чи *-I-* ефект (при цьому не виявляють *+M-* ефект).

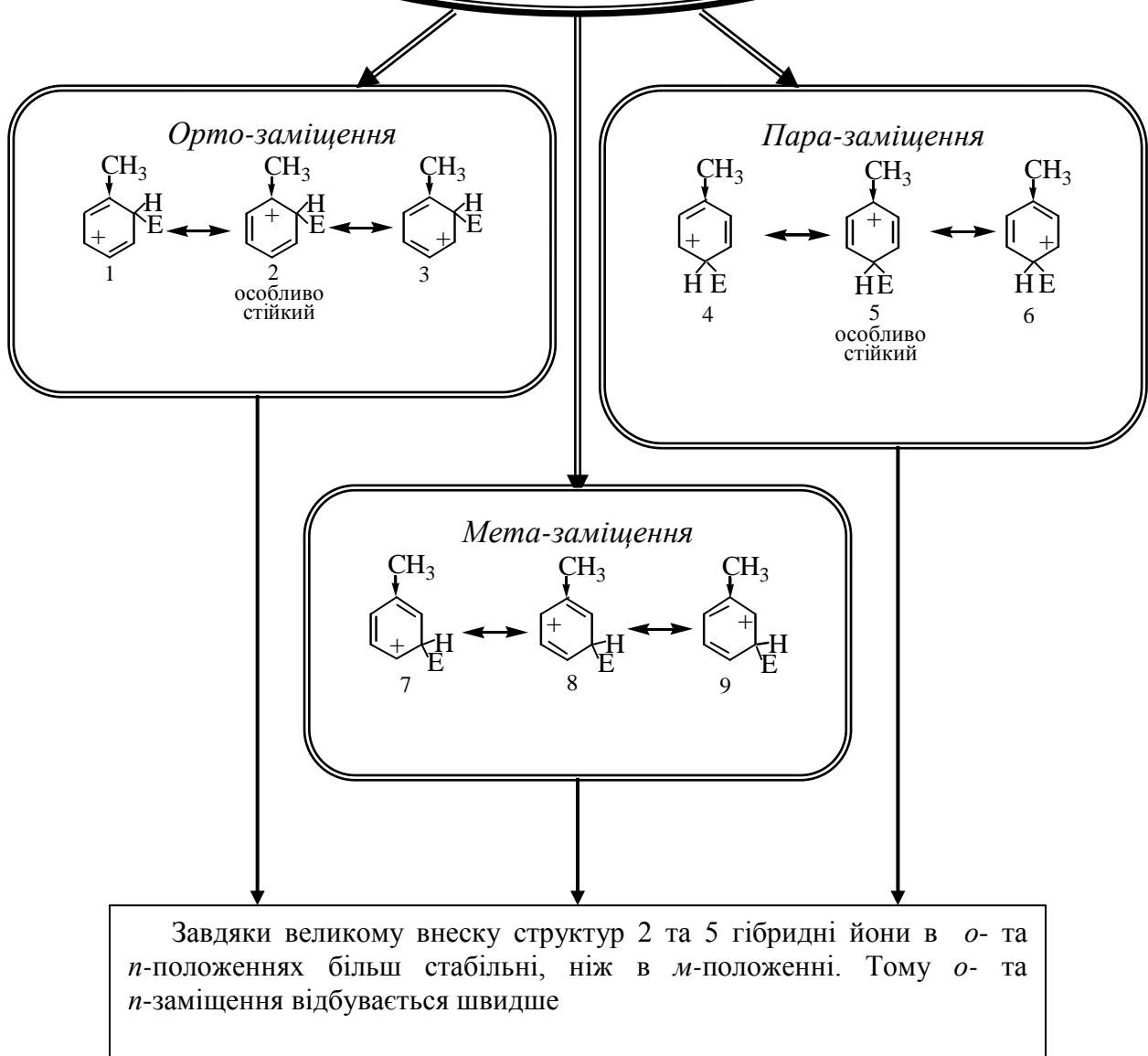
Дезактивуюча дія замісників II роду:



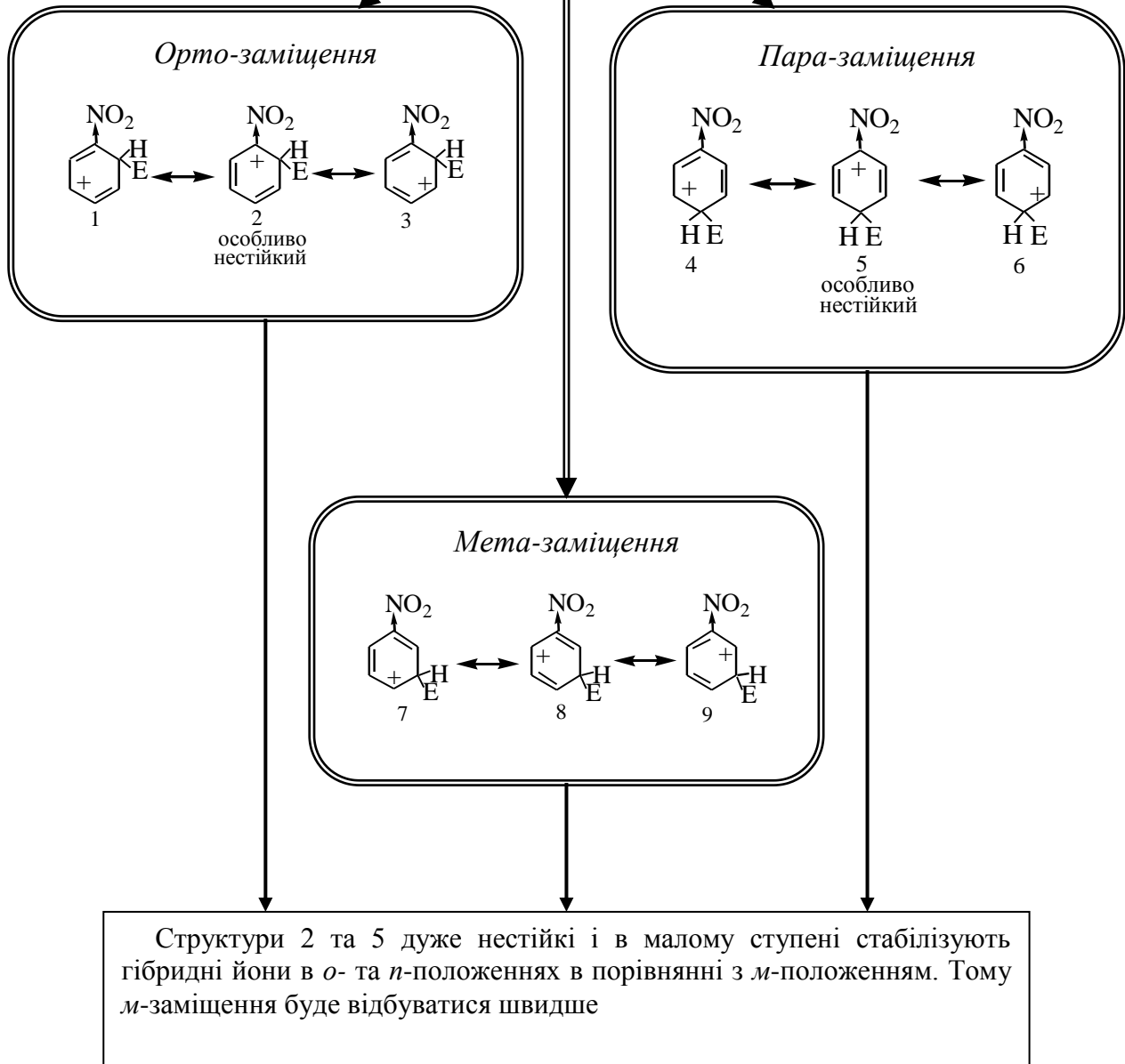
Резонансні структури σ -комплексу при *o*-, *n*- і *m*-заміщенні



Толуен (карбонієві йони)



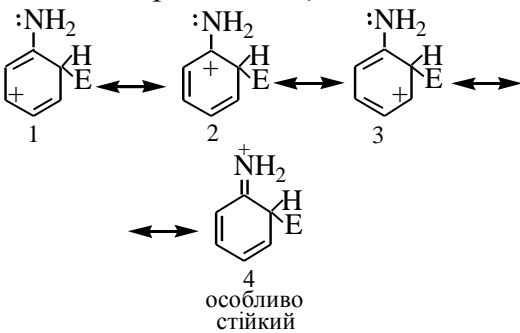
Нітробензен (карбонієві йони)



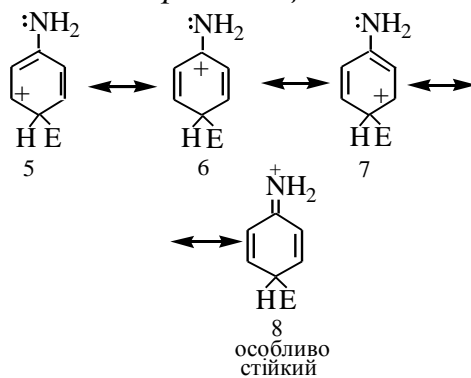
Анілін

NH₂-група + M-ефект

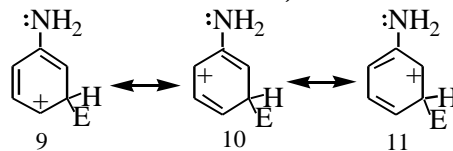
Орто-заміщення



Пара-заміщення

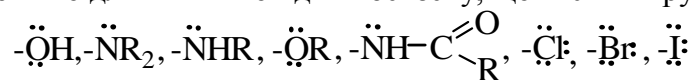


Мета-заміщення

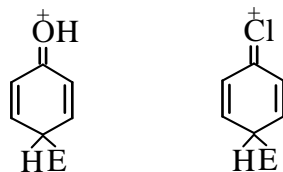


Структури 4 та 8 особливо стійкі, так як кожен атом має повний октет електронів. Тому гібридні йони в *o*- та *p*-положеннях більш стійкі, ніж в *m*-положенні. Відповідно, продукти *o*- і *p*-заміщення утворюються швидше

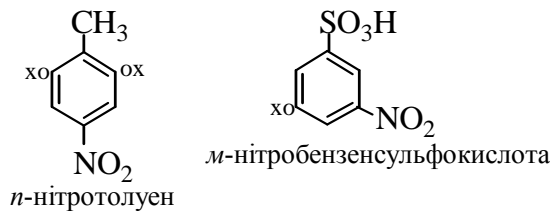
Аналогічно для інших похідних бензену, що містять групи:



Наприклад:



Два замісника можуть бути розташовані так, що орієнтаційна дія одного буде посилювати орієнтаційний вплив іншого:



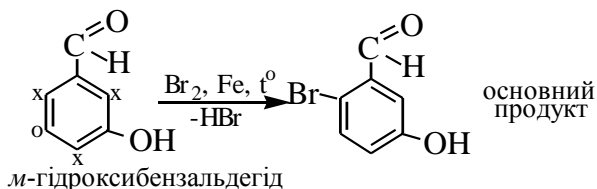
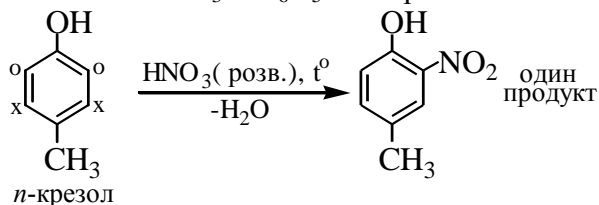
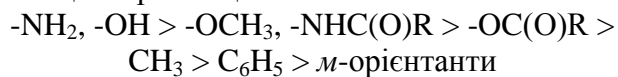
Збіжна орієнтація

Орієнтація в дизаміщених ароматичних сполуках

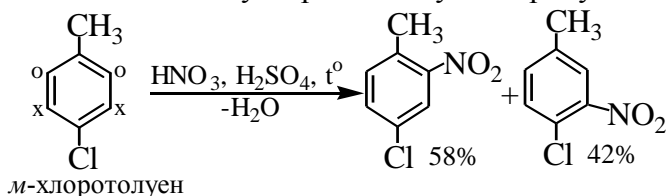
Незбіжна орієнтація

Вплив сильноактивуючих груп звичайно переважає над впливом слабо дезактивуючих чи слабоактивуючих груп.

Різниця в орієнтаційній силі:

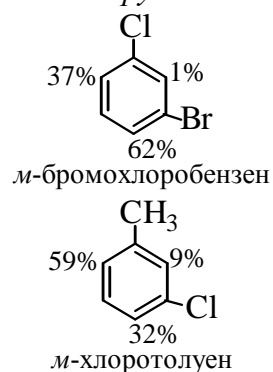


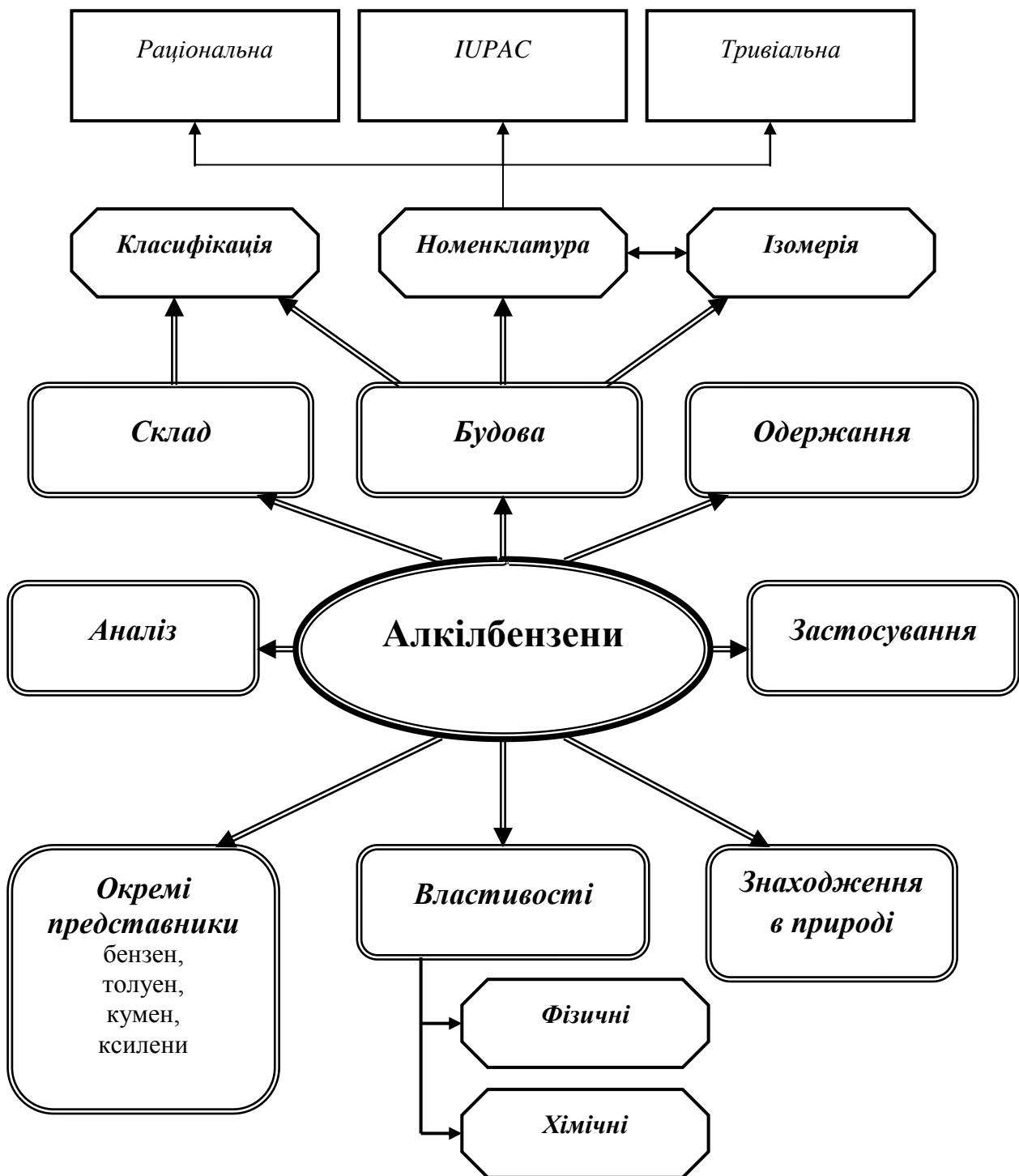
Різниця в орієнтаційній дії повинна бути великою. Інакше утворюється суміш продуктів:

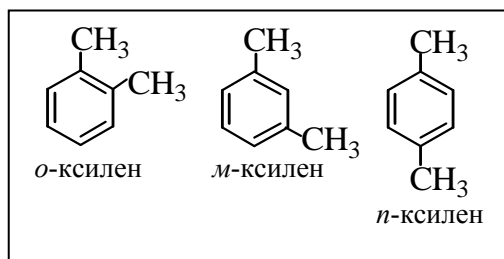


Особливо часто заміщення тільки в незначному ступені спрямовується в положення, що знаходиться між двома замісниками (стеричні утруднення):

нітрування



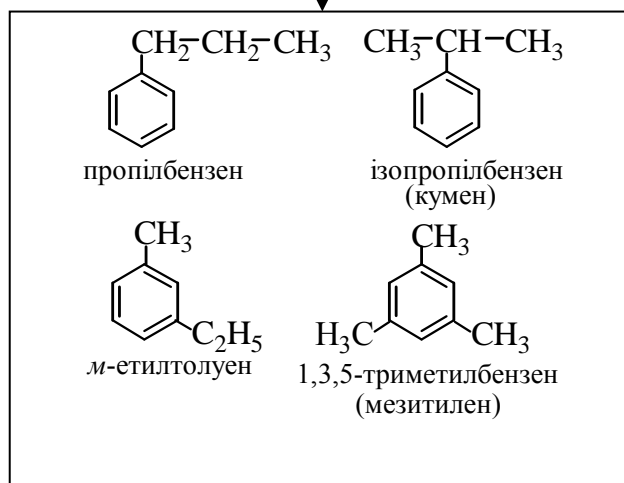


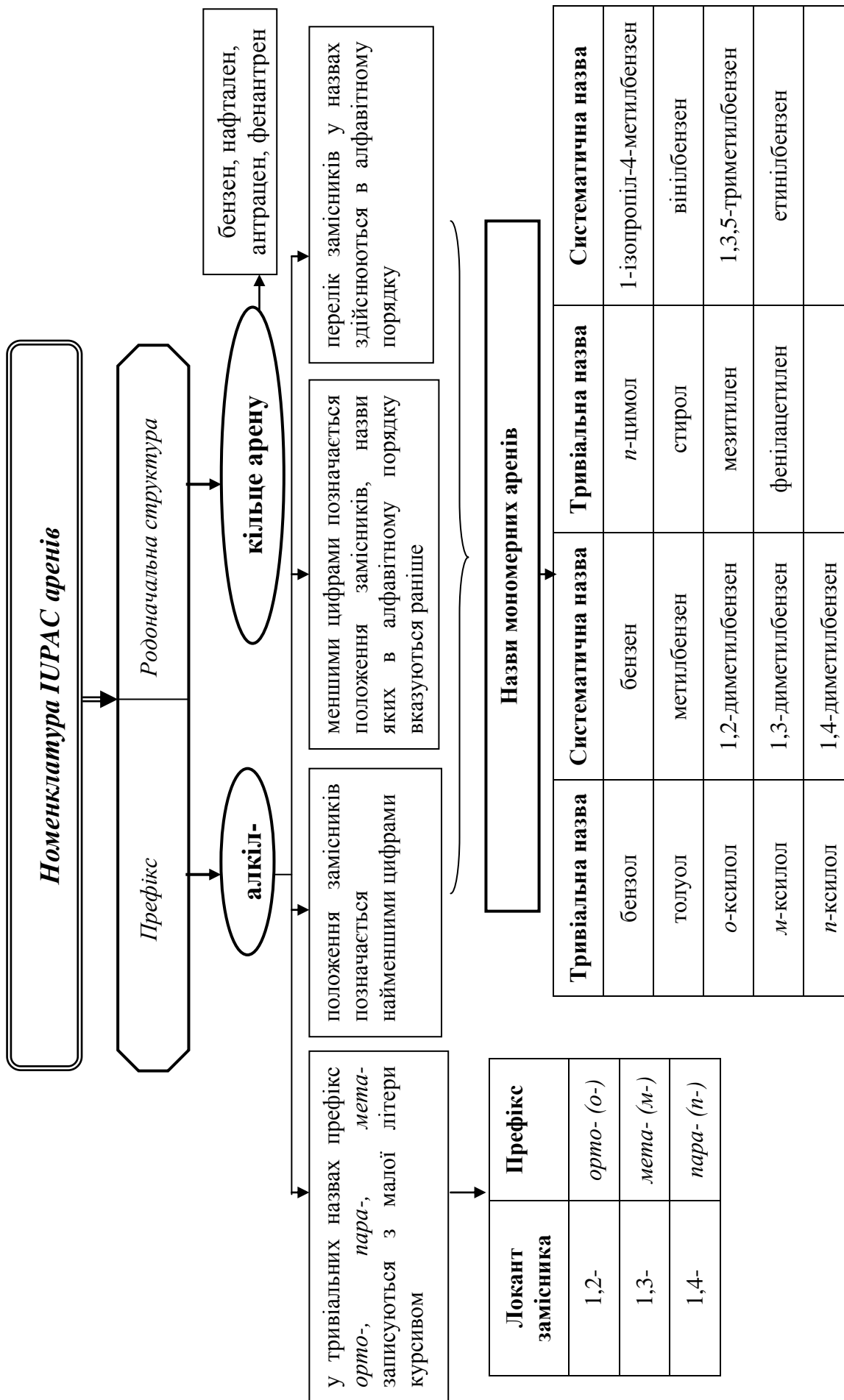


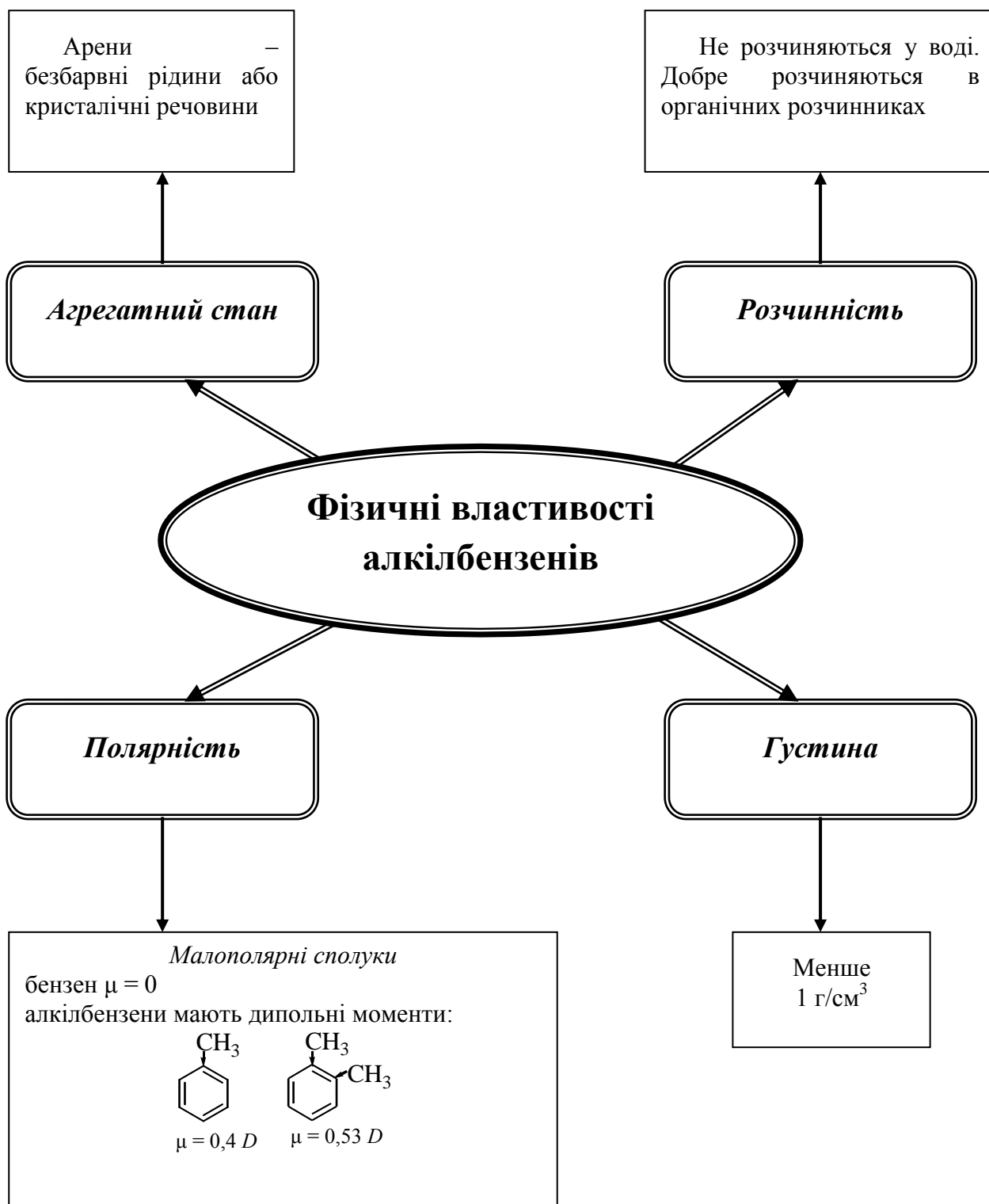
За положенням алкільних груп в бензеновому кільці

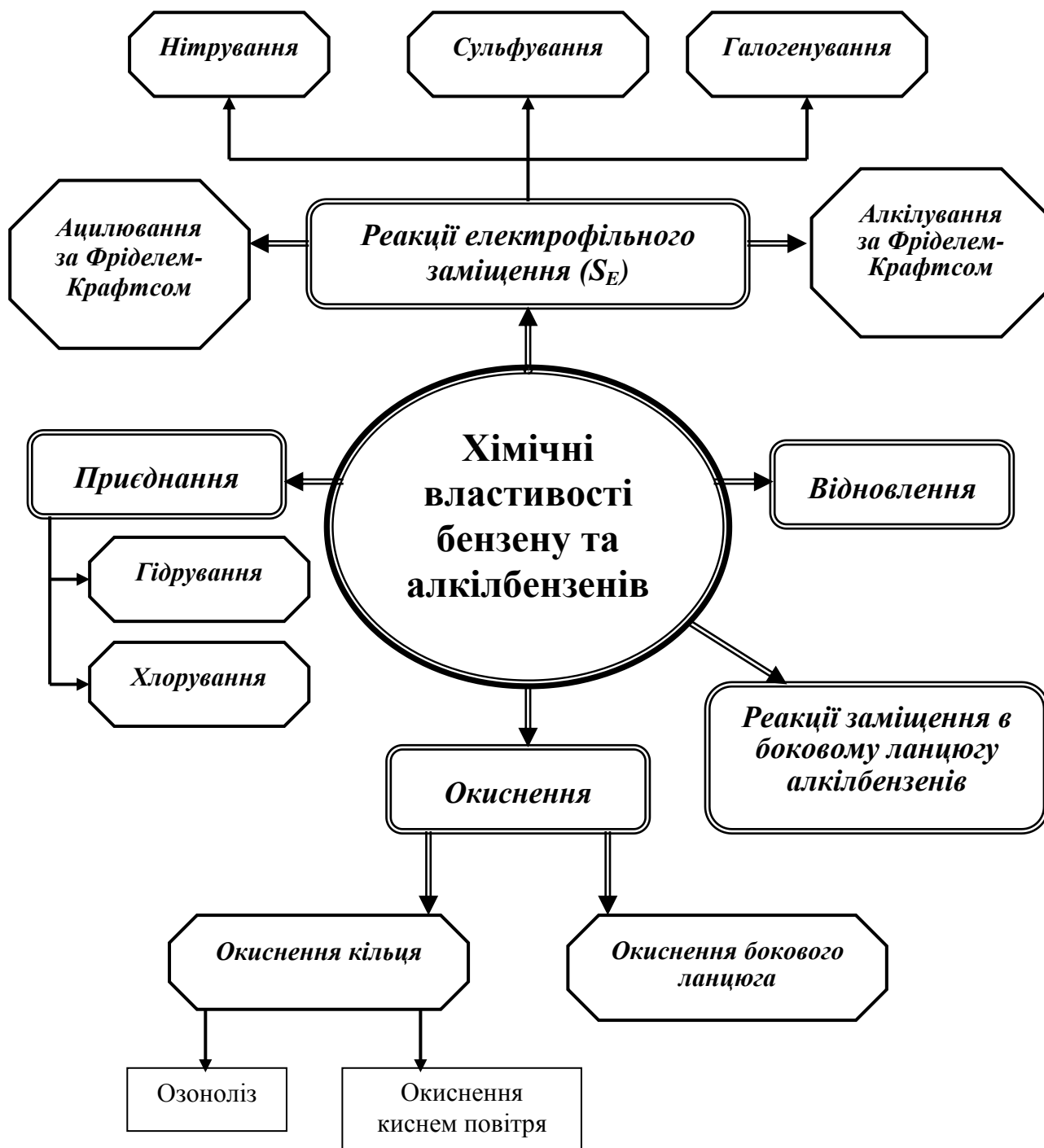
Ізомерія алкілбензенів

За будовою вуглеводневого бокового ланцюга







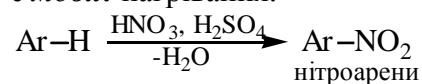


Реакції електрофільного заміщення бензенів та алкілбензенів (S_E)

Нітрування

Реагент: нітрувальна суміш ($\text{HNO}_3(\text{к}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к})$.)

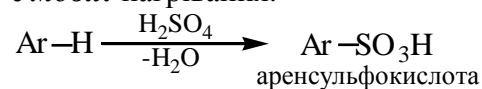
Умови: нагрівання.



Сульфування

Реагент: H_2SO_4 (конц.) або SO_3 .

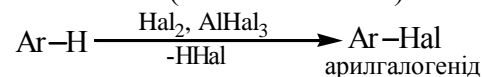
Умови: нагрівання.



Галогенування

Реагент: Cl_2 або Br_2 .

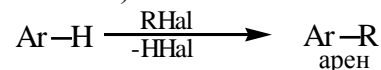
Умови: кат (кислоти Льюїса).



Алкілування

Реагент: RHal , R-CH=CH_2 , $\text{R-CH}_2\text{OH}$.

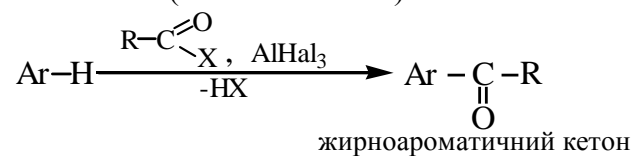
Умови: кат (кислоти Льюїса, мінеральні кислоти).



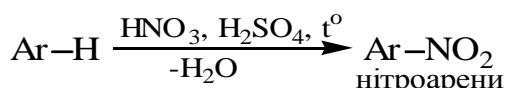
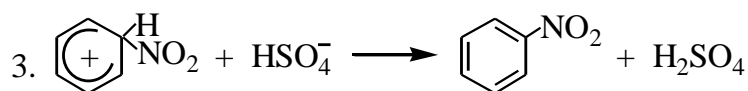
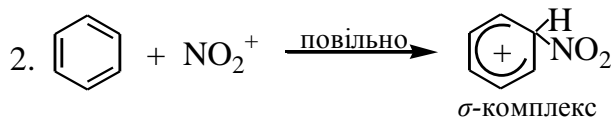
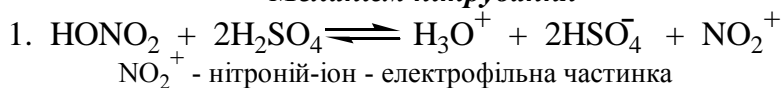
Ацилювання

Реагент: $\text{R-C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{X} \end{matrix}$.

Умови: кат (кислоти Льюїса).



Механізм нітрування

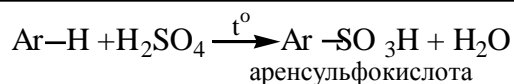


Нітрування аренів відбувається сумішшю концентрованих нітратної та сульфатної кислот (нітрувальна суміш). Гомологи бензену нітруються легше, ніж бензен (в більш м'яких умовах). Феноли, етери фенолів і аміни нітруються ще легше, вже розведеною нітратною кислотою. Нітробензен, бензальдегід, бензойна кислота нітруються в більш жорстких умовах (в порівнянні з бензеном) сумішшю димлячої нітратної та концентрованої сульфатної кислот

Нітрування

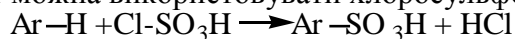
Реакції електрофільного
заміщення бензену та
алкілбензенів (S_E)

Сульфування

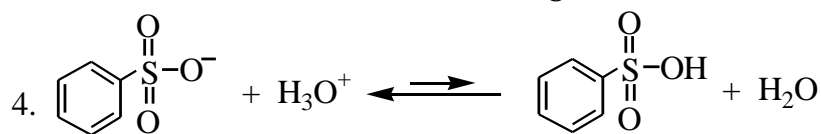
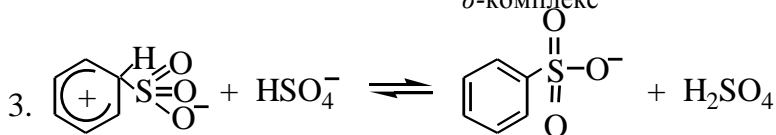
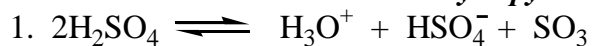


Для сульфування звичайно використовують концентровану сульфатну кислоту чи олеум. Гомологи бензену сульфується легше, ніж бензен.

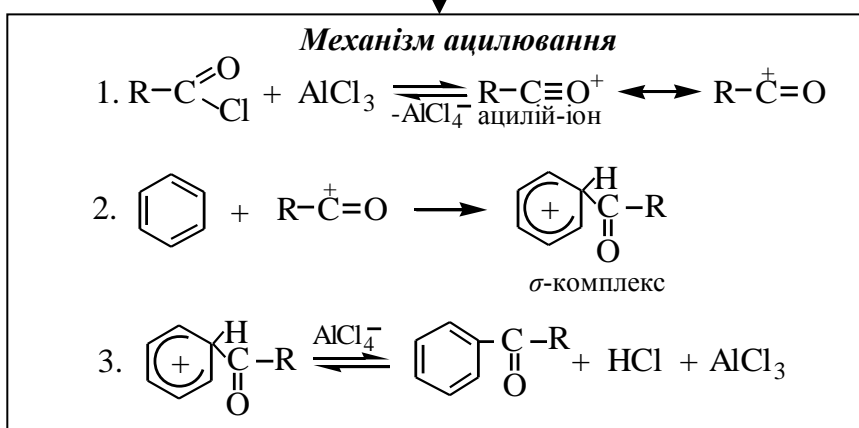
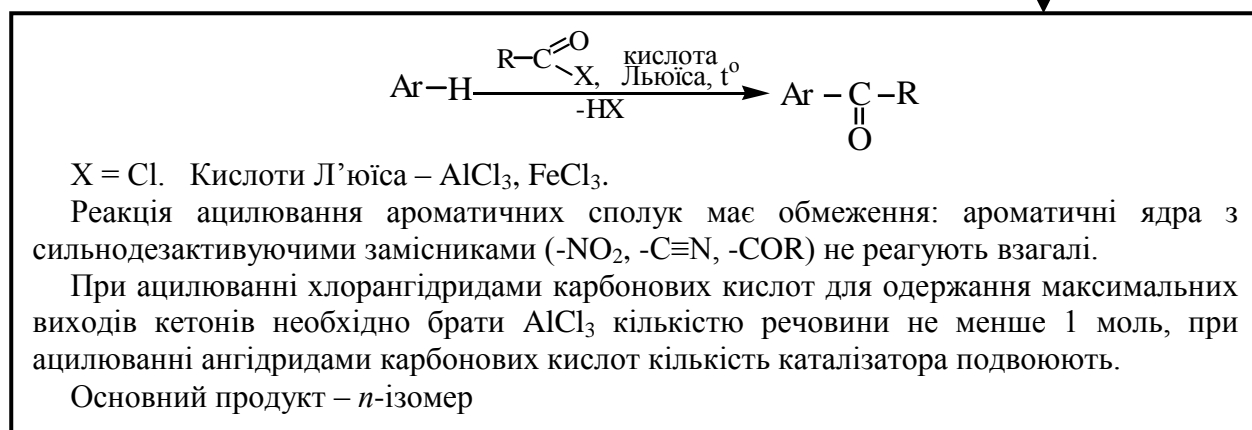
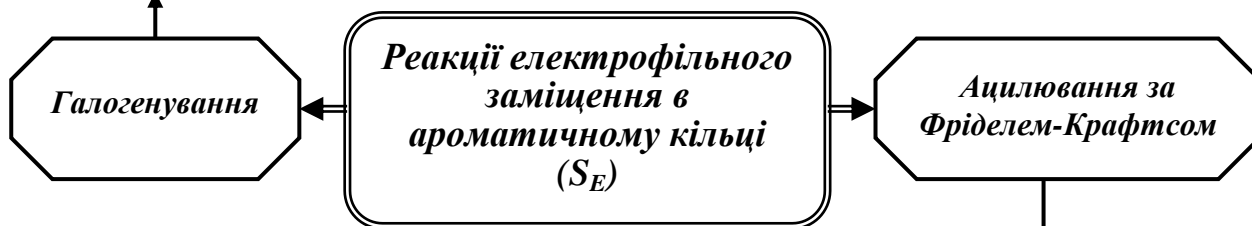
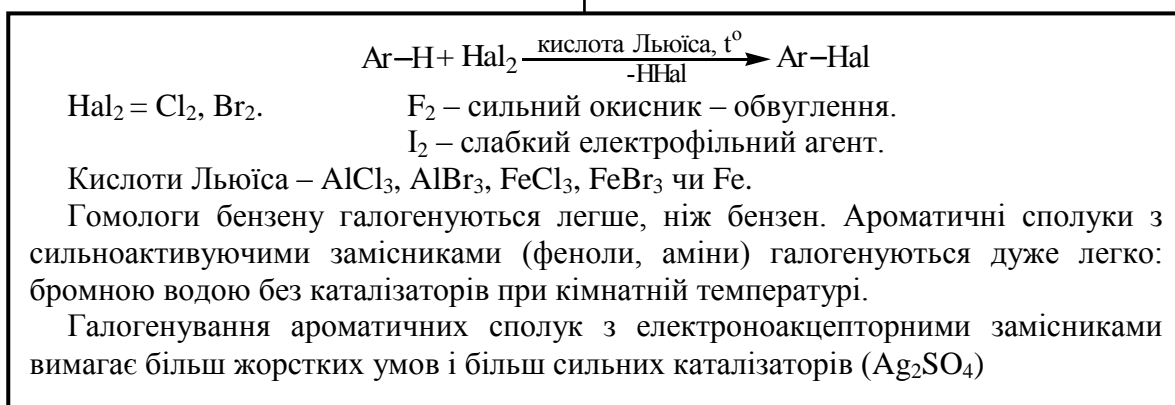
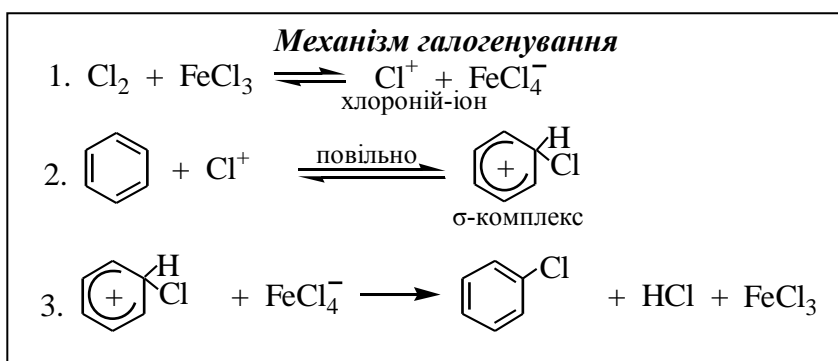
Як сульфууючий агент можна використовувати хлорсульфонову кислоту:



Механізм сульфування

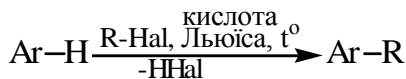


рівновага сильно зміщена вліво



Реакції електрофільного заміщення в ароматичному кільці (S_E)

Алкилування за Фріделем-Крафтсом

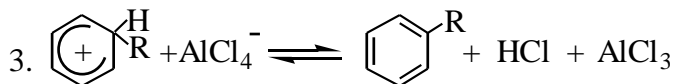
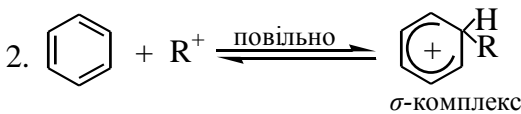
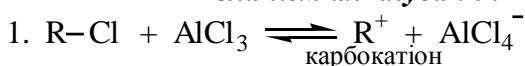


Hal = Cl, Br, I. Реакційна здатність: R-I > R-Br > R-Cl.

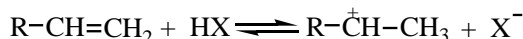
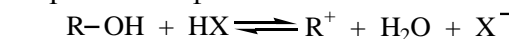
Каталітична дія кислот Льюїса:

$\text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5 > \text{SnCl}_4 > \text{BF}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{ZnCl}_2$

Механізм алкилування



Крім алкілгалогенідів, як алкилувальні агенти використовують спирти та олефіни:

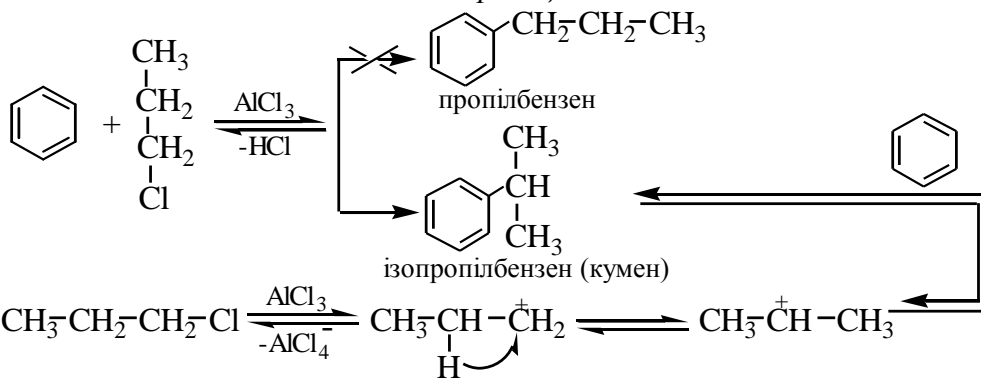


HX: HF > H₂SO₄ > H₃PO₄

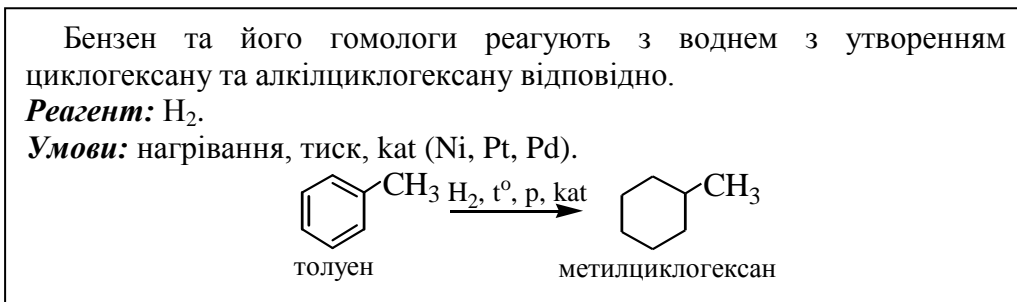
X⁻: F⁻ > HSO₄⁻ > H₂PO₄⁻

Побічні реакції: дезалкилування, переалкилування, поліалкилування, ізомеризація алкилувального агента.

Ізомеризація:



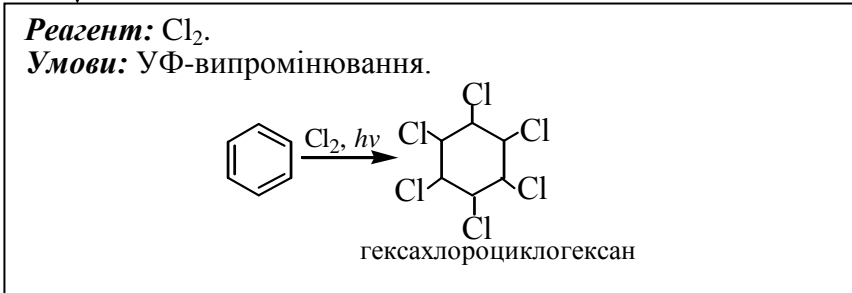
Реакції бензену та алкілбензенів



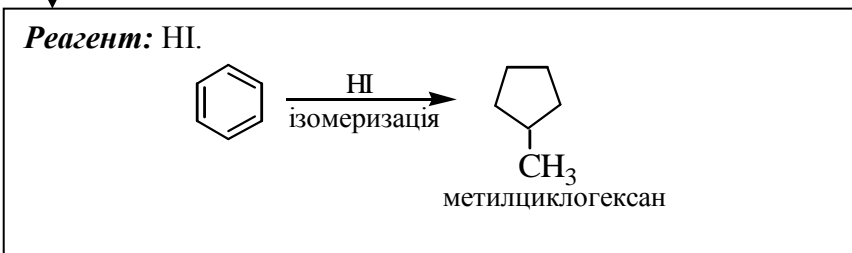
Реакції гідрування

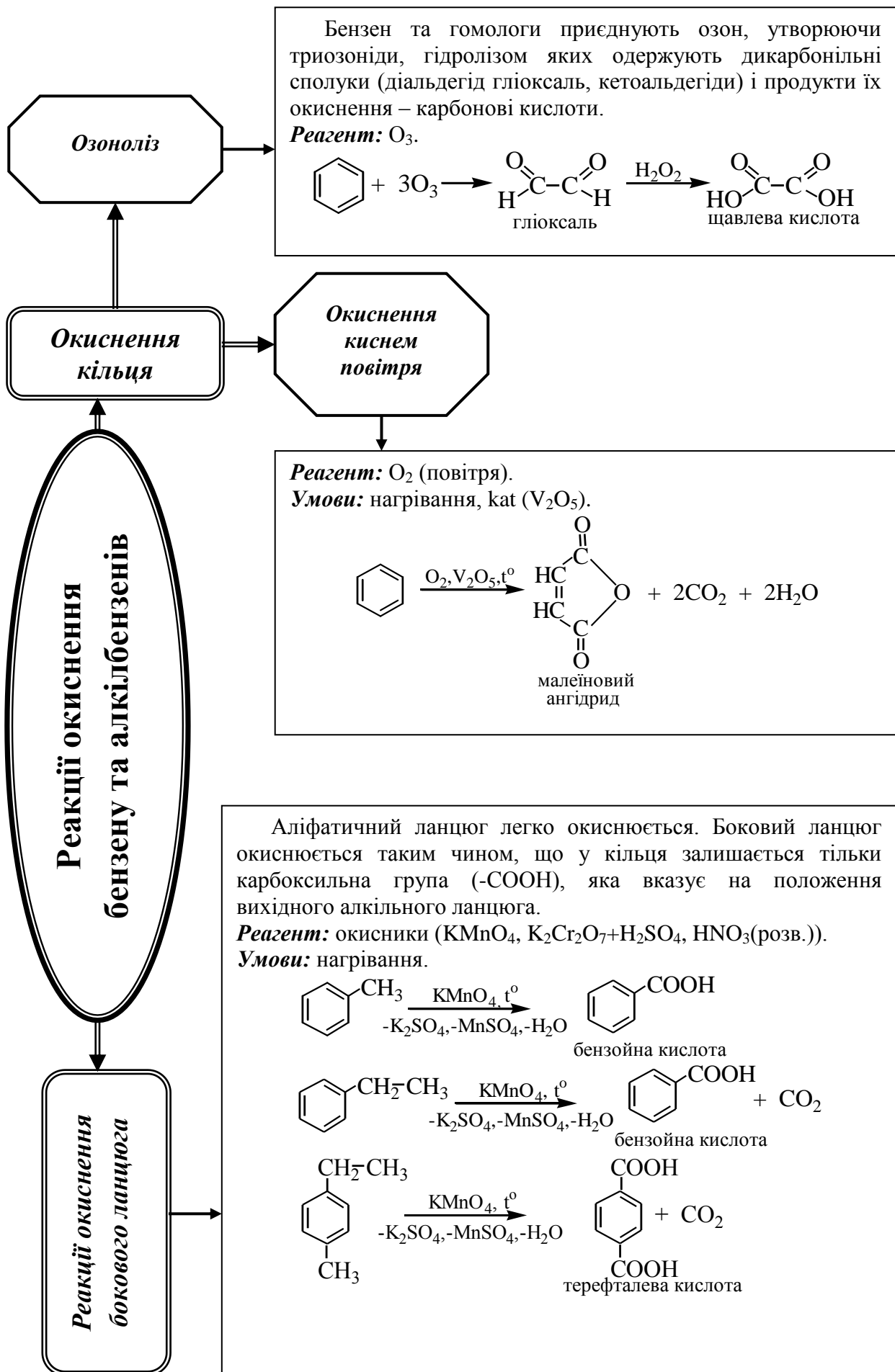
Реакції приєднання

Реакції хлорування



Реакції відновлення

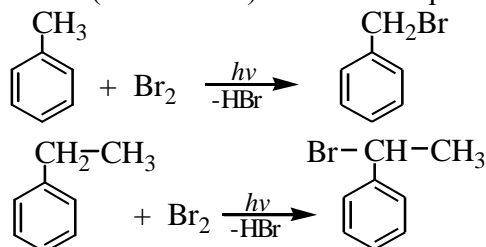




Реакції заміщення в боковому ланцюгу алкілбензенів (галогенування)

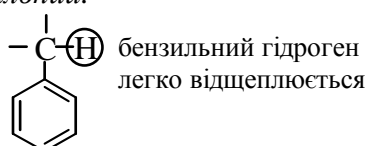
Реагенти: Cl₂, Br₂.

Умови: нагрівання (450-500 °C) або УФ-випромінювання.



Механізм

Механізм реакції радикальний.



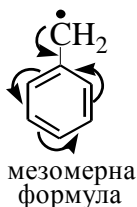
Легкість відщеплення атомів гідрогену:

алільні > третинні > вторинні > первинні > метильні > вінільні.
бензильні

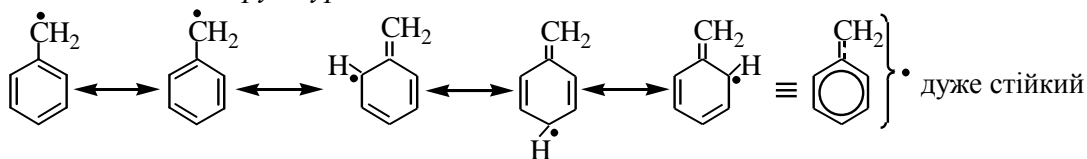
Легкість утворення радикалів:

алільні > третинні > вторинні > первинні > метильні > вінільні.
бензильні

Стійкість бензильних радикалів:

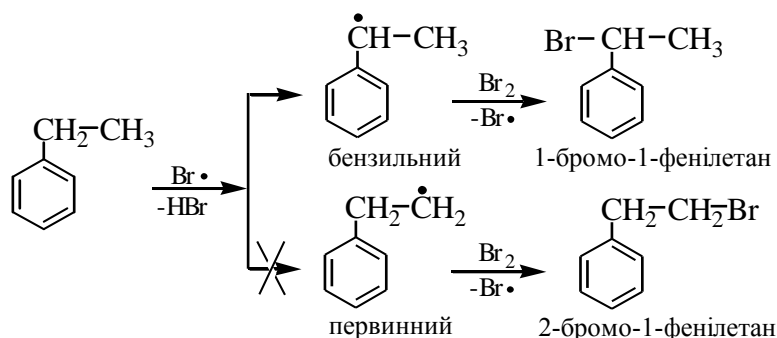
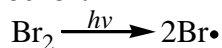


Резонансні структури:

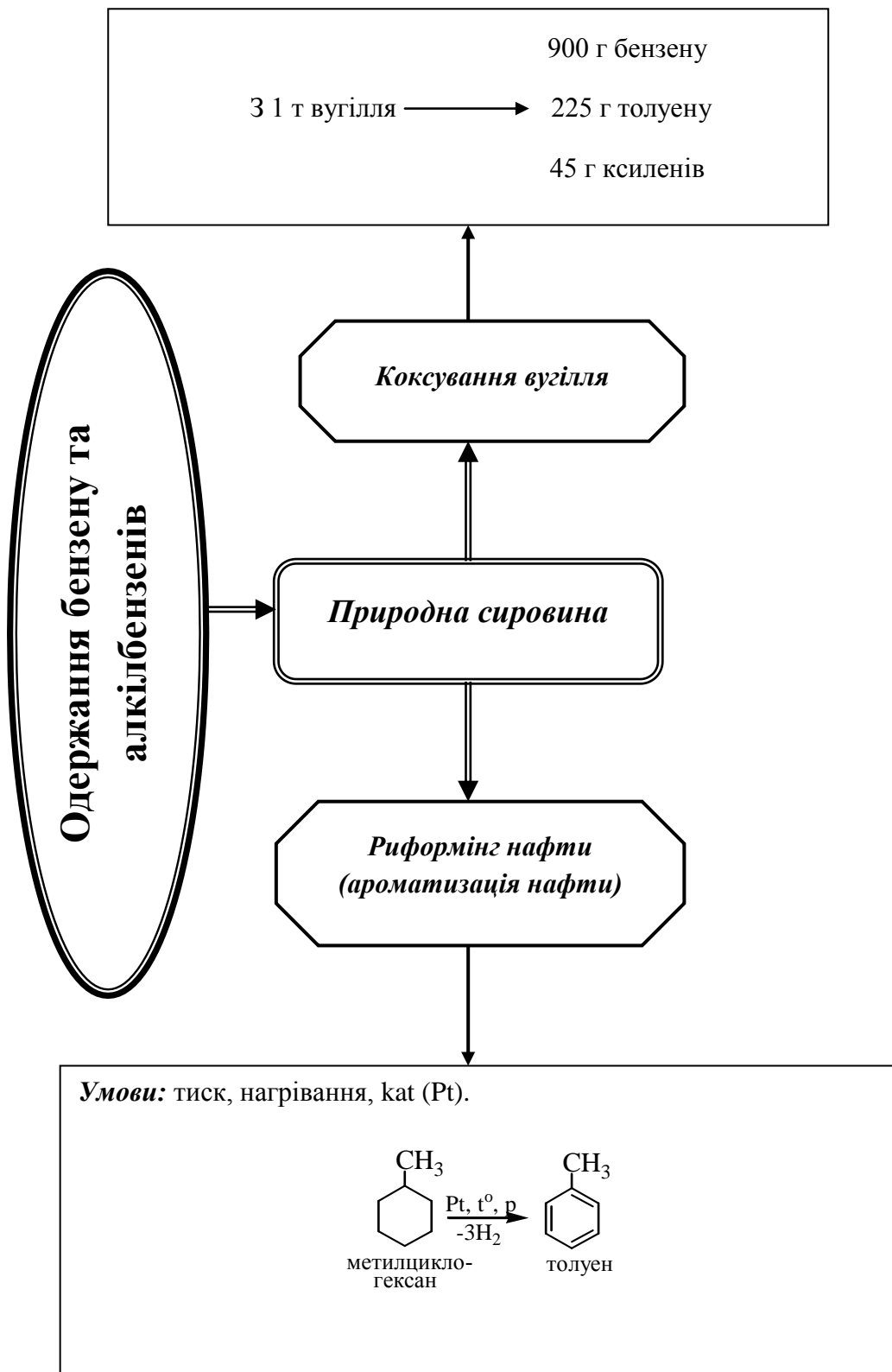


Стійкість вільних радикалів:

алільні > третинні > вторинні > первинні > метильні > вінільні.
бензильні

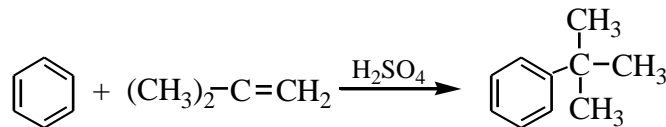
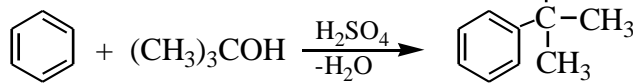
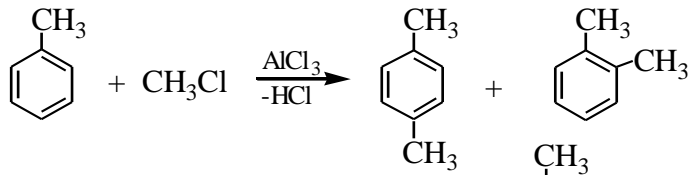
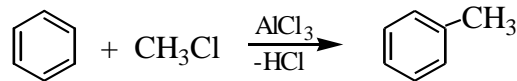




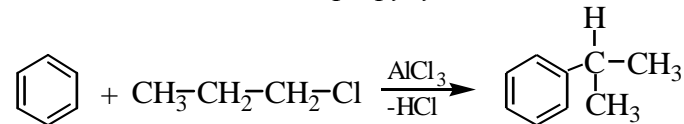


Реагент: R-Hal (R-OH, R-CH=CH₂).

Умови: нагрівання, kat (кислоти Льюїса; мінеральні кислоти).



Можливе перегрупування:



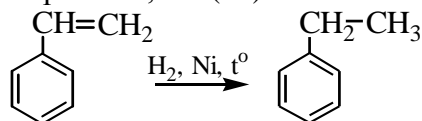
Алкилування за Фріделем-Крафтсом

Синтетичні методи одержання алкілбензенів

Відновлення алкенілбензенів

Реагент: H₂.

Умови: нагрівання, kat (Ni).



Синтетичні методи одержання алкілбензенів

Відновлення жирно-ароматичних кетонів

Відновлення за Клемменсеном

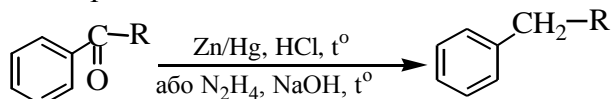
Реагенти: Zn/Hg, HCl.

Умови: нагрівання.

або відновлення за Кіжнером-Вольфом

Реагенти: N₂H₄, NaOH.

Умови: нагрівання.

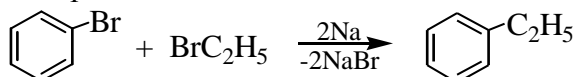


Жирно-ароматичні кетони одержують ацилюванням аренів за Фріделем-Крафтсом

Реакція
Вюрца-Фіттіга

Реагенти: галогенобензени, галогеноалкани, Na.

Умови: нагрівання.

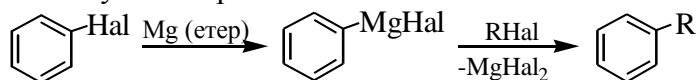


Реакція частково відбувається у потрібному напрямку. Побічні продукти: діарили і продукти взаємодії двох жирних радикалів – алкени, алкани)

Реакція
Вюрца-Гріньяра

Реагенти: галогенобензени, галогеноалкани, Mg.

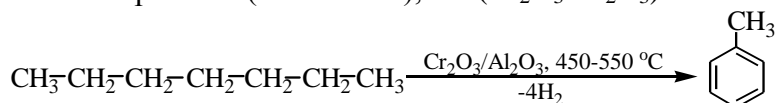
Умови: сухий етер.

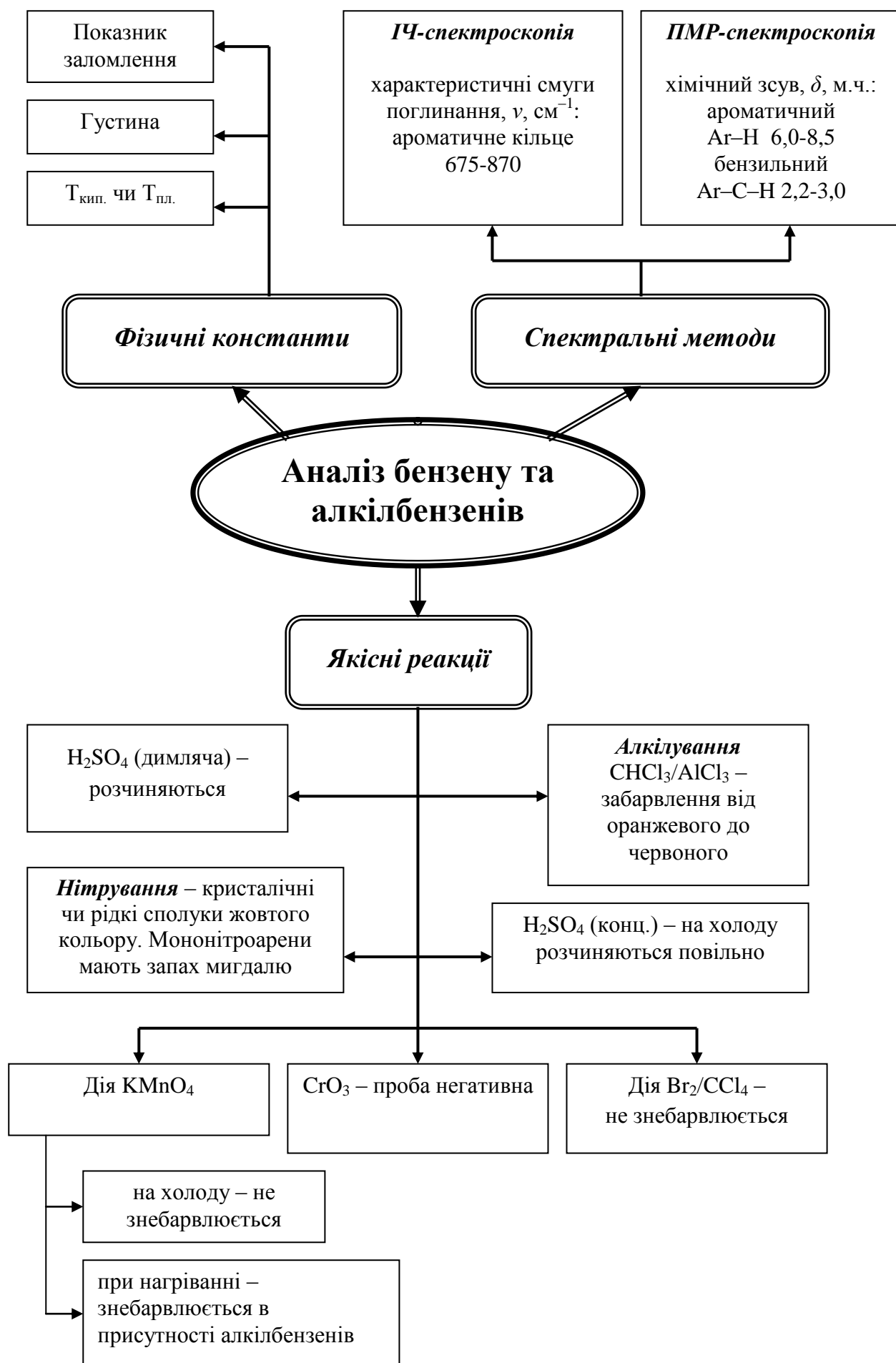


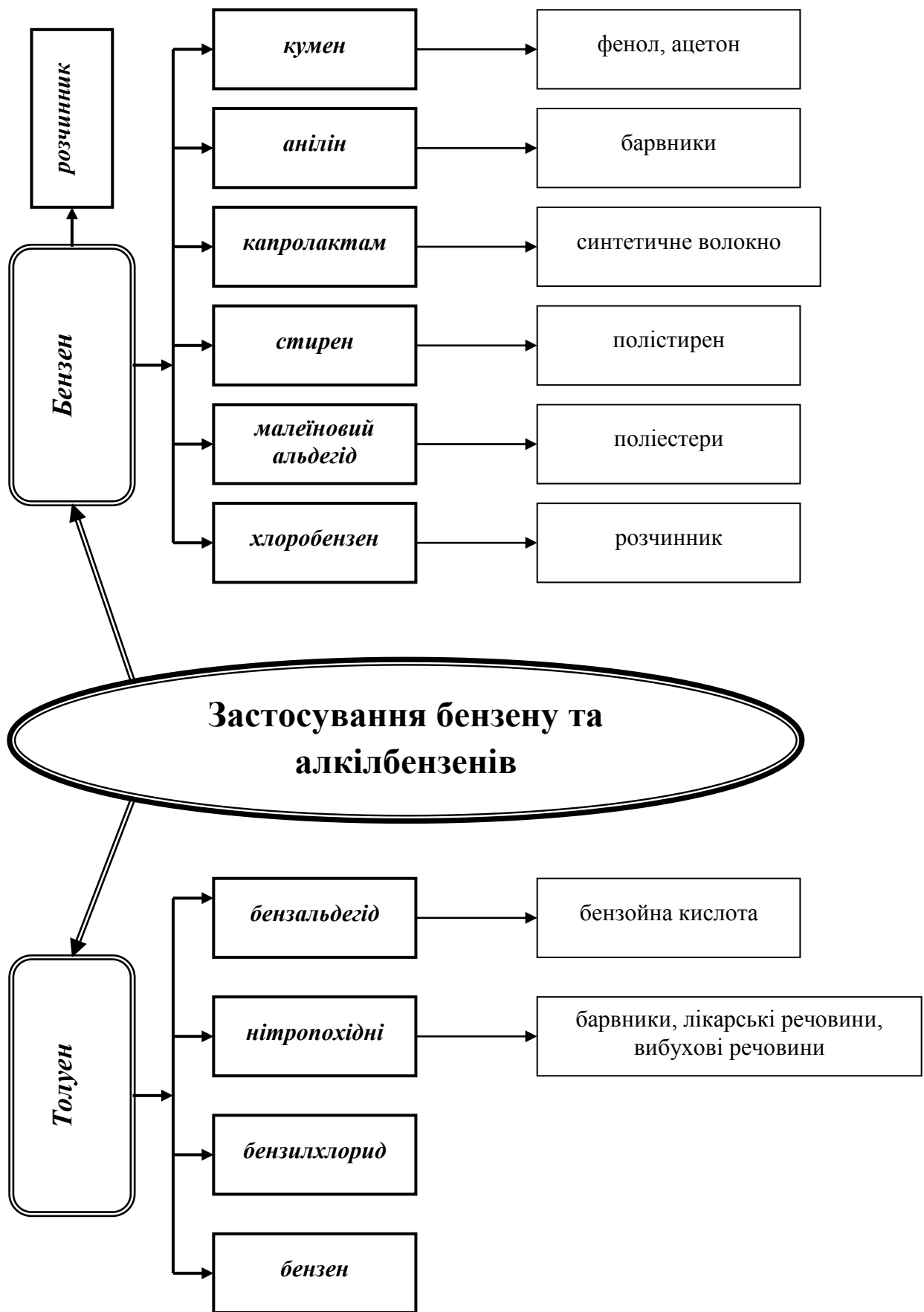
Hal = Cl, Br, I

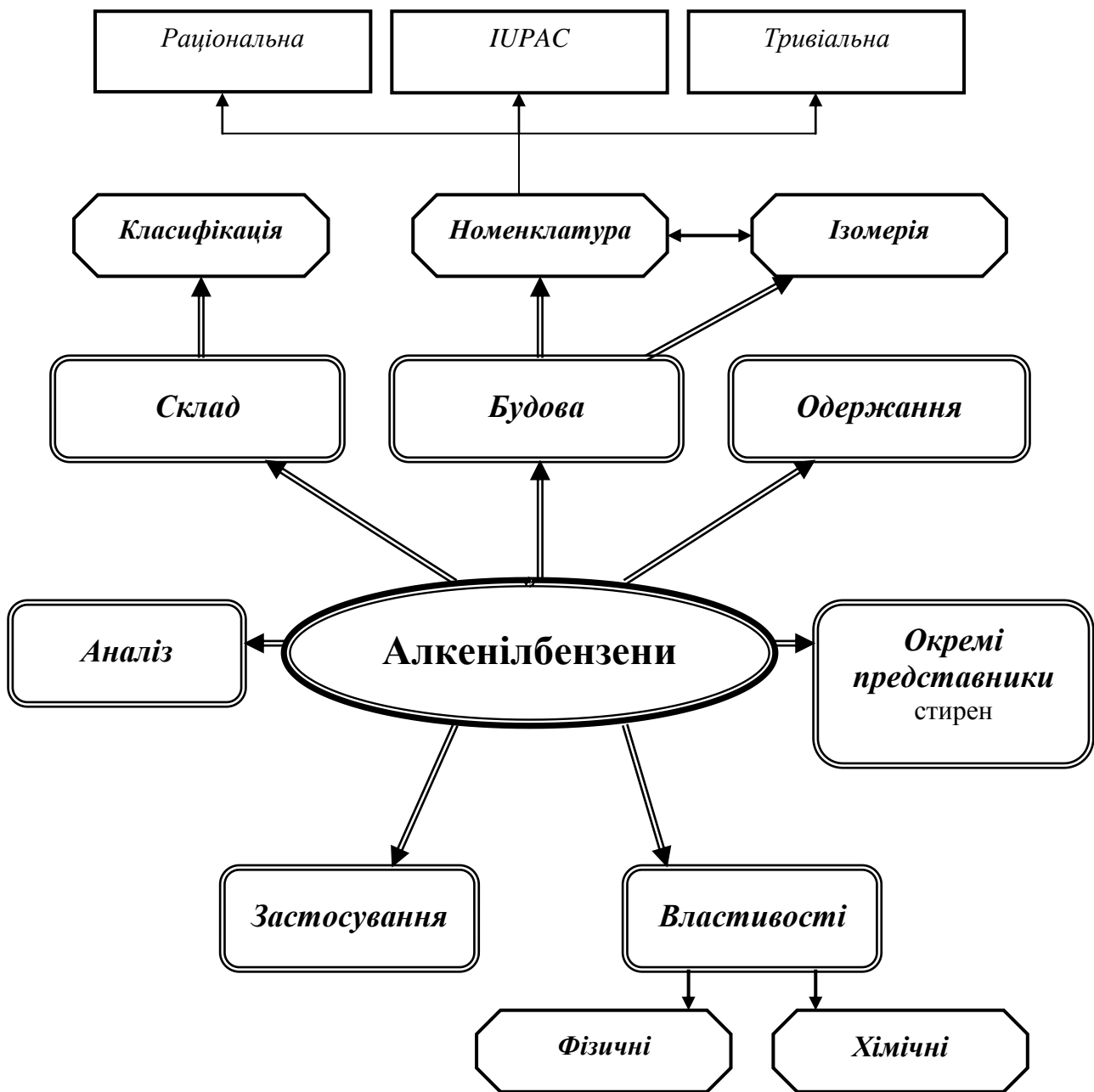
**Циклізація та
дегідрування алканів**

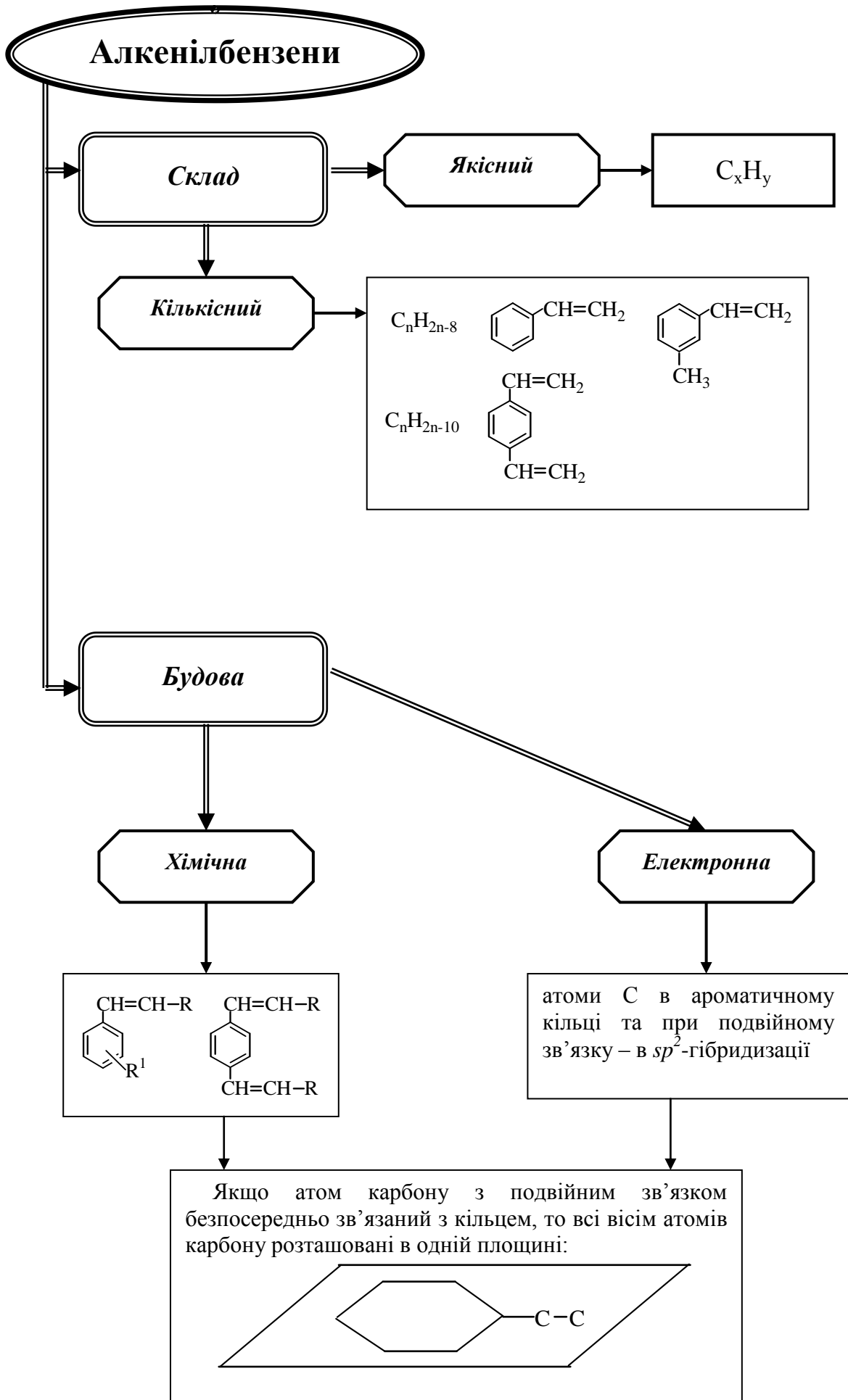
Умови: нагрівання (450-550 °C), kat (Cr₂O₃/Al₂O₃).



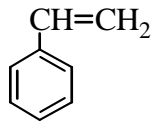




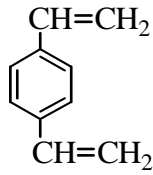




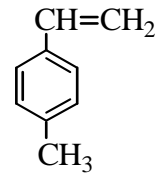
Побудова назв алкенілбензенів відбувається аналогічно до назв алкілбензенів:



вінілбензен
етинілбензен
(тривіальна назва – стирен)



дивінілбензен



n-метилстирен
(4-метилстирен)

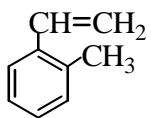
Номенклатура

Алкенілбензени

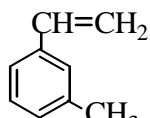
Ізомерія

За положенням алкенільних та алкільних груп в бензеновому кільці

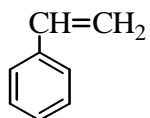
За будовою карбонового бокового ланцюга



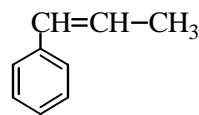
o-метилстирен



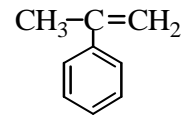
m-метилстирен



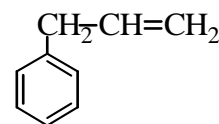
n-метилстирен



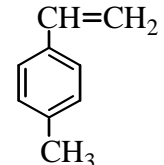
1-фенілпроп-1-ен



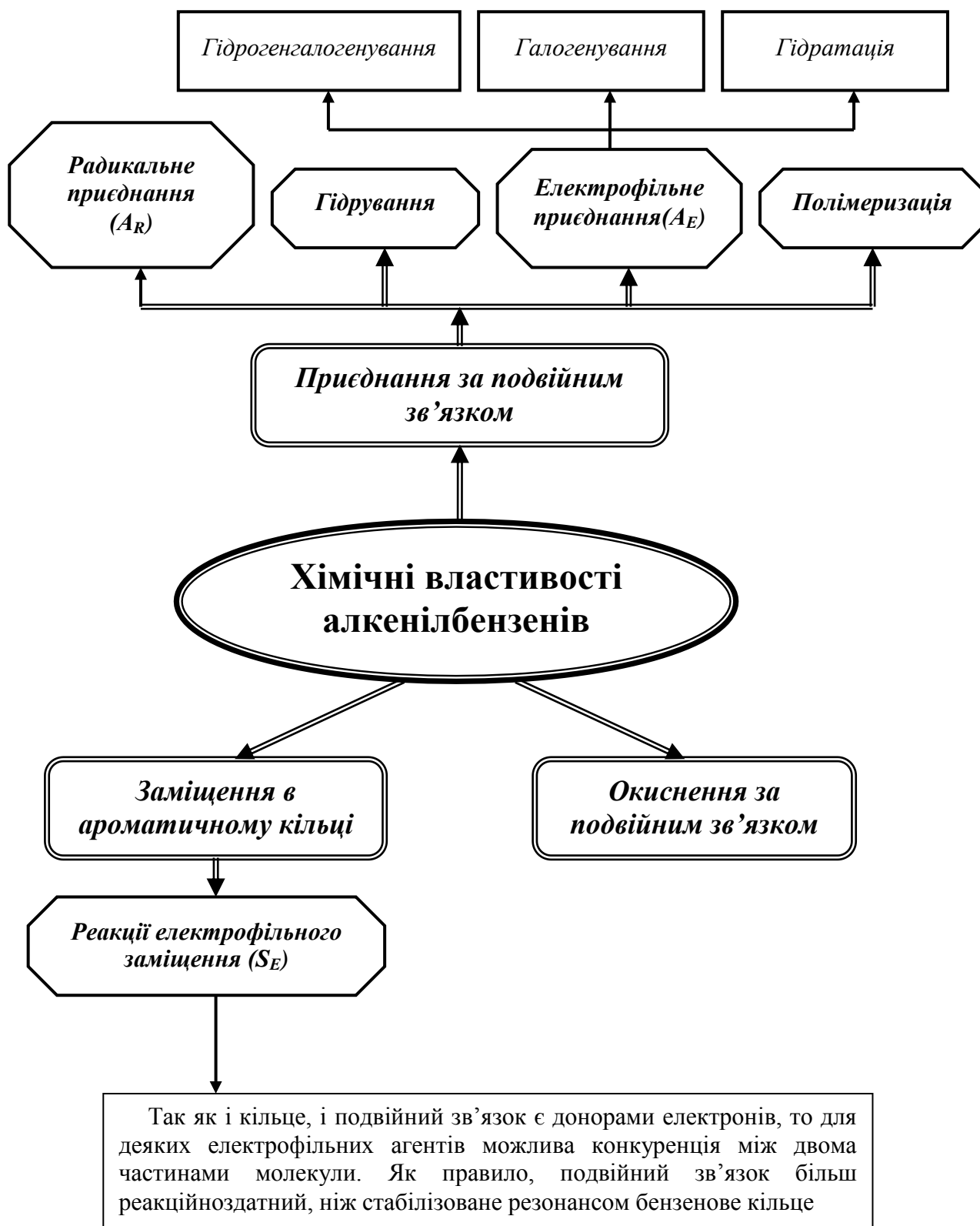
2-фенілпроп-1-ен

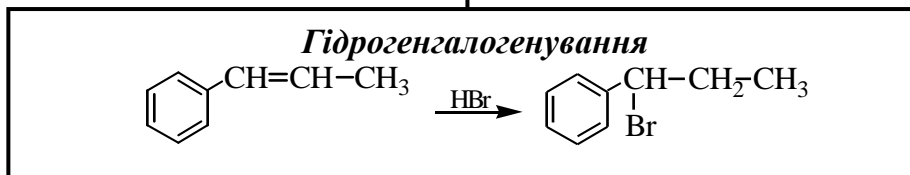
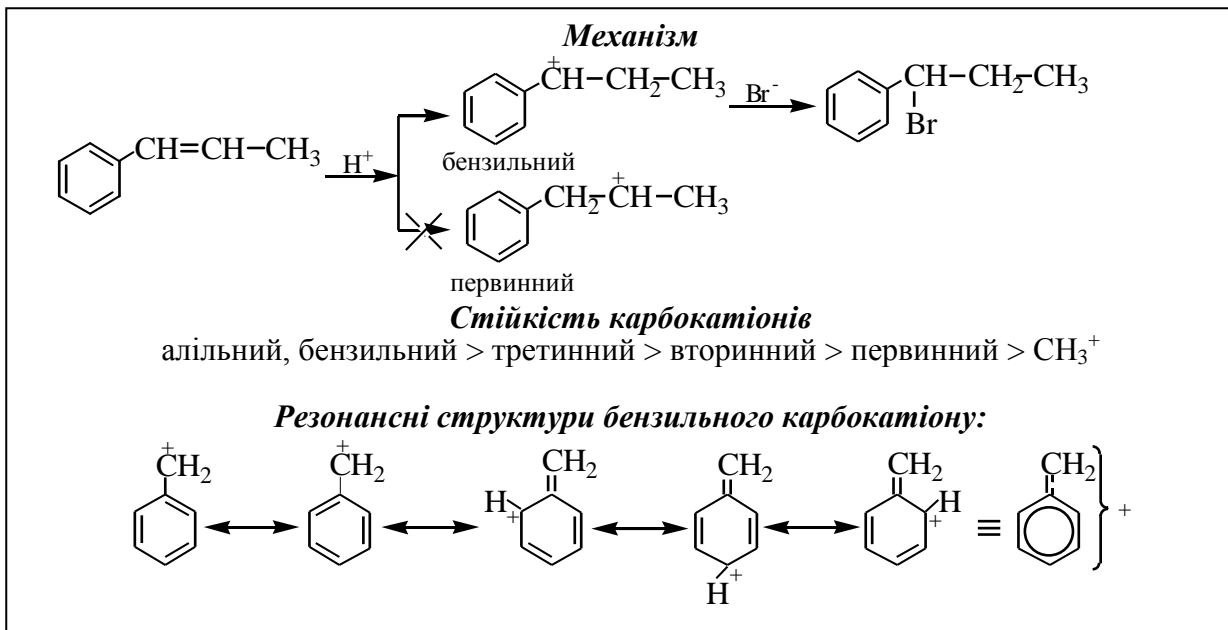


3-фенілпроп-1-ен



n-метилстирен





Електрофільне приєднання (A_E)

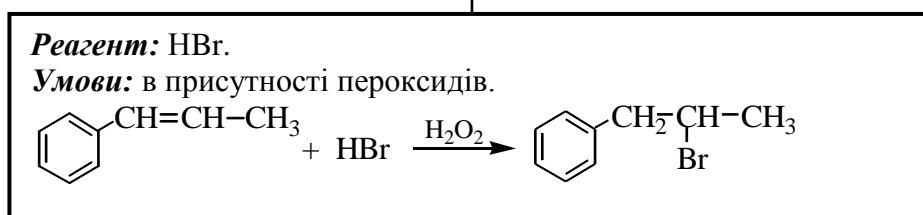
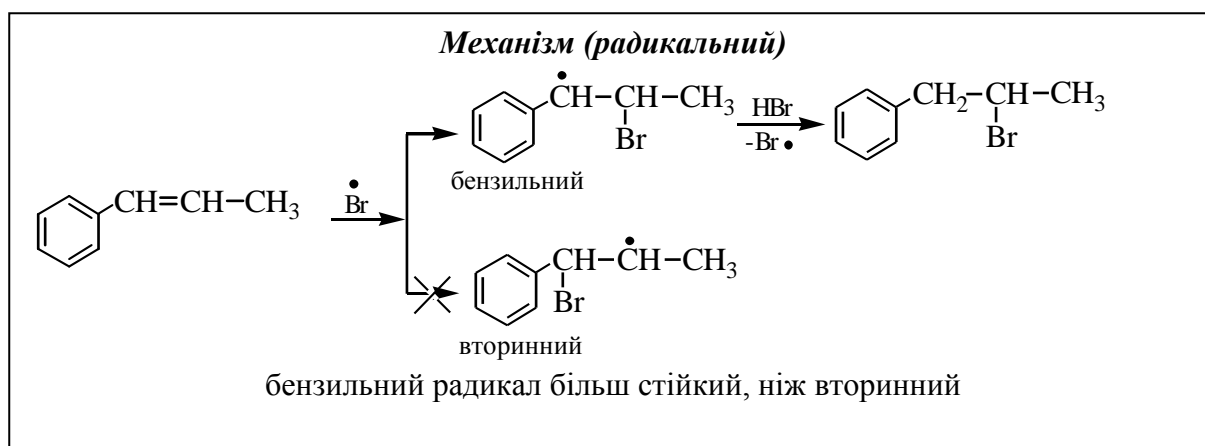
Приєднання за подвійним зв'язком алкенілбензенів

Гідрування

Подвійний зв'язок гідрується в більш м'яких умовах, ніж ароматичне кільце.
Реагент: H₂.

Умови	C=C	ароматичне кільце
каталізатор	Ni	Ni
температура, °C	20	125
тиск, кПа	202,6-303,9	11,143·10 ³
час, хв.	75	100

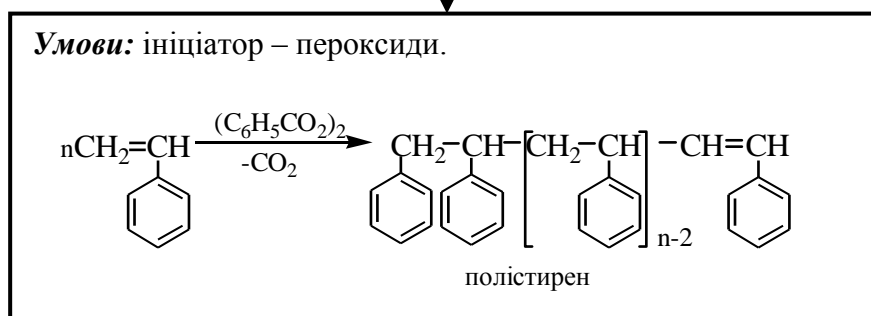
c1ccc(cc1)C=C (стирен) $\xrightarrow[202,6-303,9 \text{ кПа}]{\text{H}_2, \text{Ni}, 20^\circ\text{C}}$ c1ccc(cc1)CC (етилбензен) $\xrightarrow[11,143 \cdot 10^3 \text{ кПа}]{\text{H}_2, \text{Ni}, 125^\circ\text{C}}$ C1CCC(CC1)CC (етилциклогексан)



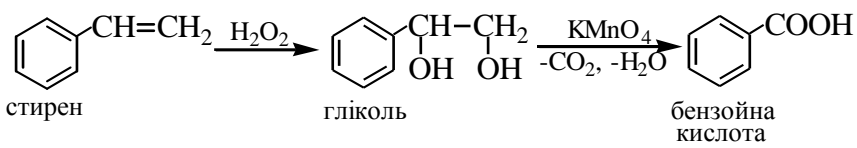
**Радикальне
приєднання (A_R)**

**Приєднання за подвійним
зв'язком алкенілбензенів**

Полімеризація



При окисненні подвійного зв'язку в м'яких умовах утворюються гліколі, при окисненні в більш жорстких умовах відбувається розрив подвійного зв'язку і, як правило, утворюються кислоти:



Окиснення за подвійним зв'язком

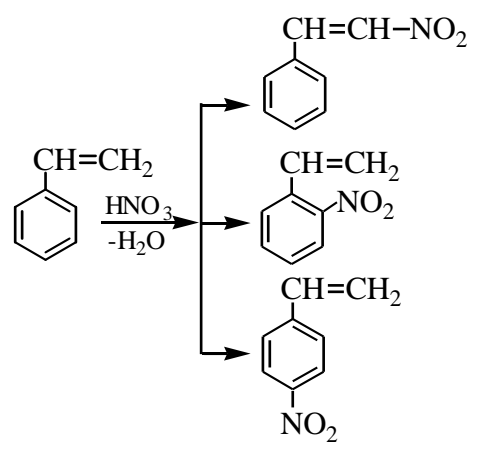
Хімічні властивості алкенілбензенів

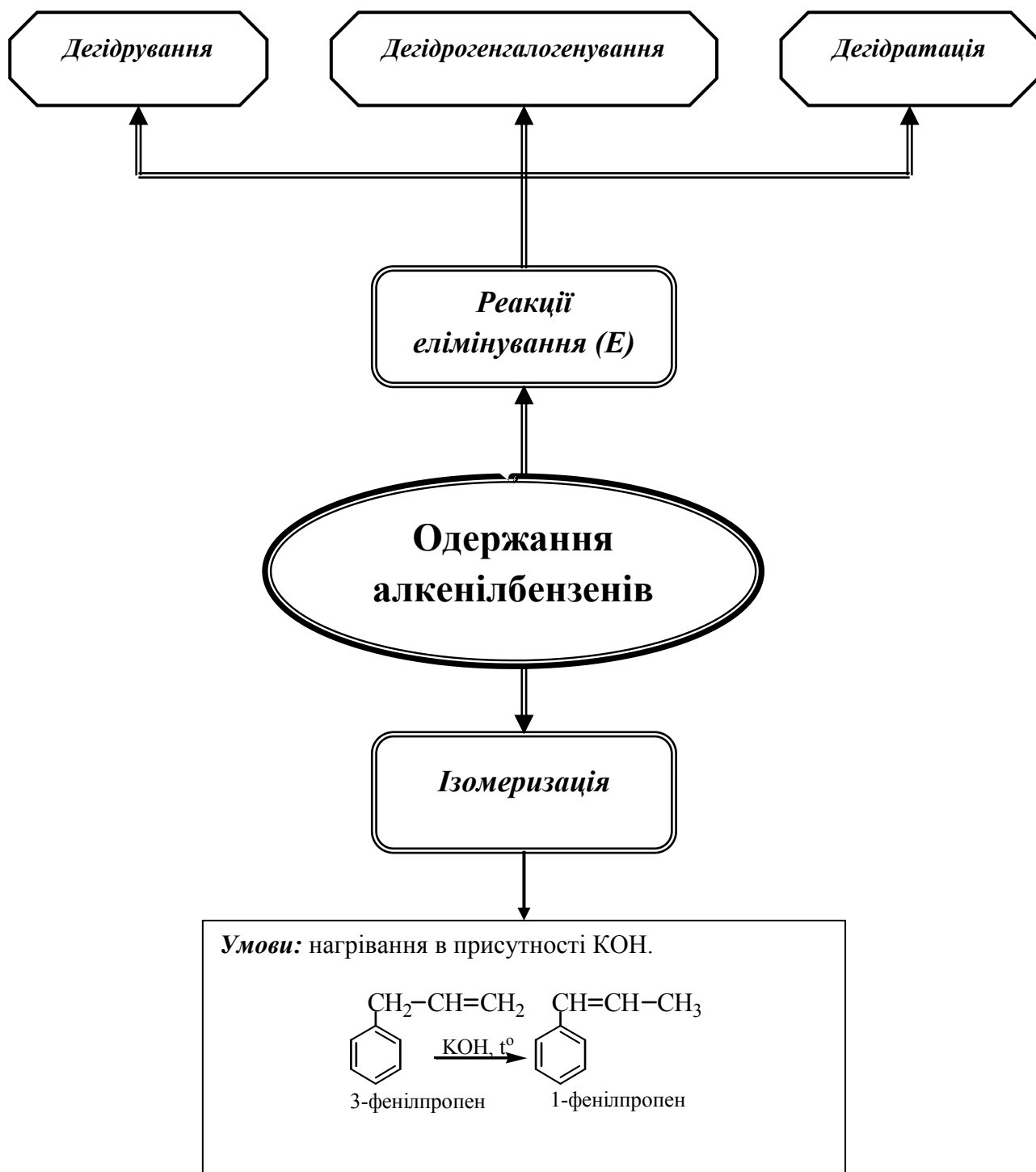
Заміщення в ароматичному кільці

Реакції електрофільного заміщення (S_E)

Подвійний зв'язок безпосередньо зв'язаний з ароматичним ядром, володіє електронодонорним ефектом: направляє другий замісник в *o*- і *p*-положення.

При нітруванні стирену, крім ω -нітростирену, утворюється *o*- і *p*-нітростирени:





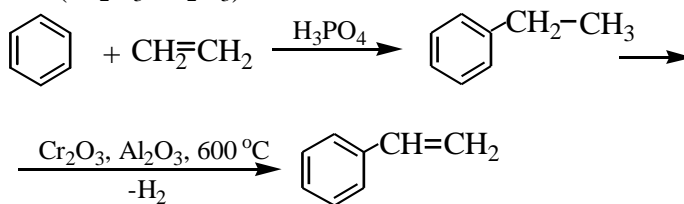
Одержання алкенілбензенів

Реакції елімінування (E)

Ці методи полягають у відщепленні атомів чи групи атомів від двох сусідніх атомів карбону. Наявність ароматичного кільця в молекулі впливає на орієнтацію елімінування і на легкість, з якою вона відбувається

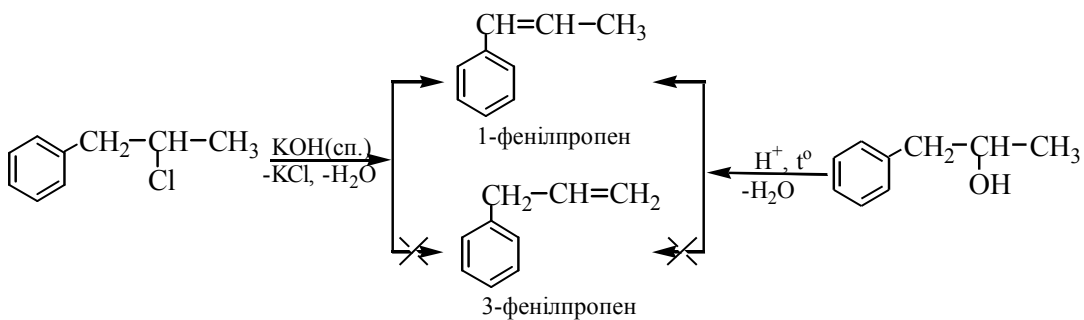
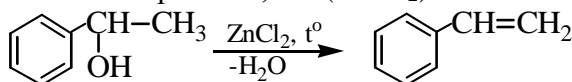
Дегідрування (промисловий метод)

1. Алкілування. **Умови:** kat (H_3PO_4).
2. Дегідрування. **Умови:** нагрівання ($600\text{ }^\circ\text{C}$), kat ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).



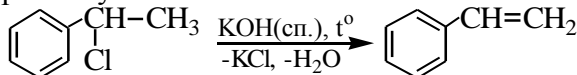
Дегідратація

Умови: нагрівання, kat (ZnCl_2).



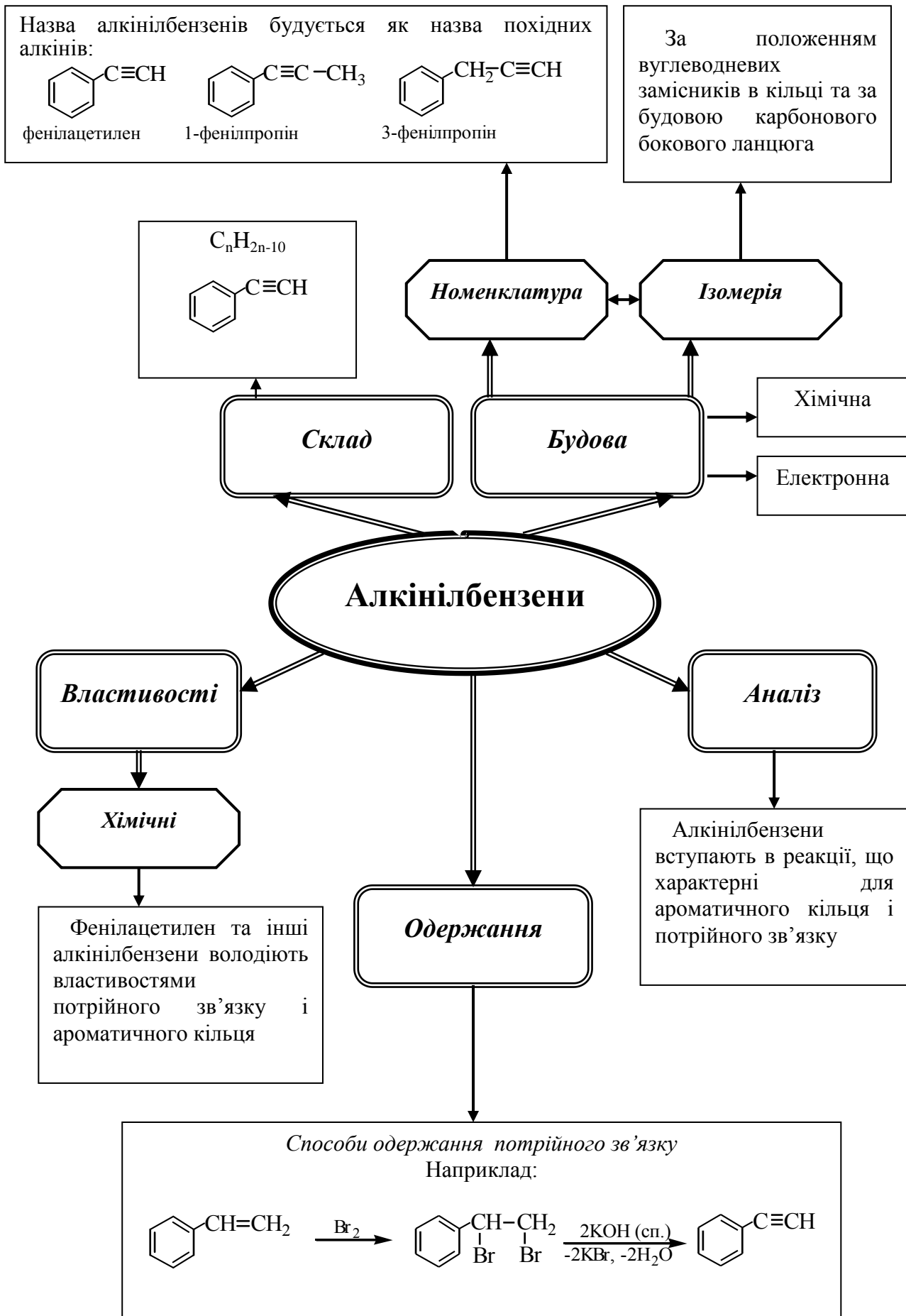
Дегідрогенгалогенування

Умови: нагрівання в присутності спиртового розчину KOH.



Аналіз алкенілбензенів

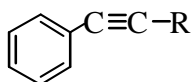
Алкенілбензени вступають в реакції, що характерні для ароматичного кільця і подвійного зв'язку



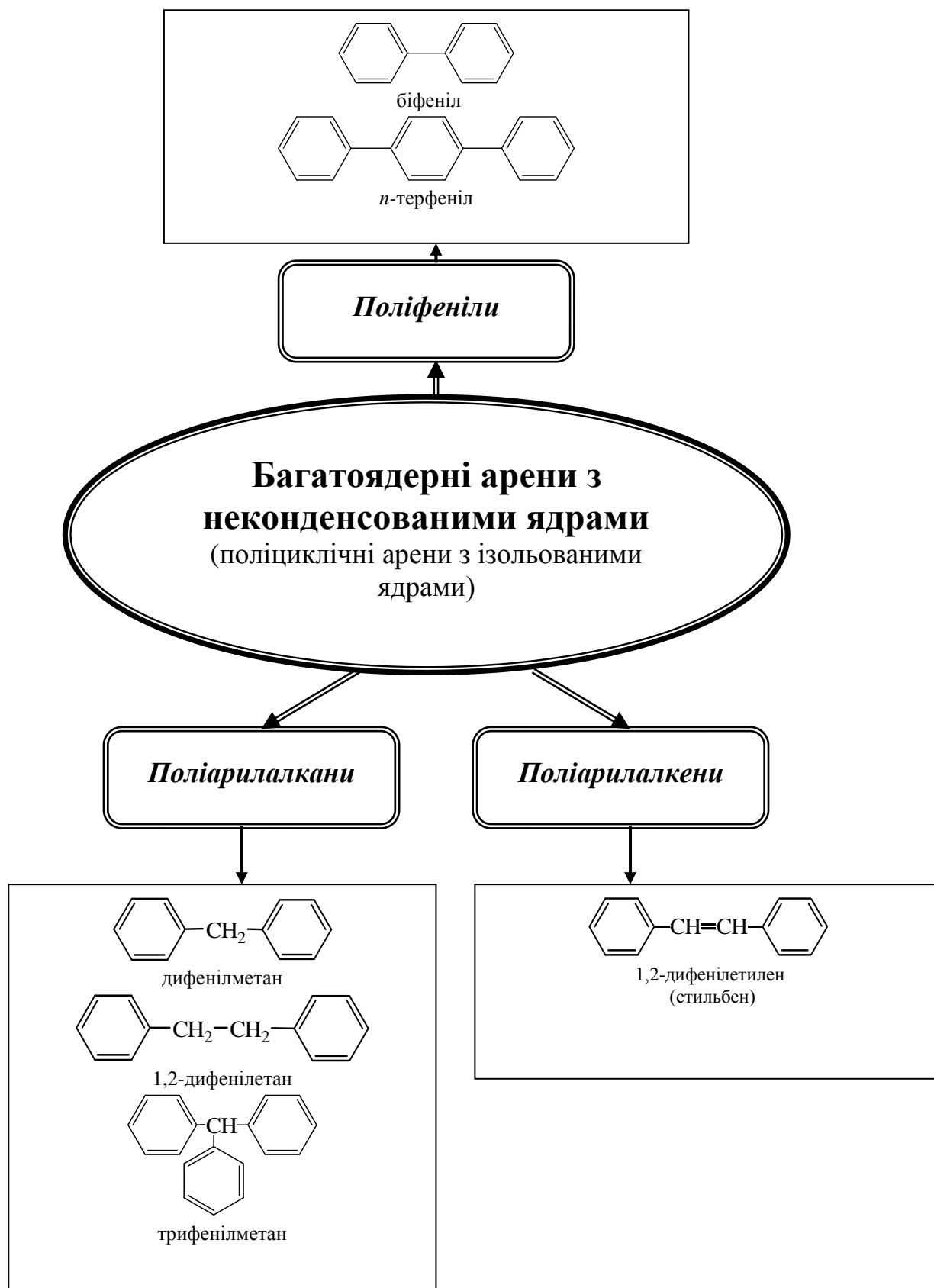
Будова алкінілбензенів

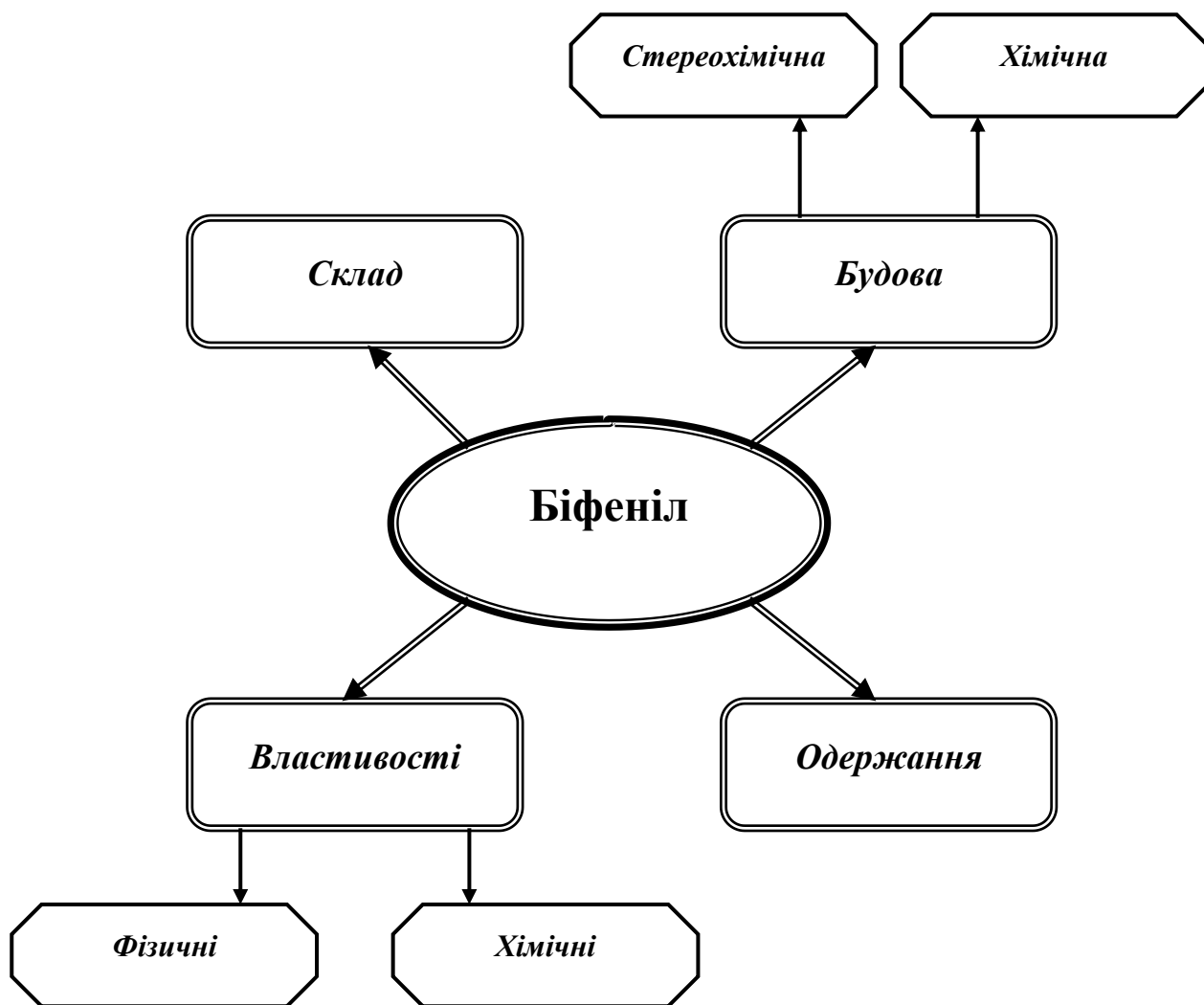
Хімічна

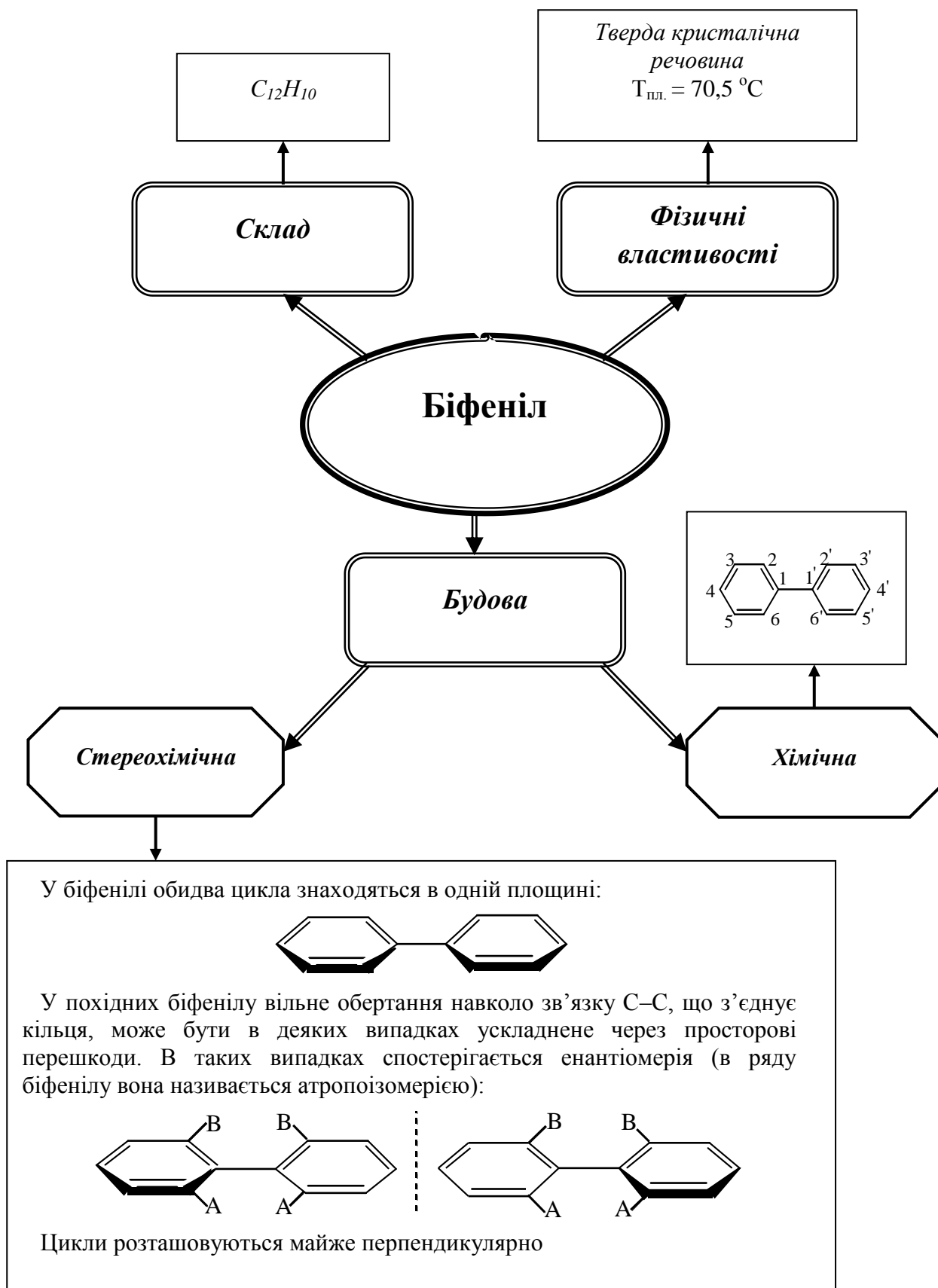
Електронна



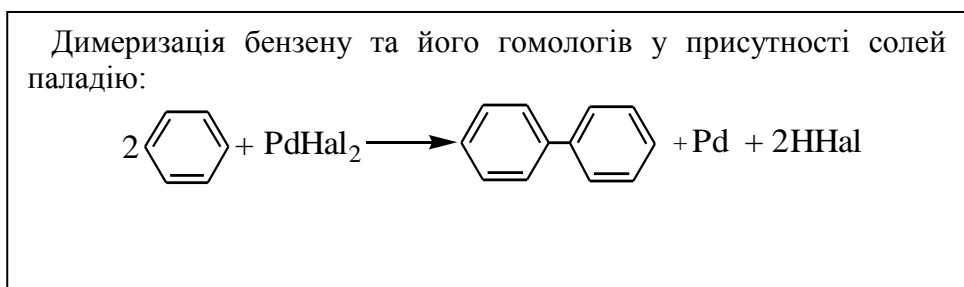
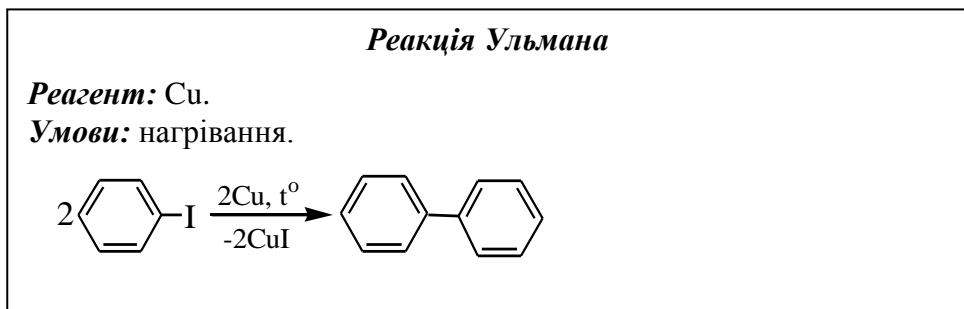
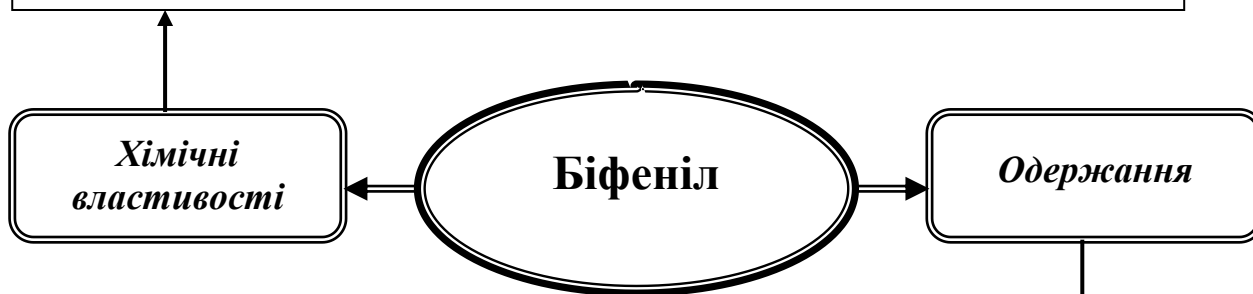
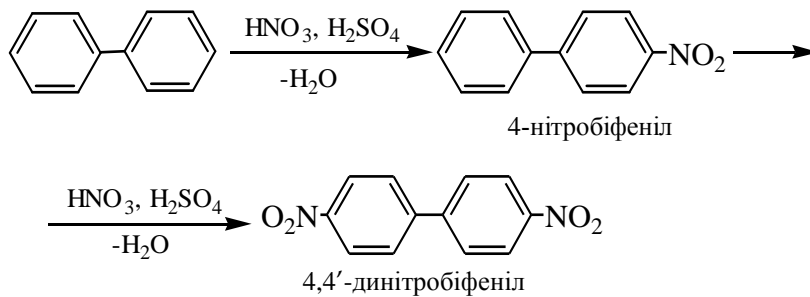
Атоми карбону в бензеновому кільці у стані sp^2 -, в потрійному зв'язку – sp -гібридизації

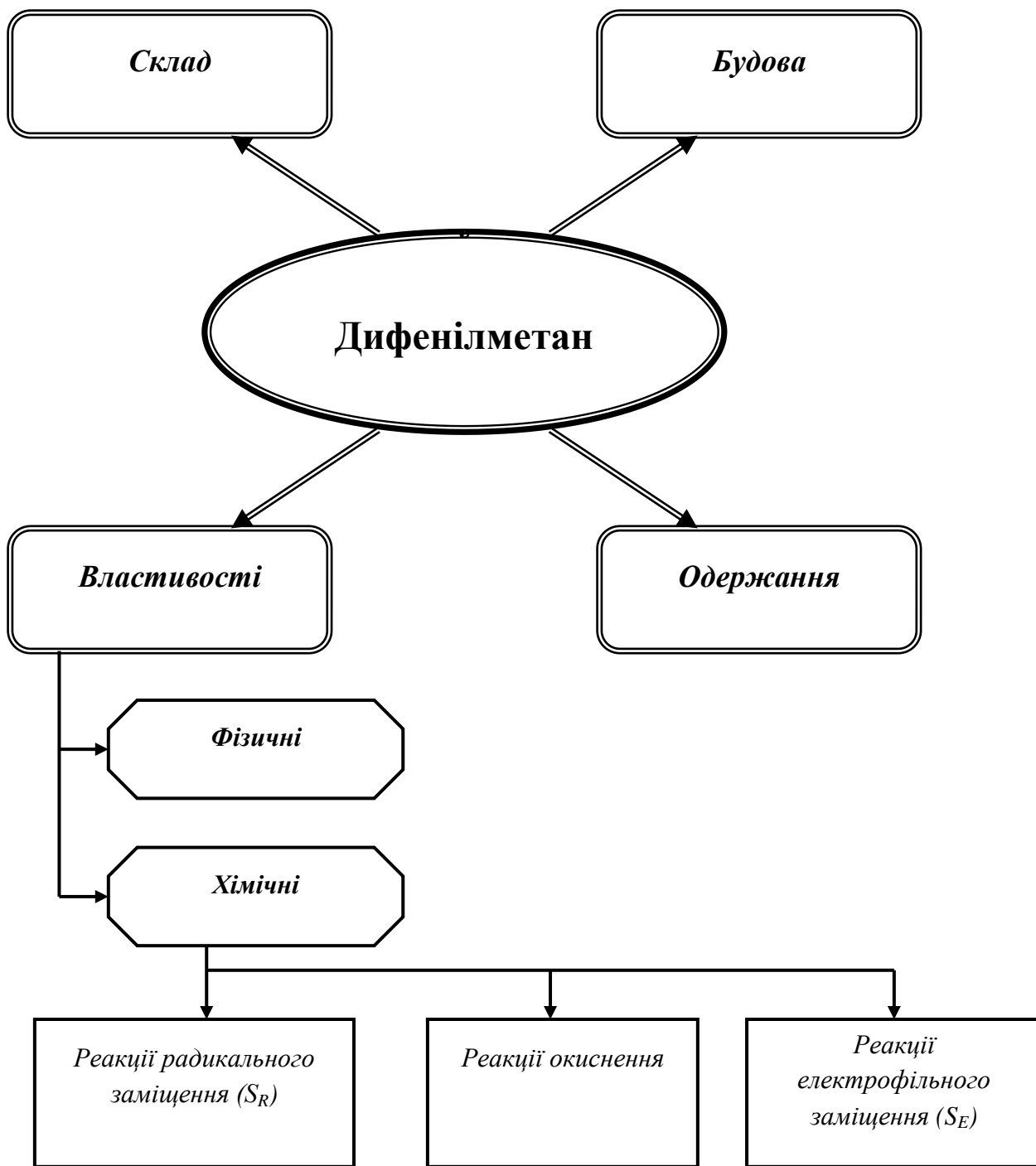




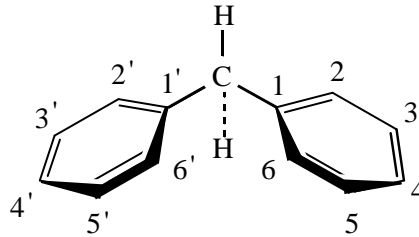


Хімічні властивості аналогічні властивостям багатоядерних аренів. Електрофільне заміщення відбувається в положення 2 та 4. При повторенні реакції монозаміщених біфенілів замісник вступає в незаміщене кільце (головним чином в положення 2' і 4'):





В молекулі дифенілметану два бензенових ядра з'єднані з метиленою групою:



Дифенілметан містить повністю ізольовані бензенові цикли, між якими відсутнє спряження

$C_{13}H_{12}$

Склад

Будова

Дифенілметан

*Фізичні
властивості*

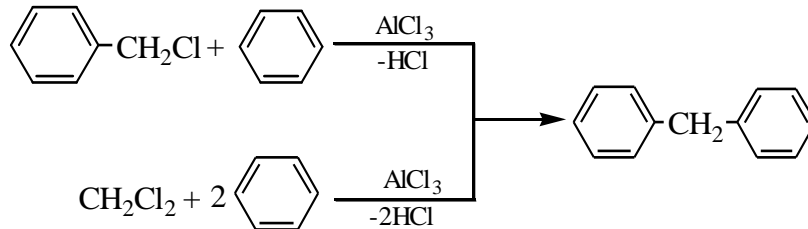
Одержання

Дифенілметан та його гомологи – безбарвні сполуки з слабким запахом.
Т_{пл.} дифенілметану 26-27 °С

Алкилування бензену за Фріделем-Крафтсом

Реагент: бензилхлорид чи дихлорометан.

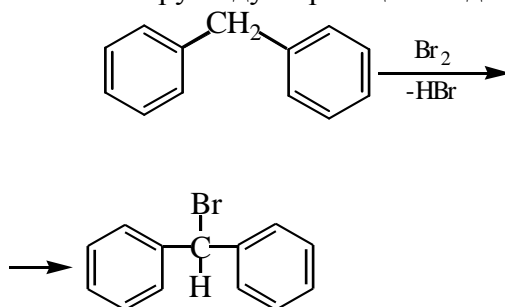
Умови: kat ($AlCl_3$).



Хімічні властивості дифенілметану

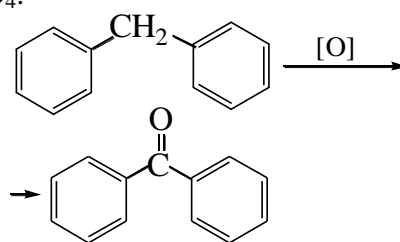
Реакції радикального заміщення (S_R)

Завдяки електроноакцепторній дії фенільних груп, атоми гідрогену метиленової групи дуже реакційно здатні:



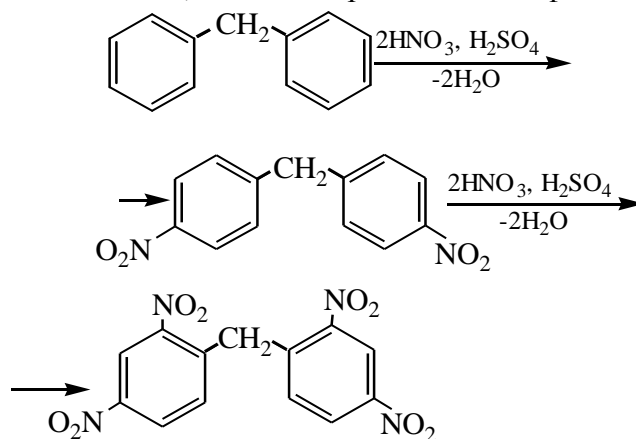
Реакції окиснення

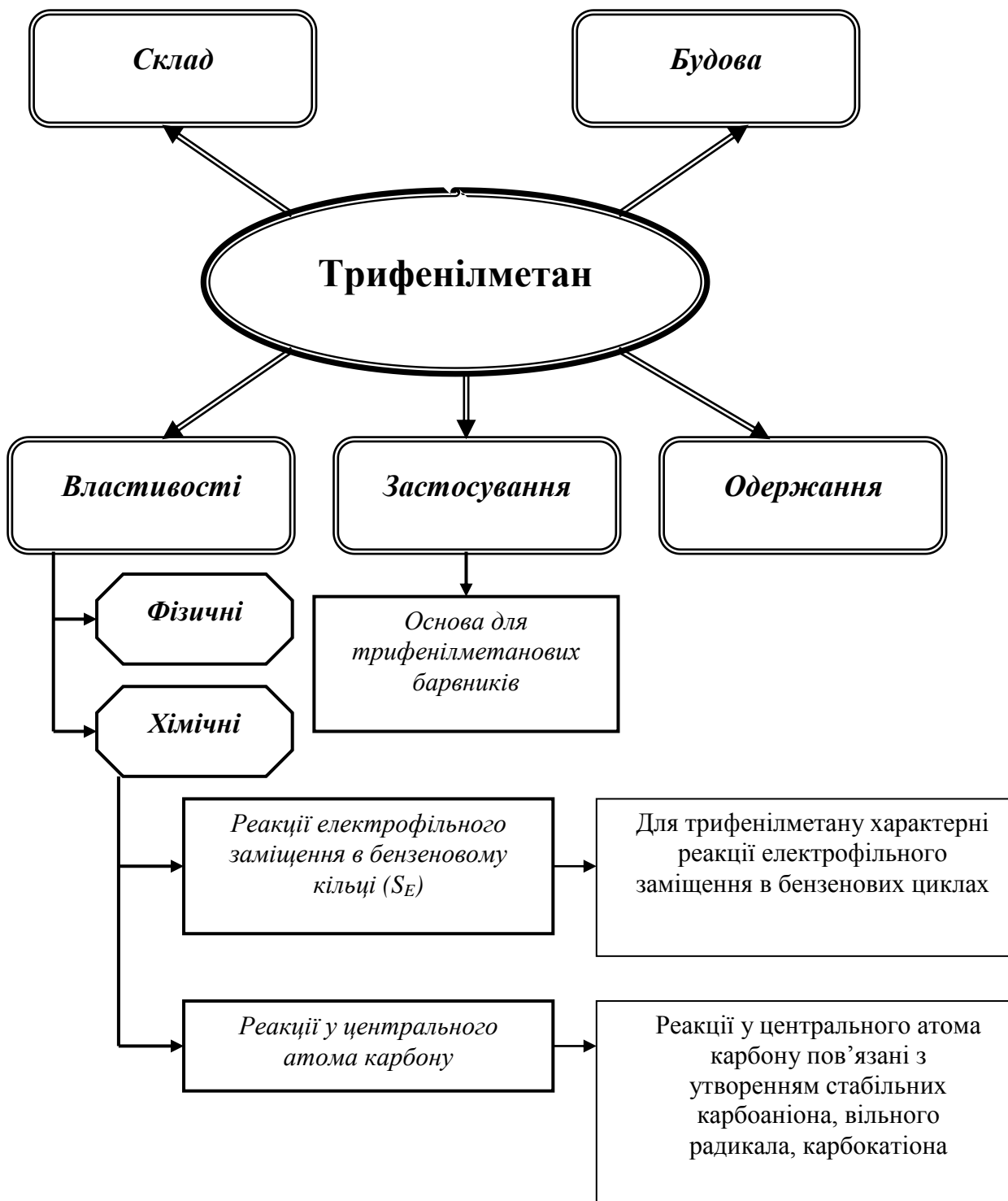
В дифенілметані легко окиснюється метиленова група.
Реагент: H_2CrO_4 .

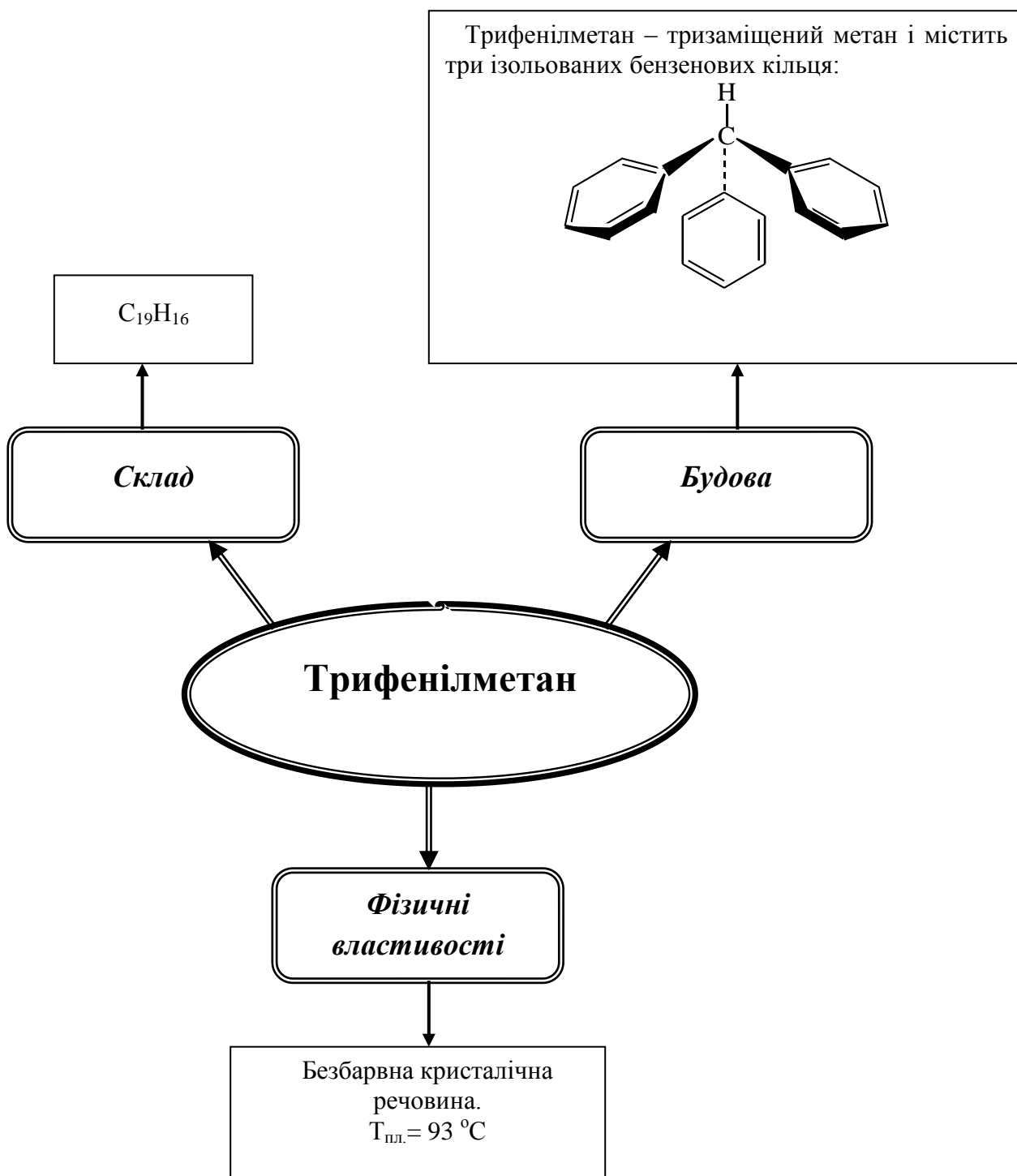


Реакції електрофільного заміщення (S_E)

Дифенілметан легко взаємодіє з електрофільними реагентами, при цьому в основному утворюються 4,4'-дизаміщені та 2,2',4,4'-чотиризаміщені дифенілметани:





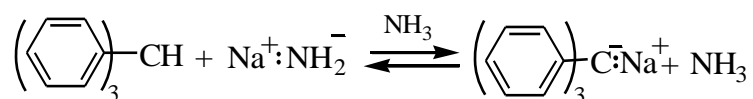


Хімічні властивості трифенілметану

Реакції у центрального
атома карбону

Реакції з утворенням
карбоаніона

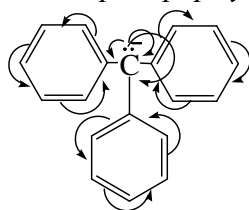
Реагент: NaNH_2 .



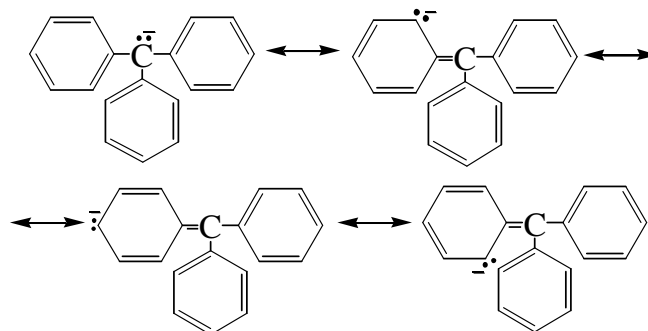
Будова карбоаніона

Атом карбону знаходиться у стані sp^2 -гібридизації. Усі три бензенових цикла не можуть розташуватися в одній площині, вони повернуті з площини на $30-40^\circ$. Негативний заряд метанового атома карбону делокалізований між всіма *o*- і *p*-атомами карбону бензенових ядер.

Мезомерна формула:



Резонансні структури:



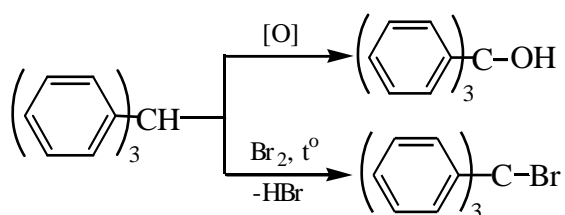
ТОЩО

Хімічні властивості трифенілметану

Реакції у центрального атома карбону

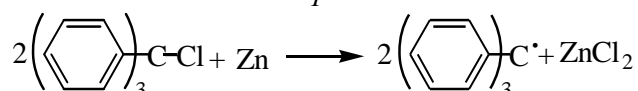
Реакції з утворенням вільного радикала

Трифенілметан легко окиснюється до трифенілметанолу та галогенується до трифенілгалогенометанів:



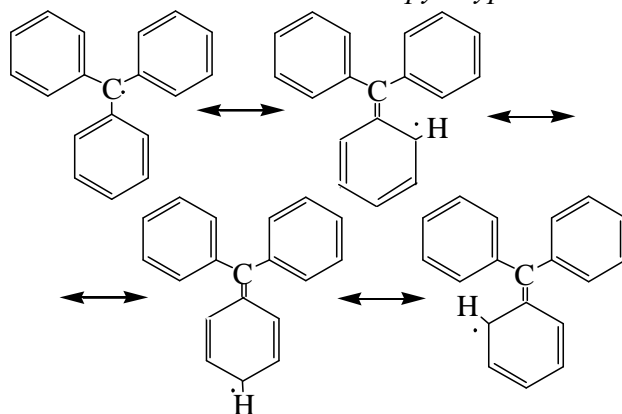
Будова вільного радикала

Утворення:



Стійкість трифенілметил-радикала можна пояснити делокалізацією електрона по всім атомам карбону бензенових ядер.

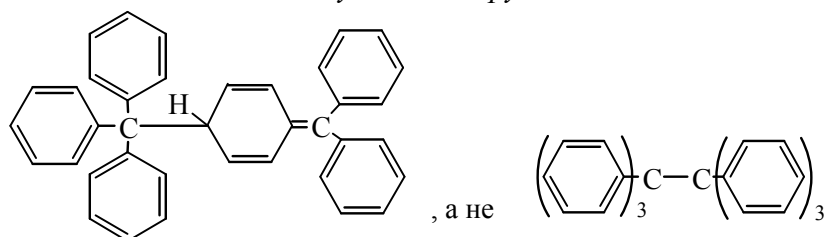
Резонансні структури:



тощо.

Трифенілметил-радикал в розчині існує у рівновазі з димером.

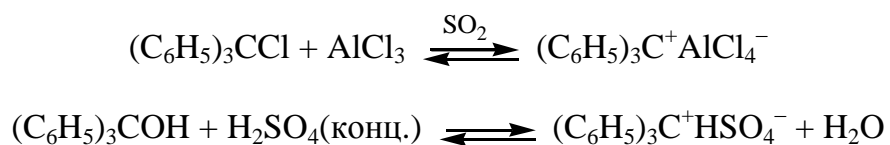
Будова димеру:



Хімічні властивості трифенілметану

*Реакції у центрального
атома карбону*

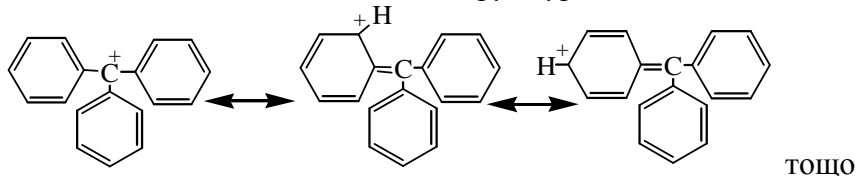
*Реакції з утворенням
карбокатиона*



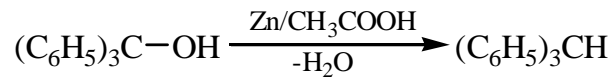
Будова карбокатиона

Трифенілметил-катіон має велику спряжену систему і тому відбувається делокалізація позитивного заряду, катіон в певних умовах є стабільною частинкою.

Резонансні структури:



Реагент: Zn в CH₃COOH.



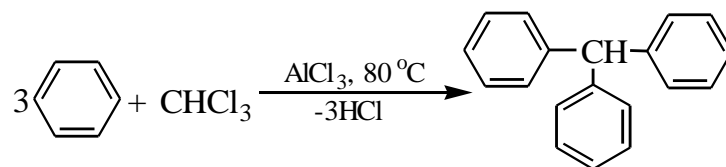
Відновлення трифенілкарбінолу

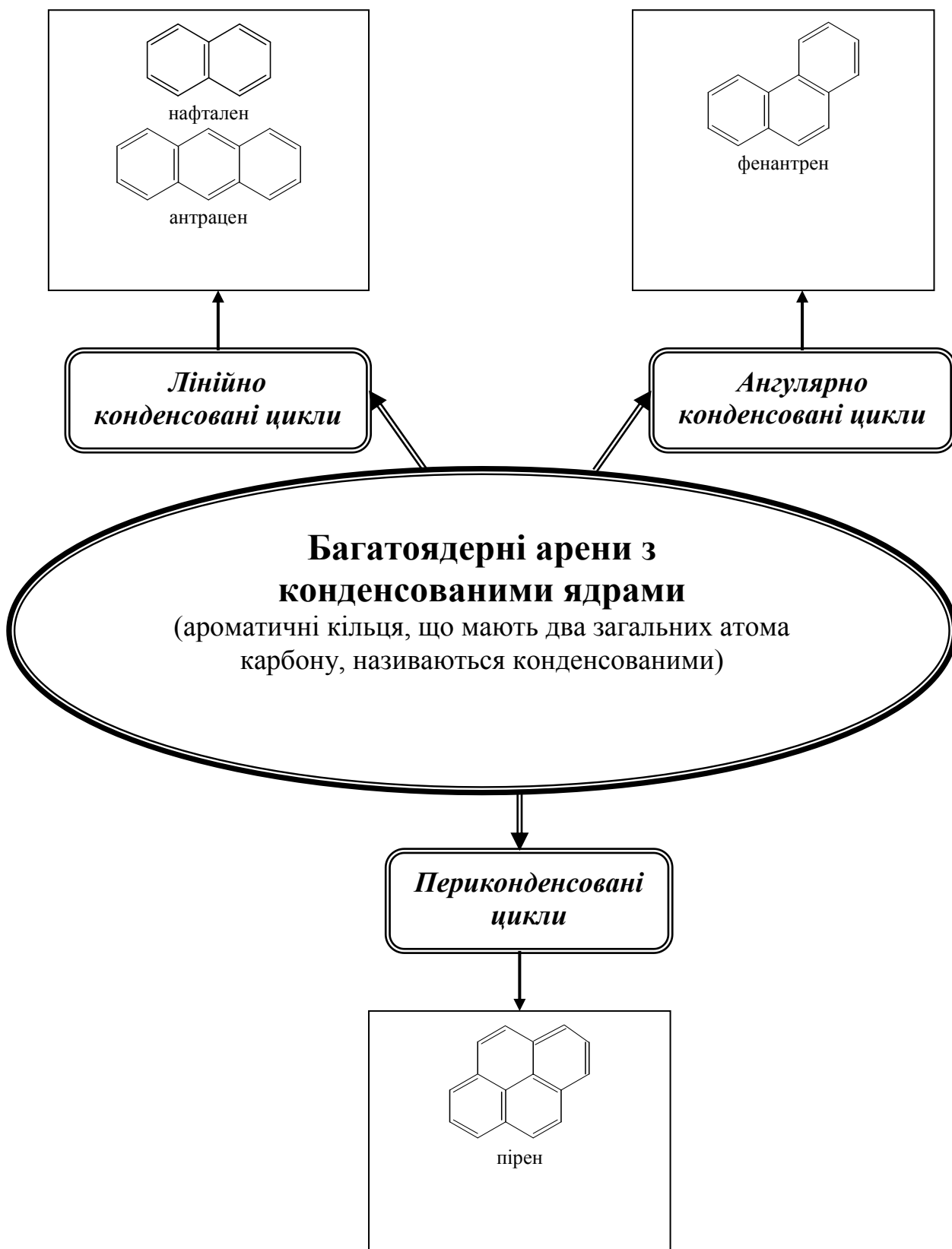
**Одержання
трифенілметану**

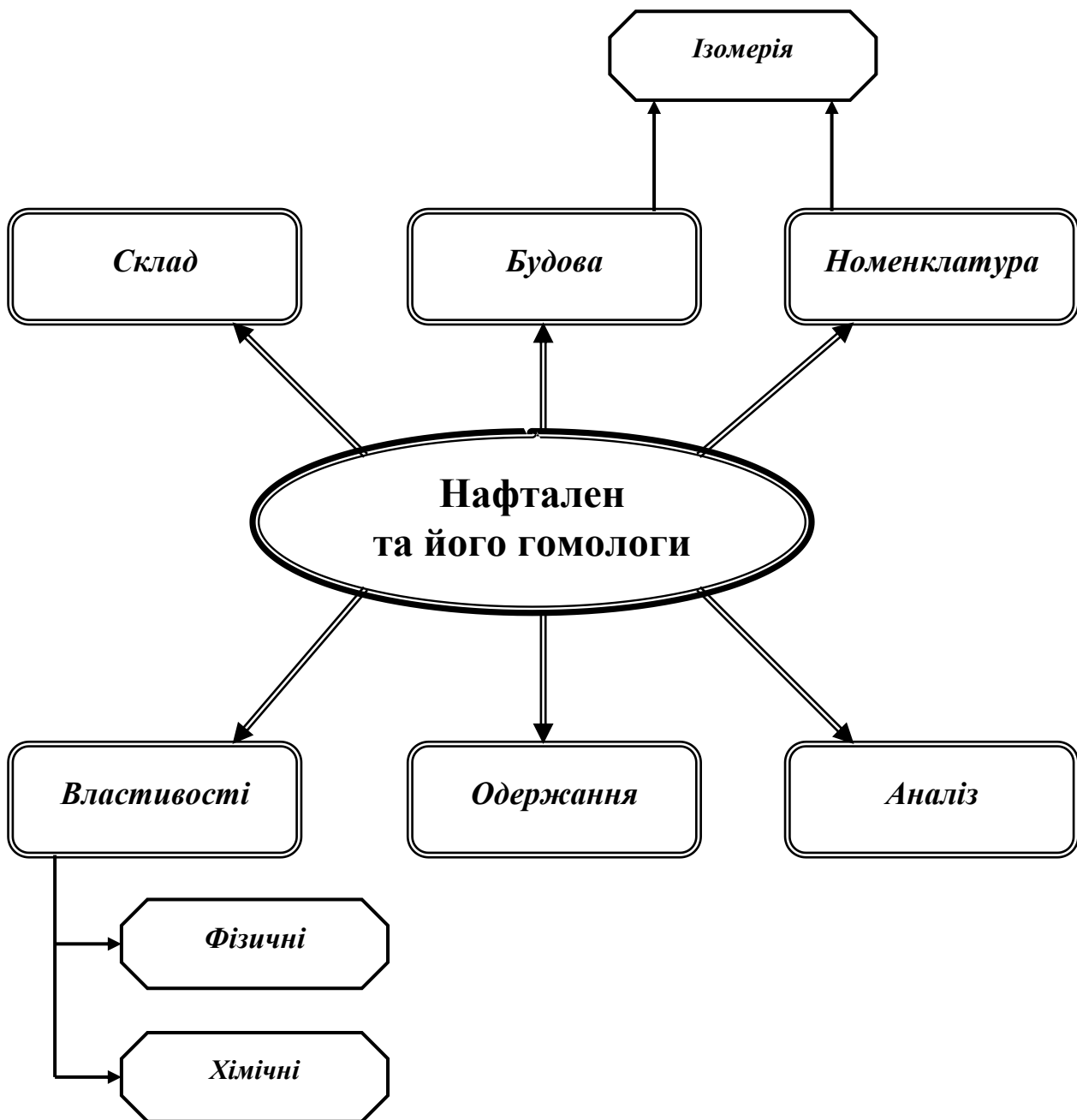
*Алкилування бензену за Фріделем-
Крафтсом*

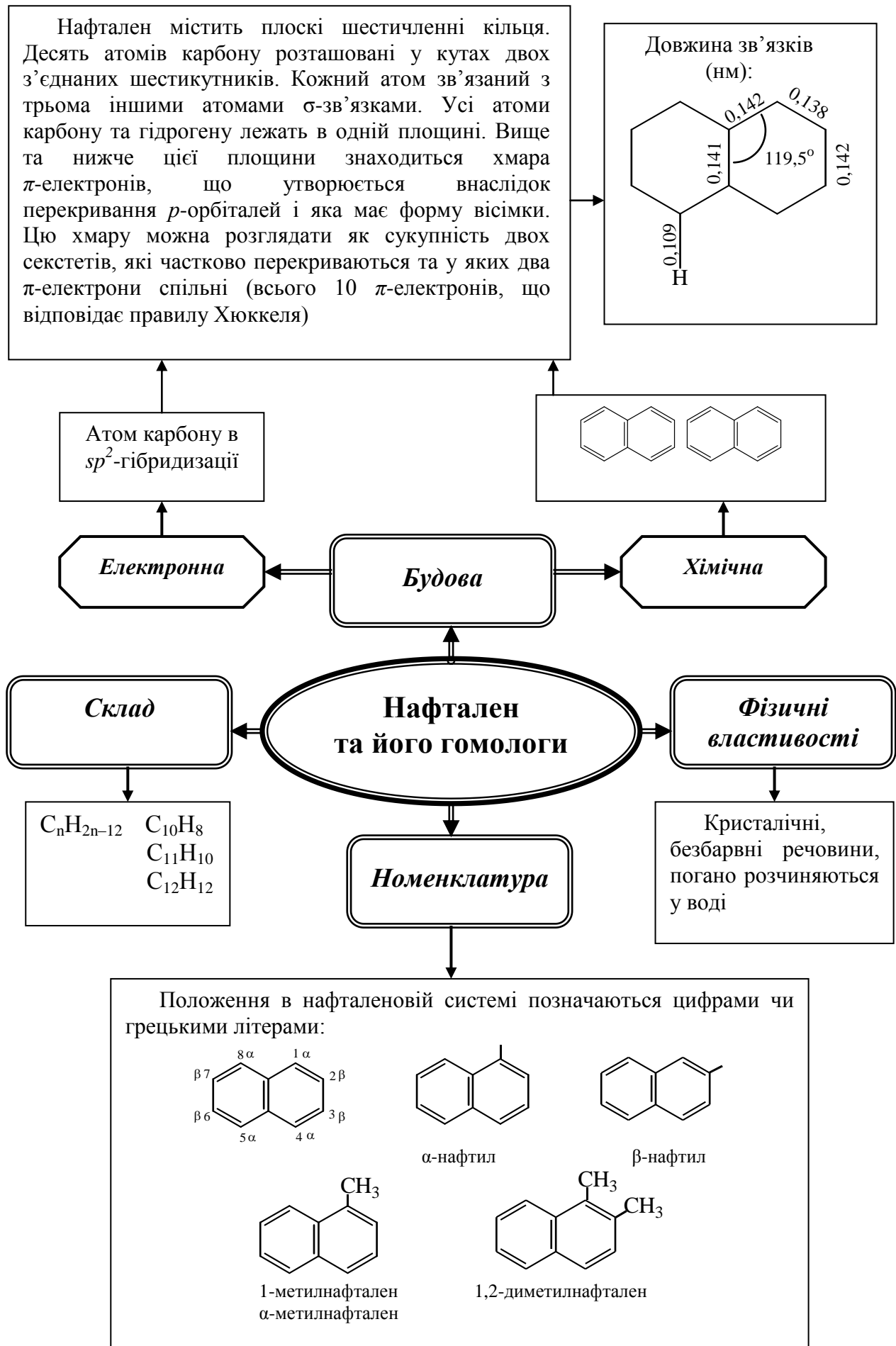
Реагент: CHCl₃.

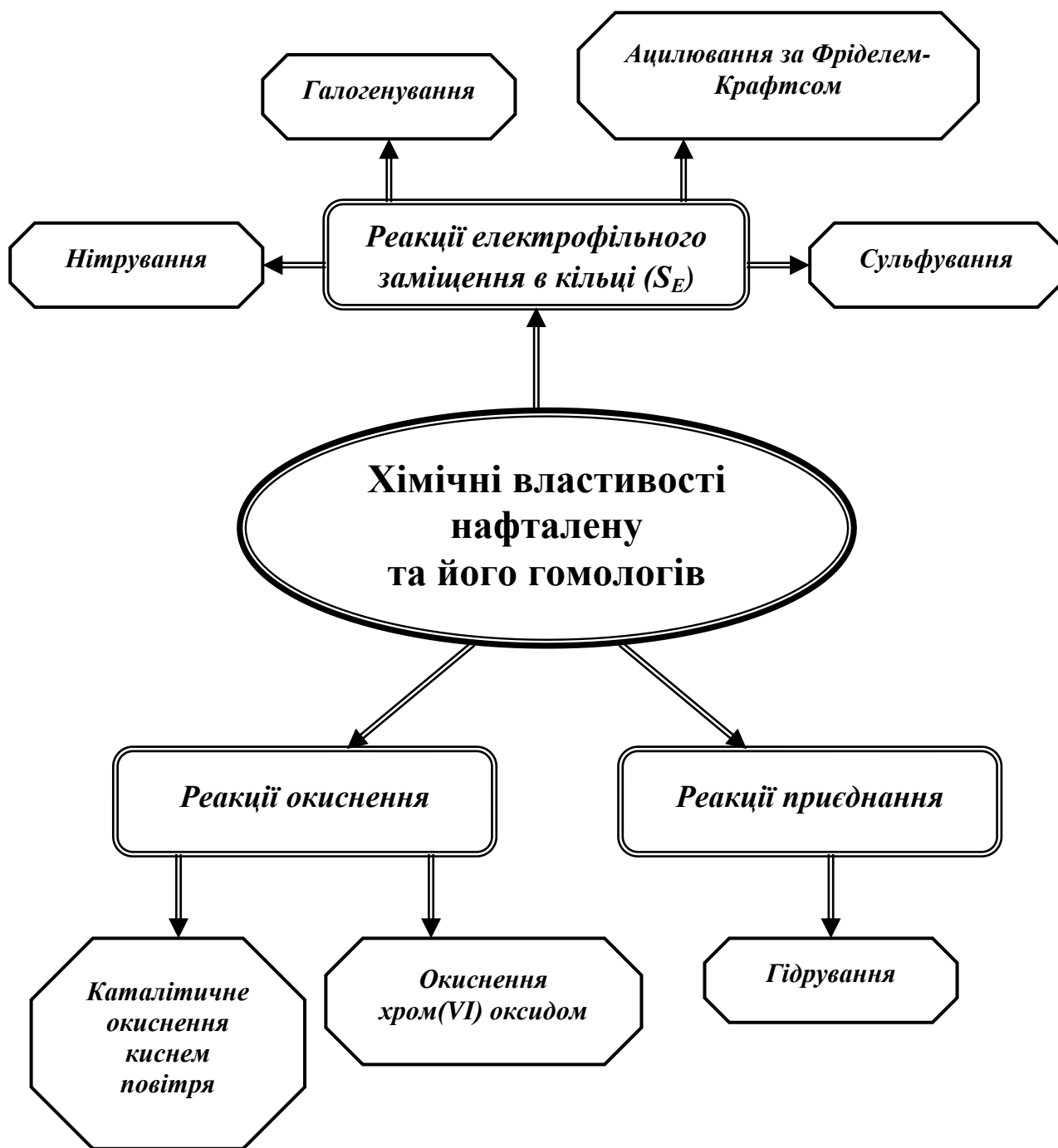
Умови: нагрівання (80 °C), kat (AlCl₃).









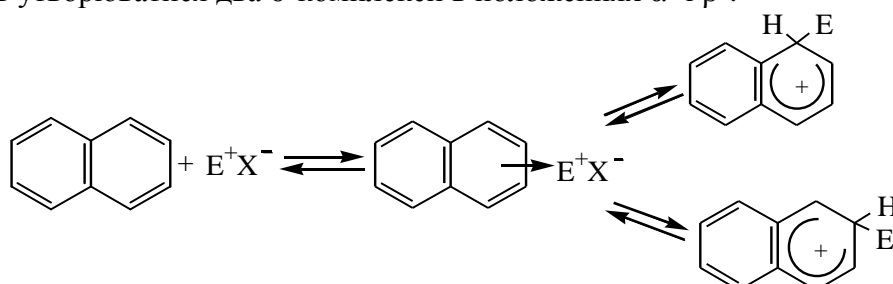


Хімічні властивості нафталену та його гомологів

Механізм реакції електрофільного заміщення

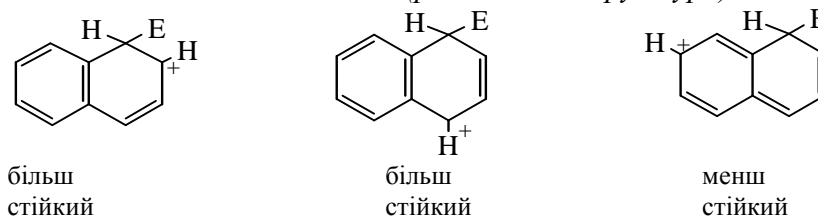
Для нафталену характерні більш сильні електрондонорні властивості, ніж для бензену та його гомологів, тому він легше утворює π -комплекси.

Можуть утворюватися два σ -комплекси в положеннях α - і β -:



Тому в реакціях можуть одержуватися два ізомери: α та β . Звичайно в реакціях заміщення одержуються α -ізомери.

Атака в α -положення (резонансні структури):



більш
стійкий

більш
стійкий

менш
стійкий

Атака в β -положення (резонансні структури):



більш
стійкий

менш
стійкий

менш
стійкий

Виходячи з резонансних структур, карбокатіон в α -положенні більш стійкий

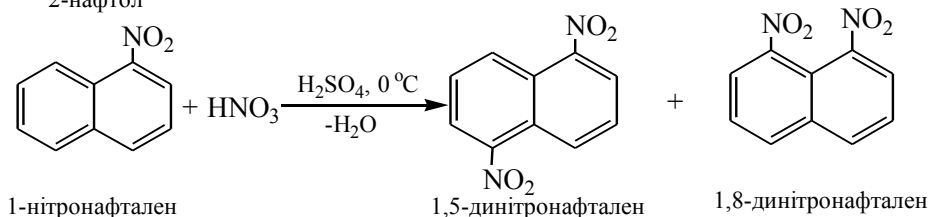
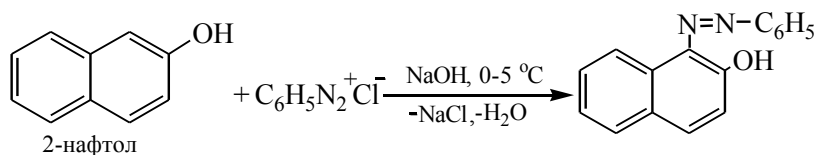
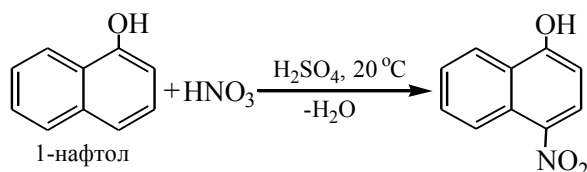
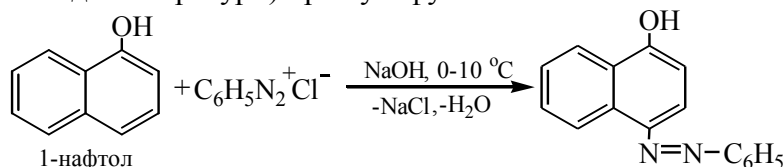
Хімічні властивості нафталену та його гомологів

Орієнтація в реакціях електрофільного заміщення у похідних нафталену

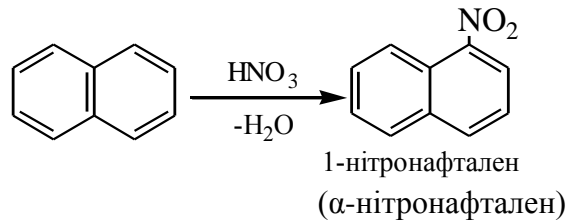
Орієнтація заміщення в ряду нафталену більш складна, ніж в ряду бензену. Нова група може вступати або в кільце, де вже є замісник, або в інше кільце.

1. Активуюча група (електронодонорна) орієнтує подальше заміщення в те кільце, в якому вона знаходиться. Активуюча група, що знаходиться в положенні 1, направляє другий замісник в положення 4 (і в меншому ступені в положення 2). Активуюча група в положенні 2 направляє подальше заміщення в положення 1.

2. Дезактивуюча група (електроноакцепторна) направляє подальше заміщення в вільне кільце в α -положення при нітруванні чи галогенуванні; в α - або β -положення (в залежності від температури) при сульфуванні.



Реагент: HNO₃.



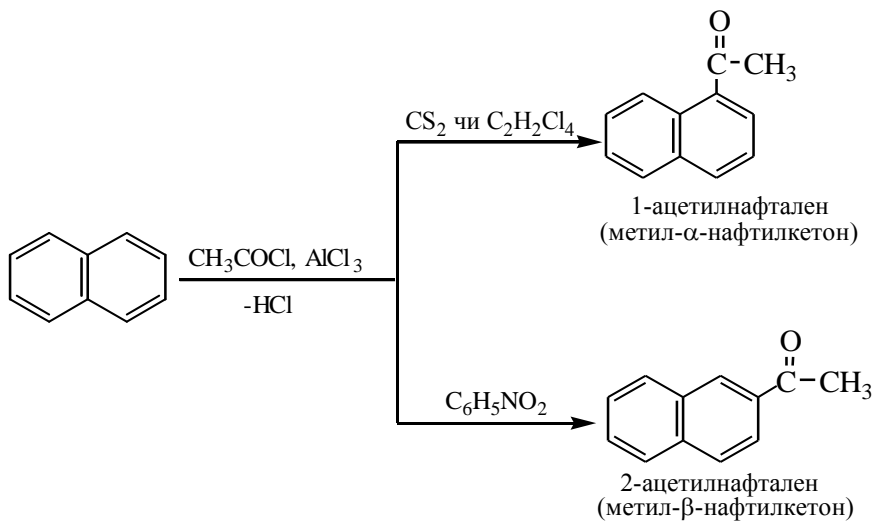
Нітрування

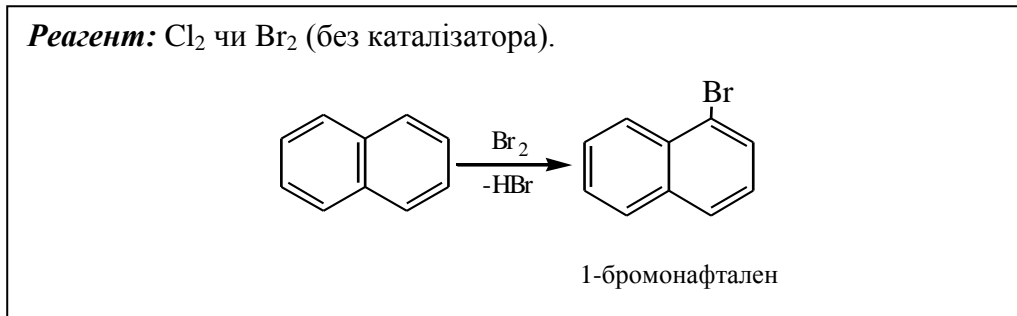
Реакції електрофільного заміщення нафталену та його гомологів (S_E)

Ацилювання за Фріделем-Крафтсом

Реагент: CH₃COCl.

Умови: kat (AlCl₃); розчинник (CS₂, C₂H₂Cl₄ чи C₆H₅NO₂)

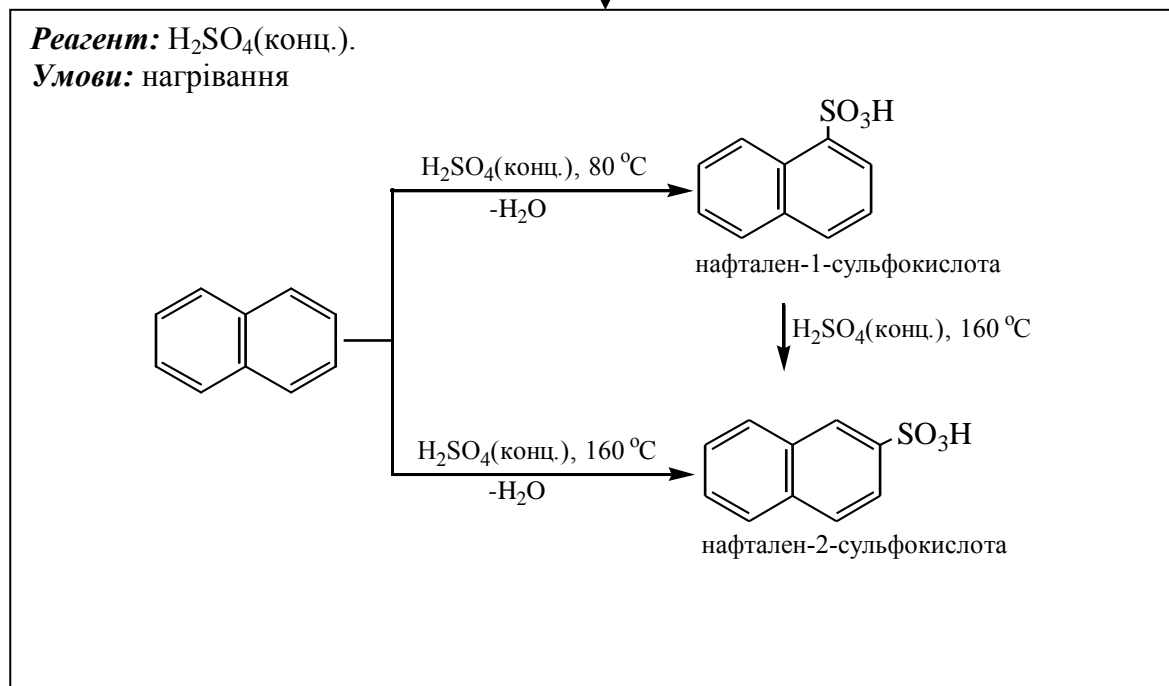




Галогенування

Реакції електрофільного заміщення нафталену та його гомологів

Сульфування



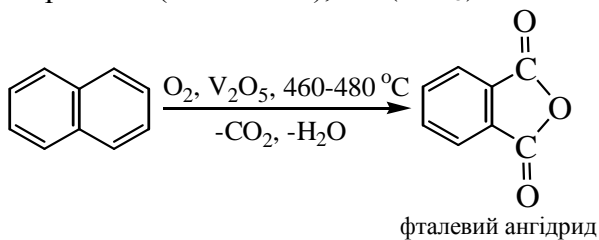
Окиснення
киснем повітря

Реакції
окиснення
нафталену та
його гомологів

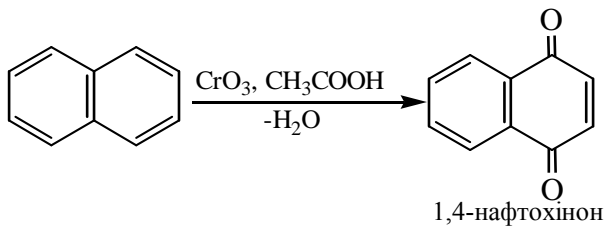
Окиснення
хром(VI)
оксидом

Реагент: O₂ (повітря).

Умови: нагрівання (460-480 °C), kat (V₂O₅)



Реагент: CrO₃ в оцтовій кислоті



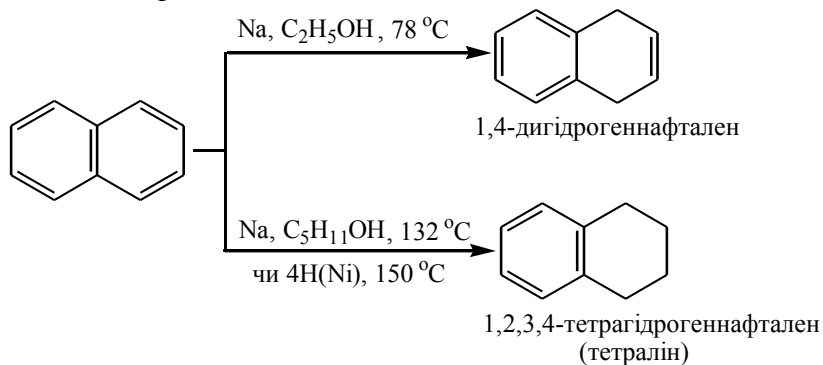
Хімічне
відновлення

Реакції
гідрування
нафталену та
його гомологів

Каталітичне
відновлення

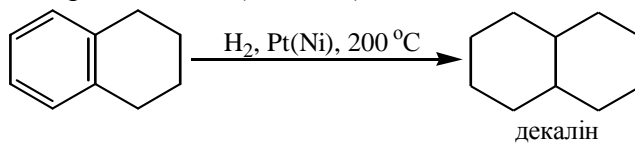
Реагент: Na в C₂H₅OH чи C₅H₁₁OH.

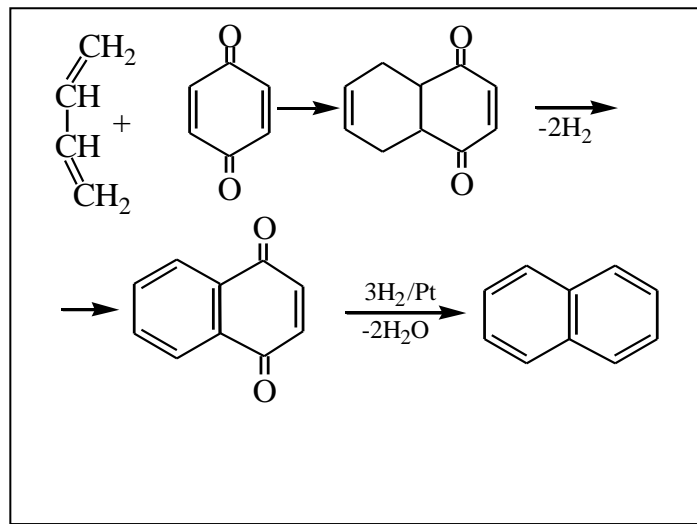
Умови: нагрівання



Реагент: H₂.

Умови: нагрівання, kat (Pt чи Ni)

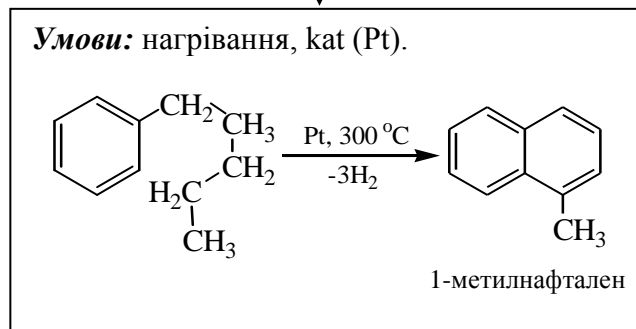


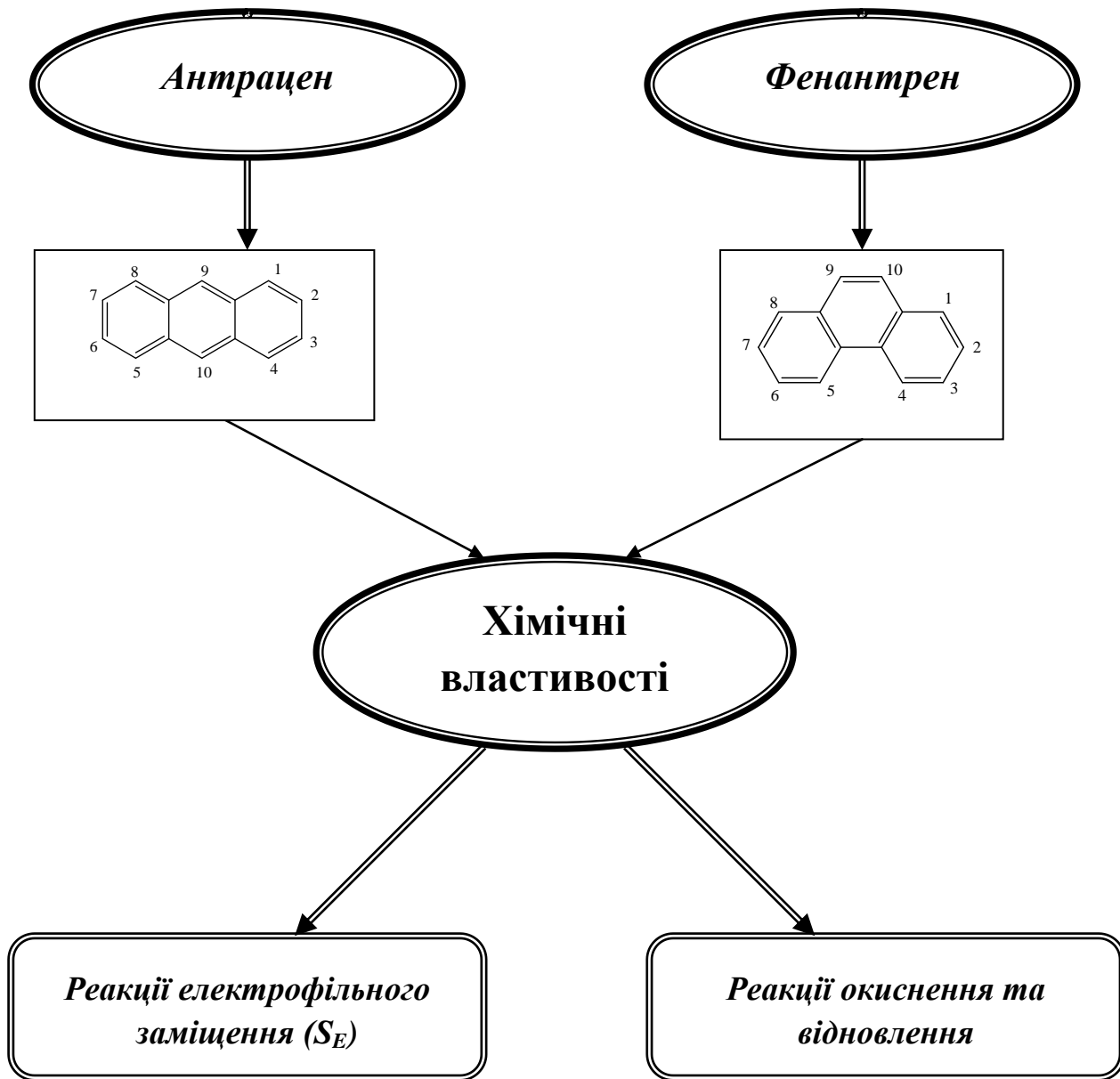


Різні варіанти дієнового синтезу

Одержання нафталену та його гомологів

Дегідрогенциклізація гомологів бензену з боковим ланцюгом з чотирьох і більше атомів карбону

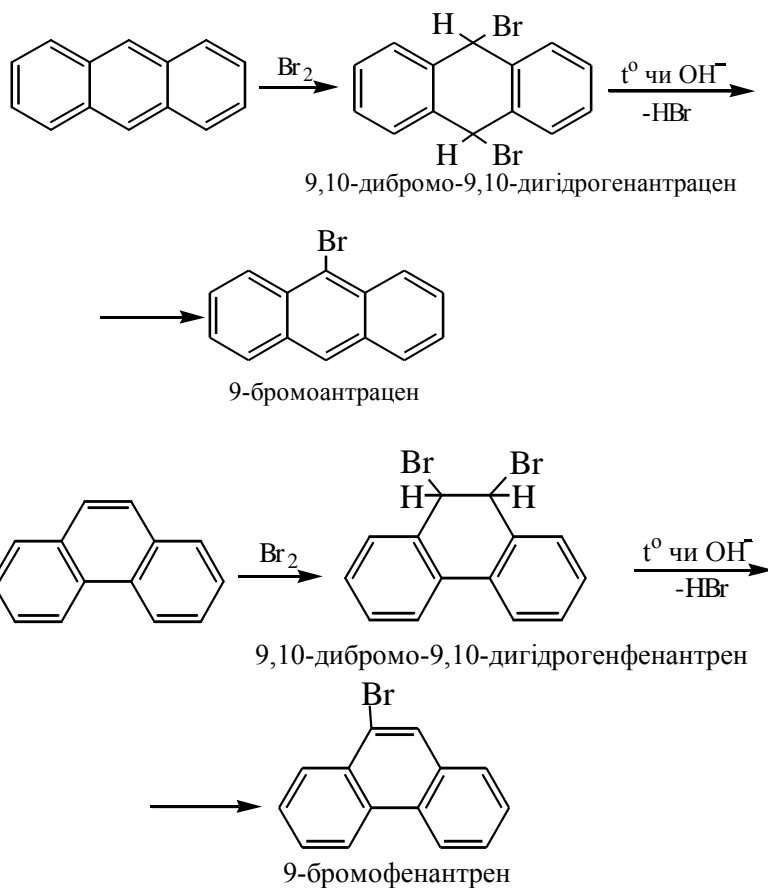




Хімічні властивості антрацену та фенантрену

Реакції електрофільного заміщення (S_E)

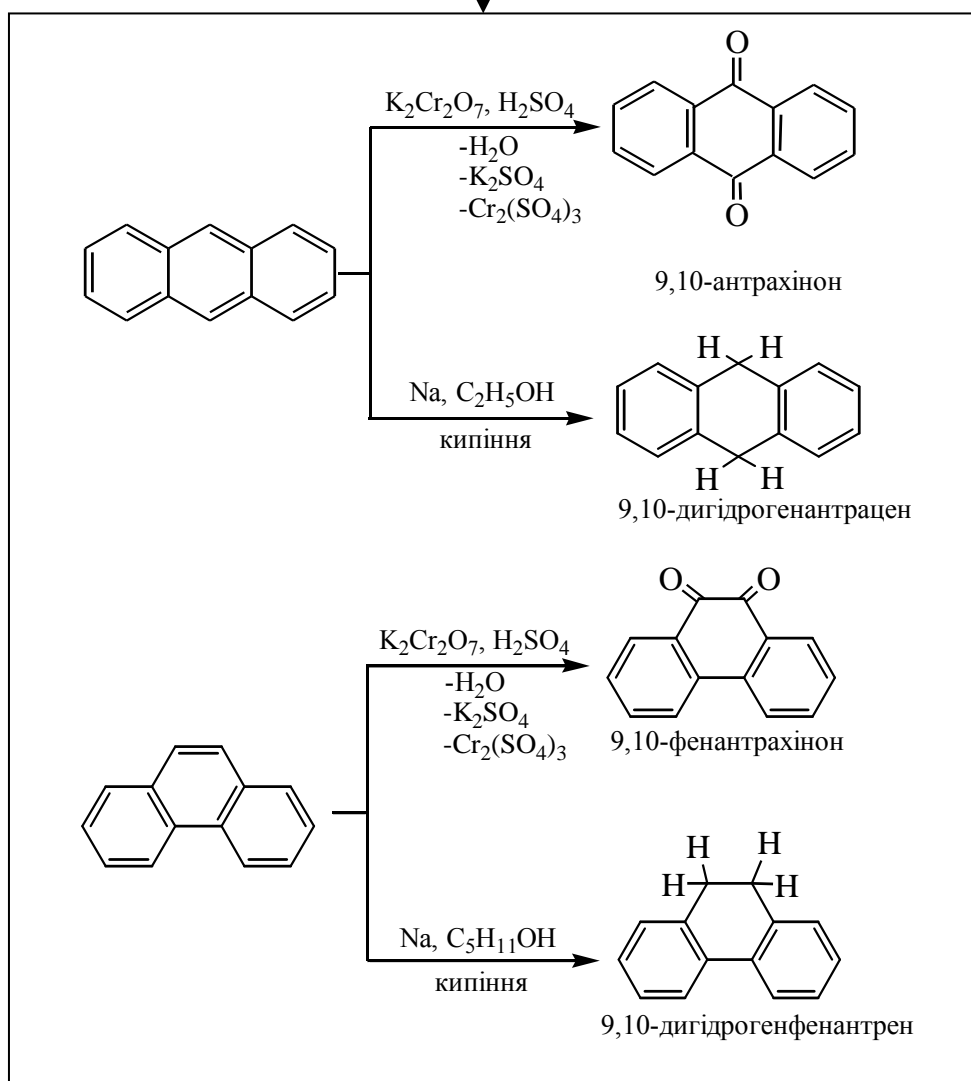
Антрацен та фенантрен легко вступають в реакції з електрофільними реагентами. В багатьох випадках спочатку одержуються продукти приєднання в положення 9 та 10. При нагріванні продукти приєднання перетворюються в заміщені вуглеводні



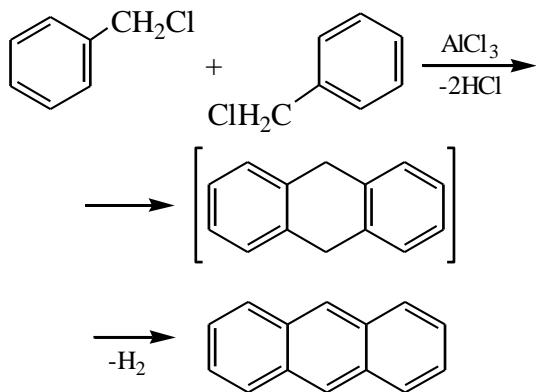
Хімічні властивості антрацену та фенантрени

Реакції окиснення та відновлення

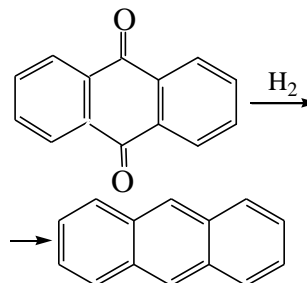
Антрацен та фенантрен ще менш стійкі до реакцій окиснення і відновлення, ніж нафтаден. Обидва вуглеводні окиснюються до 9,10-хінонів і відновлюються до 9,10-дигідрогенсполук



Реакція алкілювання за Фріделем-Крафтсом. Вихідні сполуки: бензен та його гомологи, галогенометилпохідні, полігалогеноалкани:



Відновлення 9,10-антрахінону:

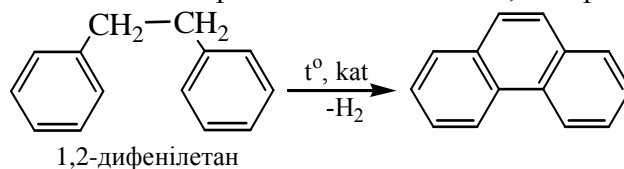


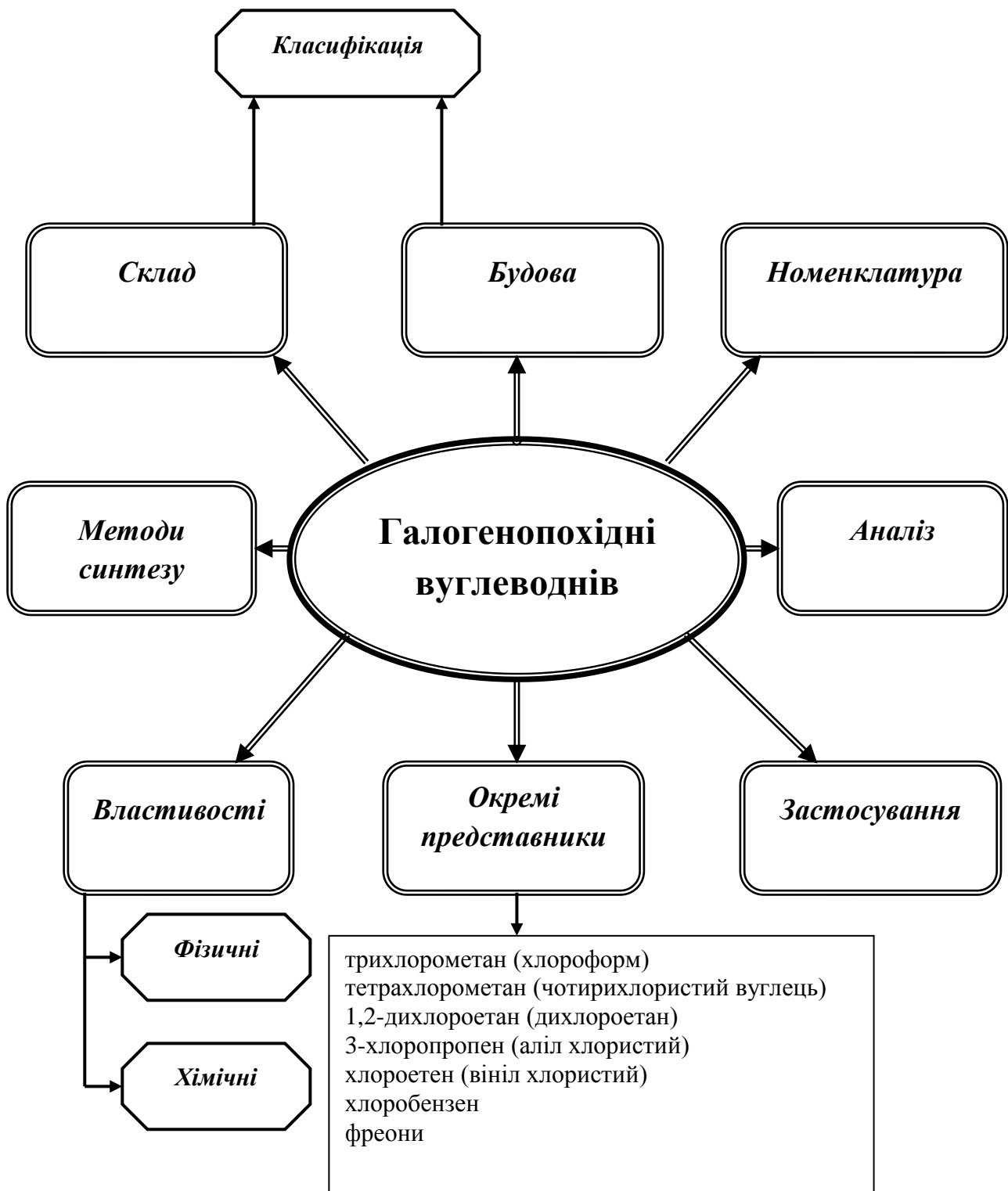
Антрацен

Одержання

Фенантрен

Дегідроциклізація *o,o'*-діалкілбіфенілів чи похідних 1,2-дифенілетану:





Галогенопохідні вуглеводнів

Галогенопохідні вуглеводнів (галогеновуглеводні) – вуглеводні, в яких один або декілька атомів гідрогену заміщені атомом (атомами) галогенів

Моногалогенопохідні

Дигалогенопохідні

Тригалогенопохідні

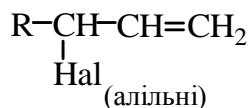
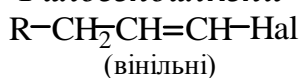
Полігалогенопохідні

Пергалогенопохідні

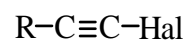
Галогеноалкани



Галогеноалкени

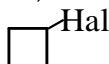


Галогеноалкіни

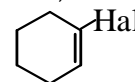


Моногалогенопохідні вуглеводнів (класифікація та будова)

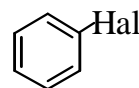
Галогеноциклоалкани



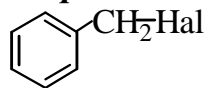
Галогеноциклоалкени



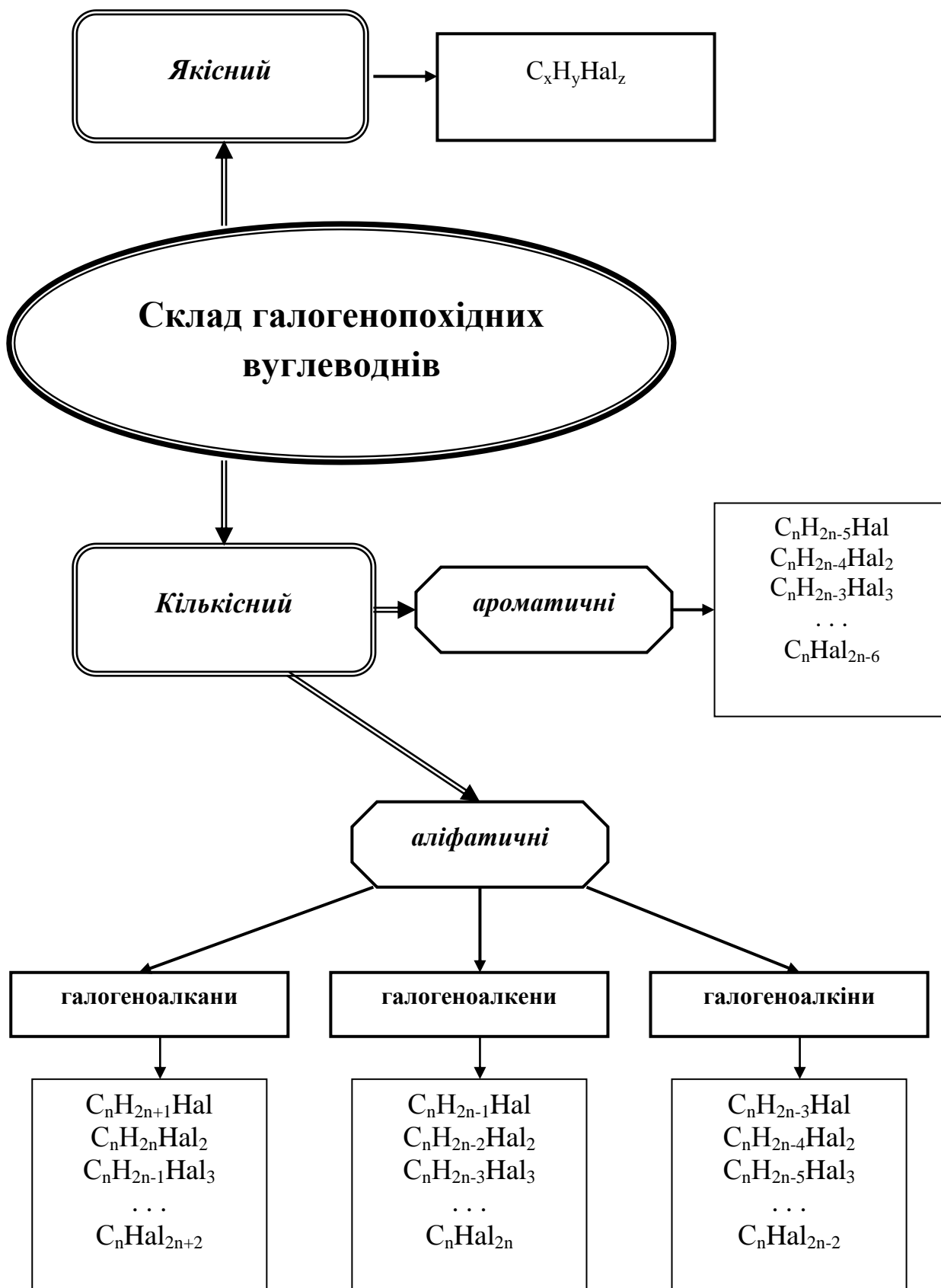
Галогеноарени



(фенільні)

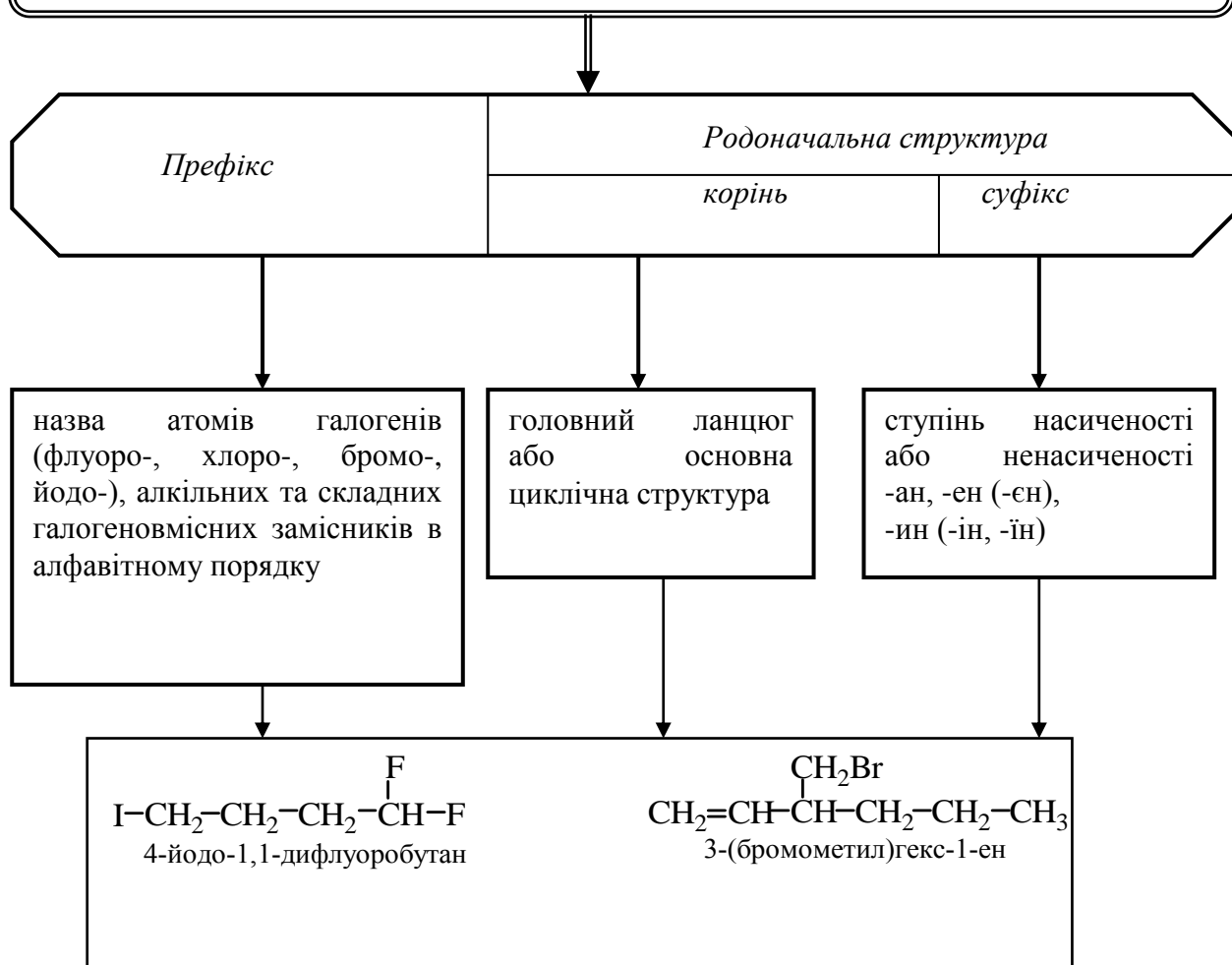


(бензильні)





Номенклатура IUPAC галогенопохідних аліфатичних вуглеводнів



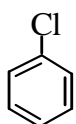
Номенклатура IUPAC галогенопохідних ароматичних вуглеводнів

Префікс

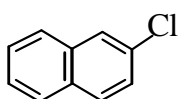
Родоначальна структура

назви атомів галогенів (флуоро-, хлоро-, бромо-, йодо-), алкільних та складних галогеновмісних замісників в алфавітному порядку

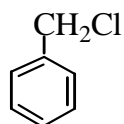
-бензен
-нафтален
тощо



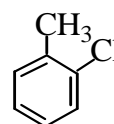
хлоробензен



2-хлоронафтален



(хлорометил)бензен



1-метил-2-хлоробензен



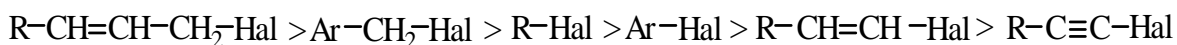
Хімічні властивості галогенопохідних вуглеводнів

Хімічні властивості галогеновуглеводнів залежать від поляризованості зв'язку C-Hal.

Як правило, при переході від йодо- до бромо- і хлоропохідних реакційна здатність зменшується:



Також впливає будова замісника R. Крім стеричних факторів важливе значення має полярильність зв'язку C-Hal, яка зменшується в ряду:



*Реакції
нуклеофільного
заміщення*

*Реакції
відновлення*

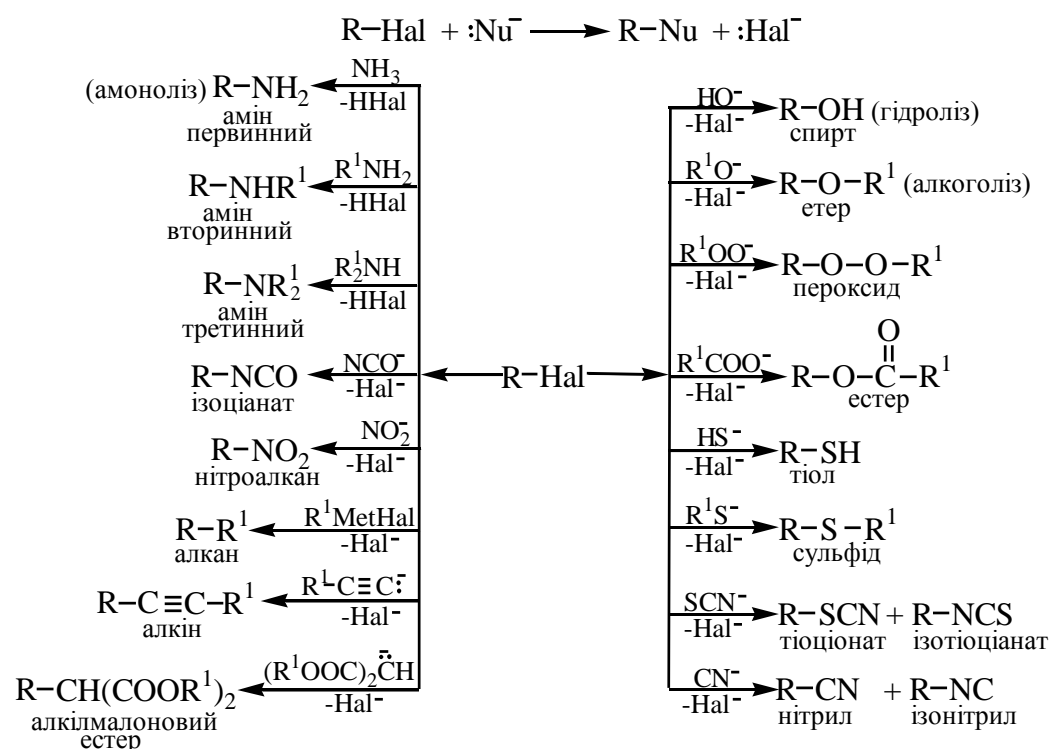
*Реакції
елімінування*

*Реакції заміщення галогену
на атом металічного
елементу*

Хімічні властивості моногалогенопохідних алканів

Реакції нуклеофільного заміщення

Алкілгалогеніди реагують з великою кількістю нуклеофільних реагентів, як органічними, так і неорганічними, утворюючи важливі сполуки:



Механізм нуклеофільного заміщення

Мономолекулярне нуклеофільне
заміщення S_N1

Бімолекулярне нуклеофільне
заміщення S_N2

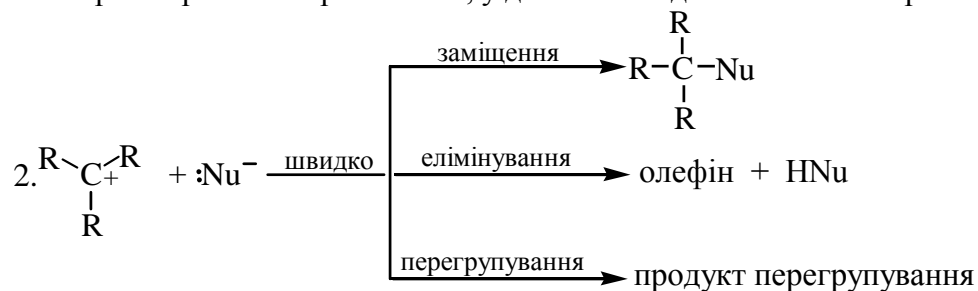
Хімічні властивості моногалогенопохідних алканів

Механізм нуклеофільного заміщення

Мономолекулярне нуклеофільне заміщення S_N1



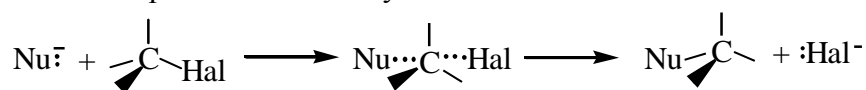
Сприяє протонний розчинник, у деяких випадках – каталізатор.



$$V = k \cdot C(\text{R}_3\text{CHal})$$

Бімолекулярне нуклеофільне заміщення S_N2

Розрив та утворення зв'язку відбувається одночасно та безперервно. Реагент Nu наближається до поляризованої молекули $\text{R}-\text{CH}_2-\text{Hal}$ з протилежного боку від замісника:



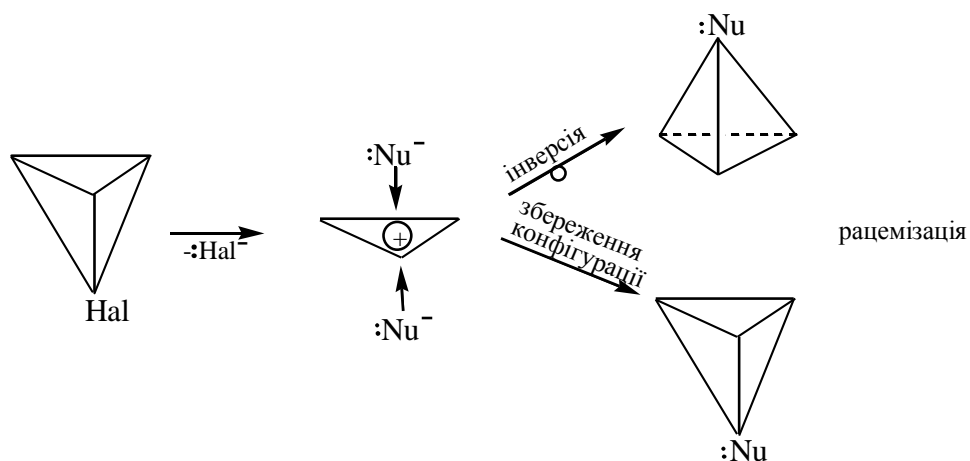
$$V = k \cdot C(:\text{Nu}^-) \cdot C(\text{R}-\text{CH}_2-\text{Hal})$$

Хімічні властивості моногалогенопохідних алканів

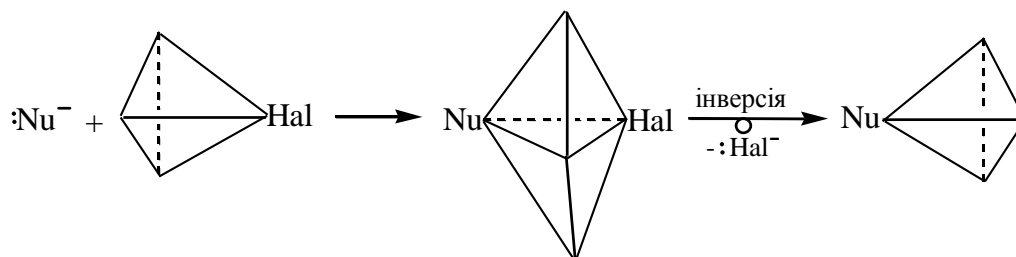
Реакція нуклеофільного заміщення

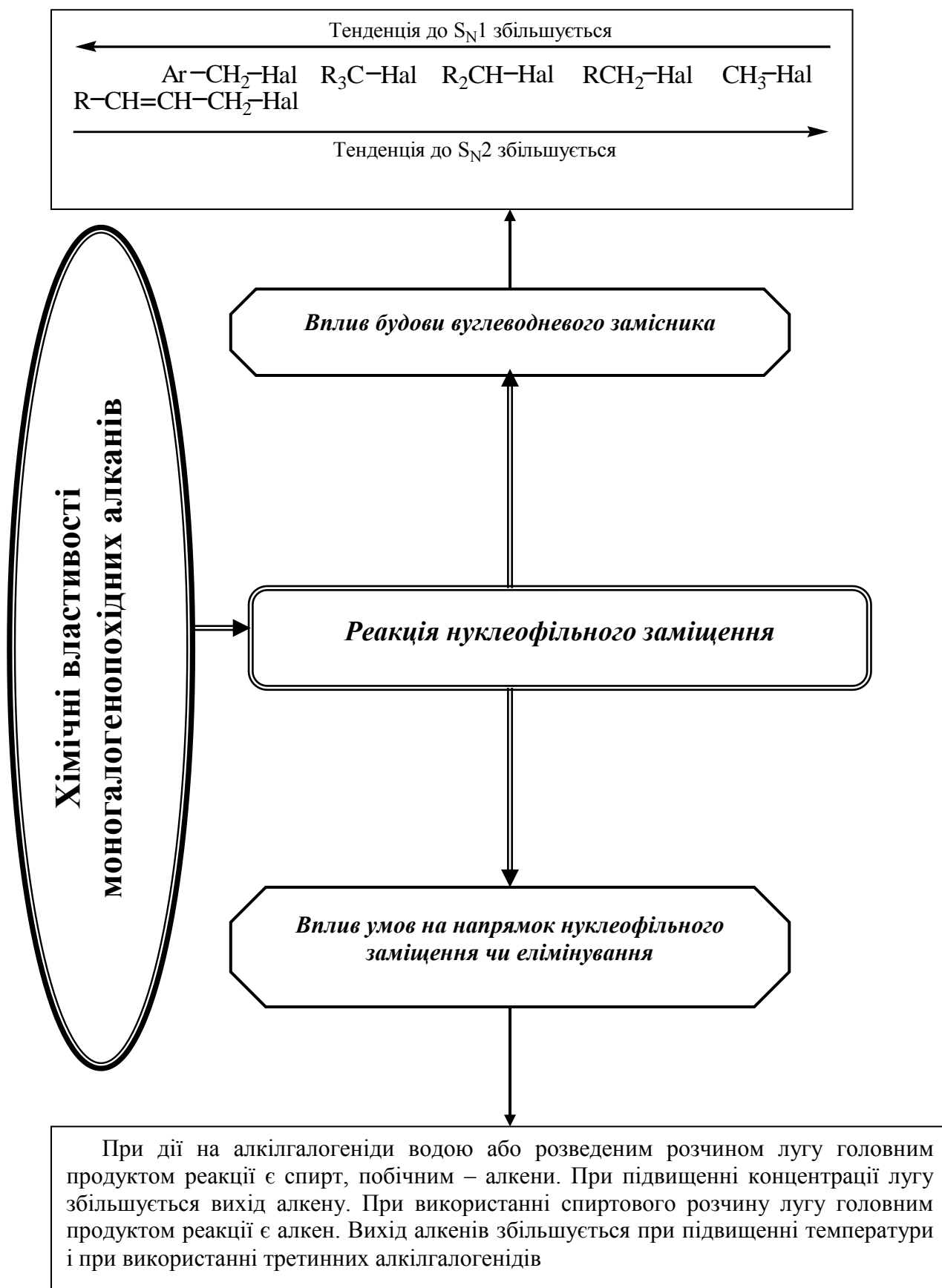
Просторовий перебіг реакції нуклеофільного
заміщення

S_N1



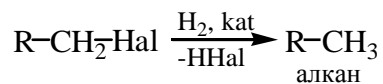
S_N2





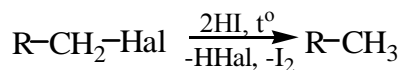
Реагент: H₂.

Умови: kat (Ni, Pt, Pd).



Реагент: HI.

Умови: нагрівання.



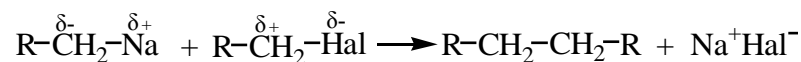
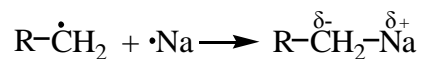
Реакції відновлення

Хімічні властивості моногалогенопохідних алканів

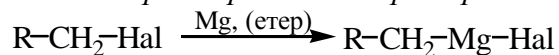
Заміщення галогену атомом металу

При взаємодії з металом утворюються металоорганічні сполуки або продукти їх подальшого перетворення:

Реакція Вюрца



Утворення реактивів Грін'єра



Методи синтезу моногалогенопохідних алканів

Одержання з спиртів

Реагент: HHal (HI, HBr, HCl, HF), або NaHal + H₂SO₄.

$$R-OH + HHal \rightarrow R-Hal + H_2O$$

Взаємодія спиртів з гідроген галогенідами

Взаємодія спиртів з галогенідами фосфору

Реагент: PHal₃ (PCl₃, PBr₃, PI₂).

$$3R-OH + PHal_3 \rightarrow 3R-Hal + H_3PO_3$$

Галогенування алканів

Реагент: Hal₂ (Cl₂, Br₂).
Умови: УФ-випромінювання або нагрівання.

$$R-H \xrightarrow{Hal_2, h\nu} R-Hal + HHal$$

Приєднання гідроген галогенідів до алкенів

Реагент: HHal (HF, HCl, HBr, HI).

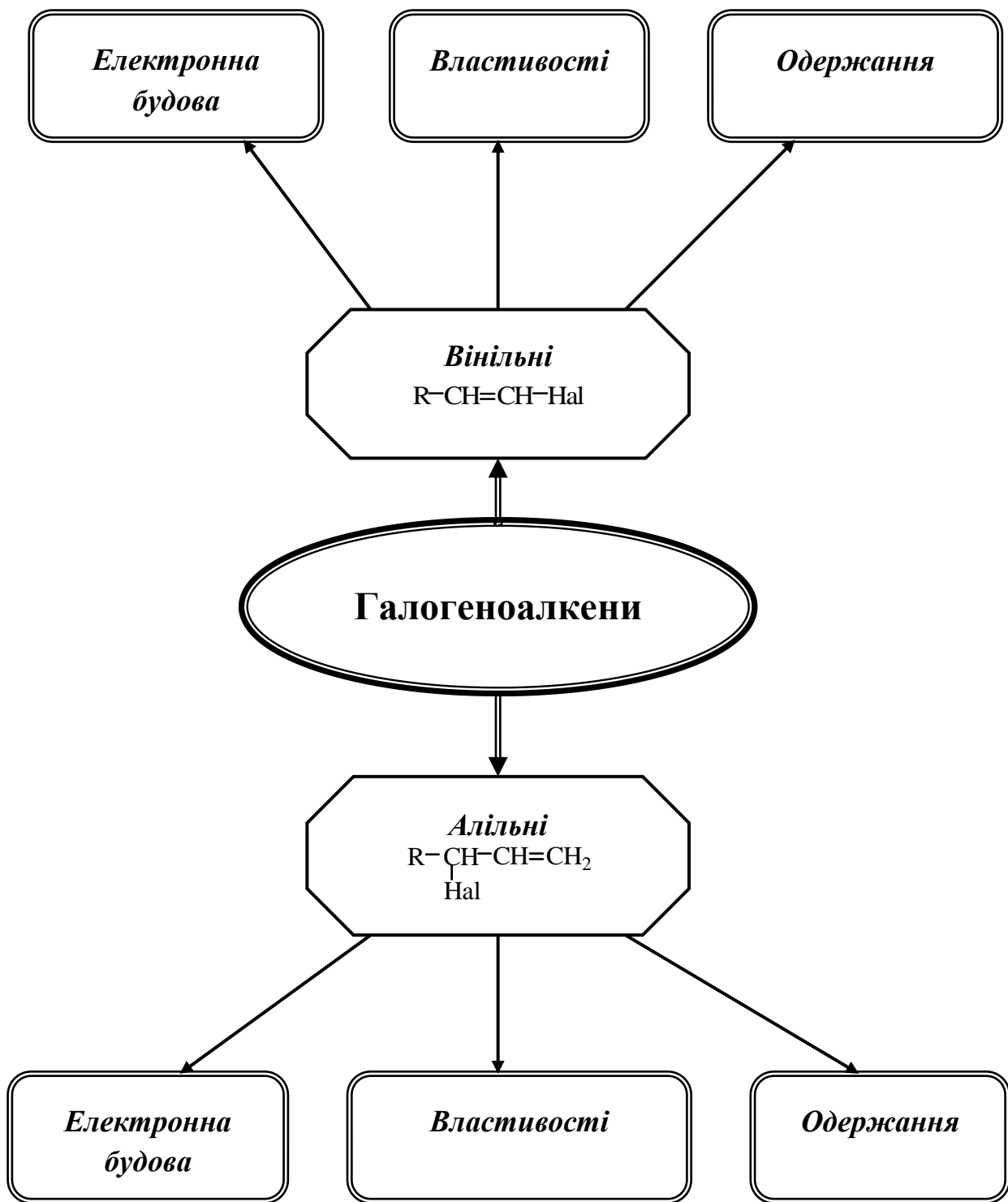
$$R-CH=CH_2 + HHal \rightarrow \begin{array}{c} R-CH-CH_3 \\ | \\ Hal \end{array}$$

Реакція Фінкельштейна

Заміна хлору на йод в алкілгалогенідах

Субстрат: RCl.
Реагент: NaI.
Умови: розчинник – ацетон.

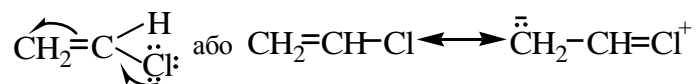
$$R-Cl + NaI \xrightarrow{\text{ацетон}} R-I + NaCl$$



Вінільні галогенопохідні алкенів

Електронна будова

Хлор в хлористому вінілі $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, хлористому вінілідені $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ та дихлороетилені $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ (а також бром і йод) мало реакційноздатні у звичайних для галогеноалканів реакціях заміщення. Це пов'язано зі слабким мезомерним ефектом, який діє у напрямку протилежному звичайній поляризації зв'язку $\text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$:



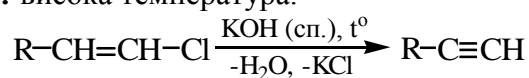
Часткова (слабка) подача вільної електронної пари хлору в спільне володіння сусіднього атома карбону (+*M*-ефект) не може нейтралізувати позитивний заряд цього атома карбону. Наслідок цього – часткова двозв'язаність хлору з карбоном і зменшення відстані $\text{C}-\text{Cl}$ в порівнянні з галогеноалканами, а також часткова подача π -електронного олефінового зв'язку до крайнього атома карбону. Обидва атоми карбону залишаються позитивно зарядженими. Позитивний заряд на двох атомах карбону створюється сильним *-I*-ефектом хлору. Все це зменшує дипольний момент молекули ($\mu(\text{CH}_2=\text{CHCl}) = 1,5 \text{ D}$, $\mu(\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}) = 2 \text{ D}$) і робить зв'язок хлору з карбоном менш полярним і менш реакційноздатним до реакцій нуклеофільного заміщення

Хімічні властивості вінільних галогеноалкенів

У звичайних умовах галоген в галогеновінілах не заміщується на нуклеофільні частинки

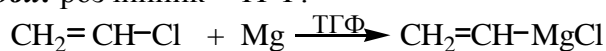
Реакції елімінування

Реагент: спиртовий розчин KOH або NaOH.
Умови: висока температура.



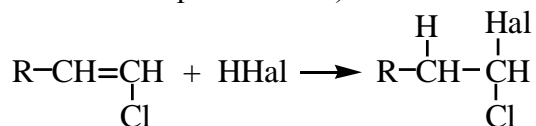
Взаємодія з металами

Реагент: Mg.
Умови: розчинник – ТГФ.



Реакції приєднання

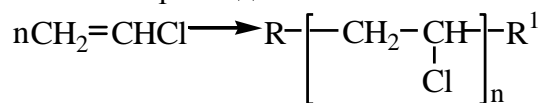
Приєднання галогенів, гідроген галогенідів та інших електрофільних реагентів (за правилом В. Марковникова).



Напрямок приєднання пояснюється в реакціях A_E алкенів

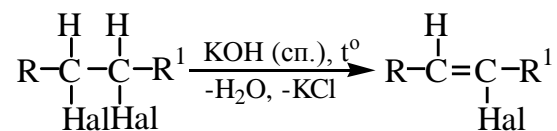
Полімеризація

Умови: kat або пероксиди.



Реагент: спиртовий розчин KOH або NaOH.

Умови: нагрівання.

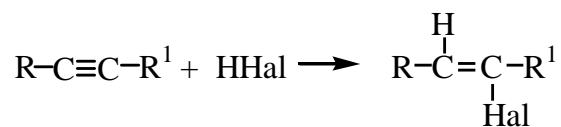


Елімінавання (відщеплення) гідроген галогеніду від 1,2-дигалогеналканів

Одержання вінільних галогеноалкенів

Приєднання гідроген галогенідів до алкінів

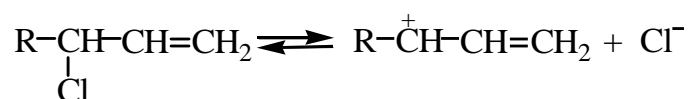
Реагент: HHal.



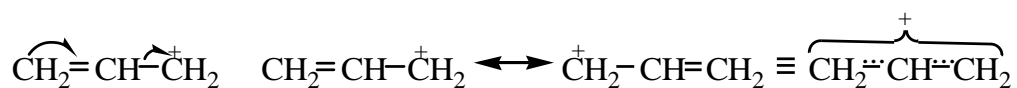
Алільні галогеноалкени

Електронна будова

Хлористий аліл, його похідні та гомологи дуже легко дисоціюють:



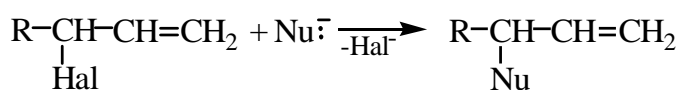
Це результат більшої стійкості алільного карбокатиона в порівнянні з алкільним катионом. За рахунок мезомерного ефекту позитивний заряд алільного карбокатиона не локалізується на насиченому атомі карбону, а частково гаситься переміщенням електронів подвійного зв'язку, внаслідок чого виникає частковий позитивний заряд на крайньому ненасиченому атомі карбону. Позитивний заряд розподіляється між двома крайніми атомами карбону алільної системи, які є еквівалентними:



Хімічні властивості алільних галогеноалкенів

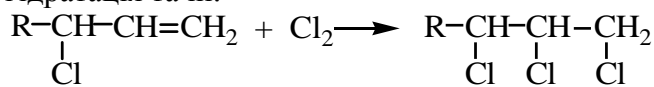
**Реакції
нуклеофільного
заміщення**

Гідроліз, амоноліз, алкоголіз та ін.



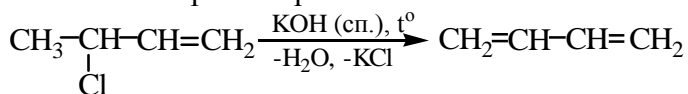
**Реакції
електрофільного
приседнання**

Галогенування, гідрогенгалогенування,
гідратація та ін.

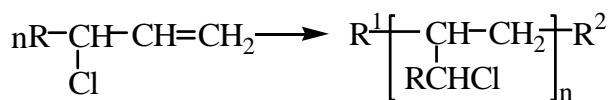


**Реакції
елімінування**

Реагент: спиртовий розчин KOH.



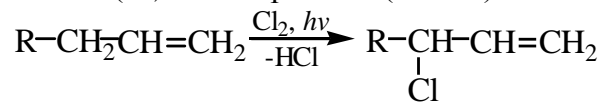
Полімеризація



Реакція М. Львова

Реагент: Cl₂ або Br₂.

Умови: УФ-випромінювання (*hν*) або нагрівання (400 °С).

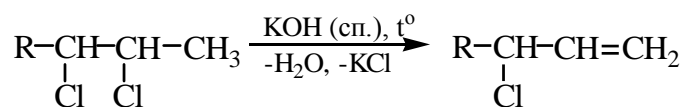


Радикальне галогенування алкенів

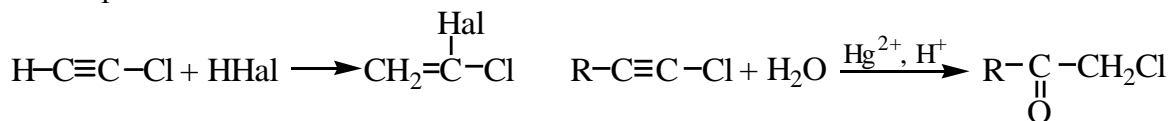
Одержання алільних галогеноалкенів

Дегідрогалогенування 1,2-дигалогеноалканів

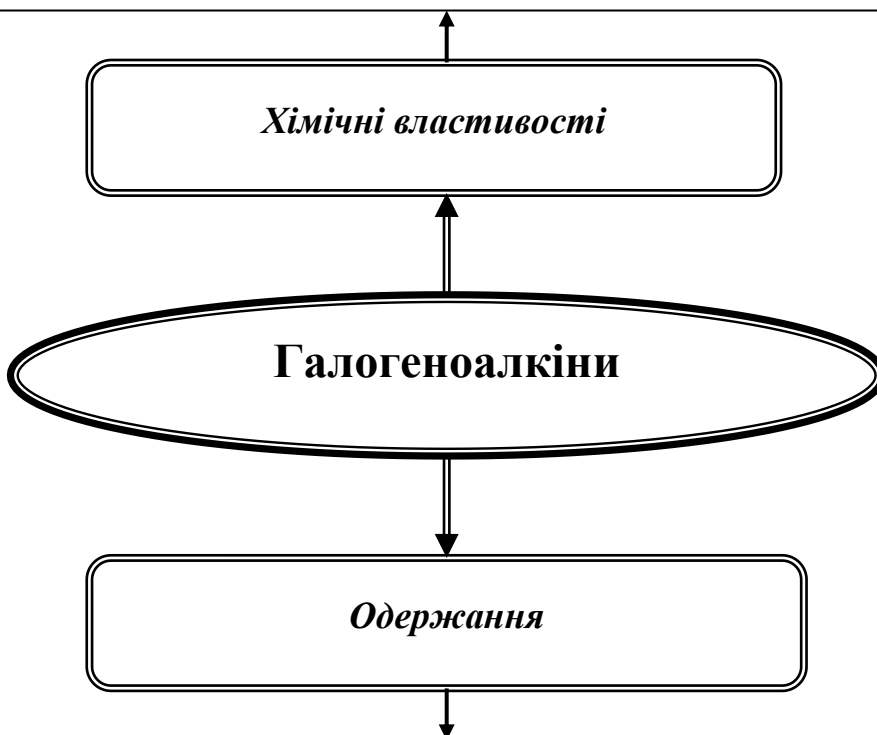
Реагент: спиртовий розчин KOH.



Перші представники ряду (хлороацетилен, дихлороацетилен, бромоацетилен) нестійкі, при зіткненні з повітрям вибухають. Потрійний зв'язок зберігає здатність вступати в реакції приєднання:



Відомі реакції нуклеофільного заміщення атома галогену у потрійного зв'язку. Потрійний зв'язок впливає на галоген в α -положенні. Наприклад, хлор в 3-хлоропроп-1-іні дуже рухливий

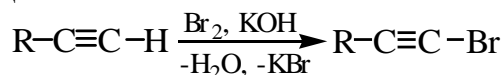


1. Безпосереднє галогенування

Вихідні сполуки: ацетилен та монозаміщені ацетилени.

Реагент: Hal_2 .

Умови: лужне середовище.

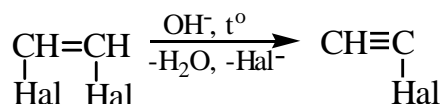


2. Реакції елімінування

Вихідні сполуки: дигалогеноалкени, тригалогеноалкени, тетрагалогеноалкени.

Реагент: спиртовий розчин KOH або NaOH .

Умови: нагрівання.



Арилгалогеніди

Арилгалогенідами називаються сполуки, що містять атом галогену, який безпосередньо зв'язаний з ароматичним кільцем та мають загальну формулу Ar-Hal

*Електронна
будова*

Хімічні властивості

Одержання

*Реакції електрофільного
заміщення в ароматичному
кільці*

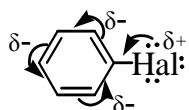
*Реакції нуклеофільного
заміщення в ароматичному
кільці*

*Утворення реактивів
Грін'єра*

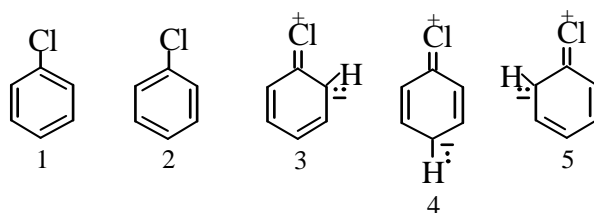
Арилгалогеніди

Електронна будова

Атом галогену виявляє позитивний мезомерний ефект (+M):



Внаслідок спряження змінюється розподіл електронної густини і змінюється характер зв'язку C–Hal. Наприклад, хлоробензен можна розглядати як гібрид не тільки двох структур Кекуле (1, 2), а також як гібрид ще трьох структур (3, 4, 5), в яких хлор зв'язаний з атомом карбону подвійним зв'язком:

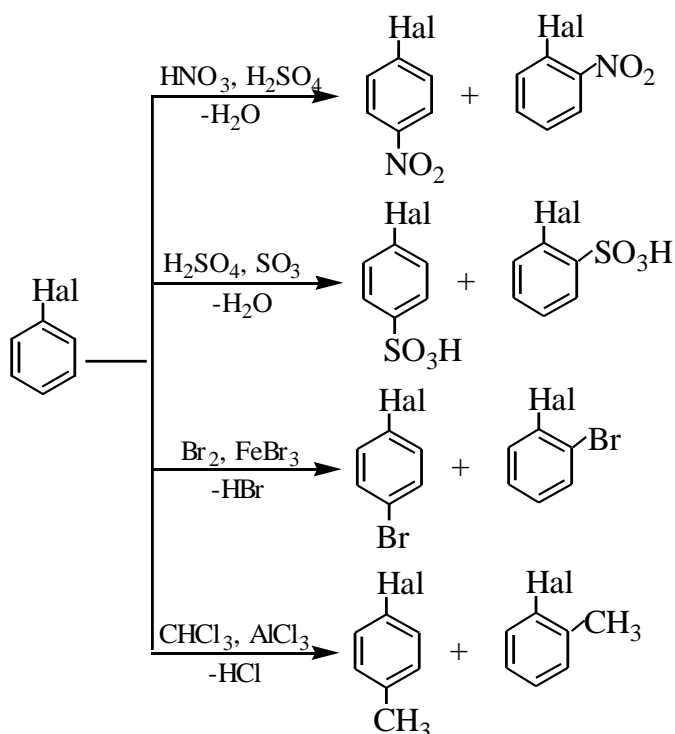


Таким чином, зв'язок C–Cl більш міцний, ніж в галогеноалканах. Цим можна пояснити низьку реакційну здатність арилгалогенідів в реакціях нуклеофільного заміщення

Хімічні властивості арилгалогенідів

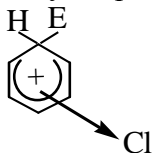
Реакції електрофільного заміщення в ароматичному кільці

Арилгалогеніди вступають в реакції нітрування, сульфування, галогенування, алкілування за Фріделем-Крафтсом в більш жорстких умовах, ніж арени.



Галогени дезактивують бензенове кільце і орієнтують інший замісник в *орто*- і *пара*-положення. Реакційна здатність визначається більш сильним негативним індукційним ефектом, а орієнтація – позитивним мезомерним.

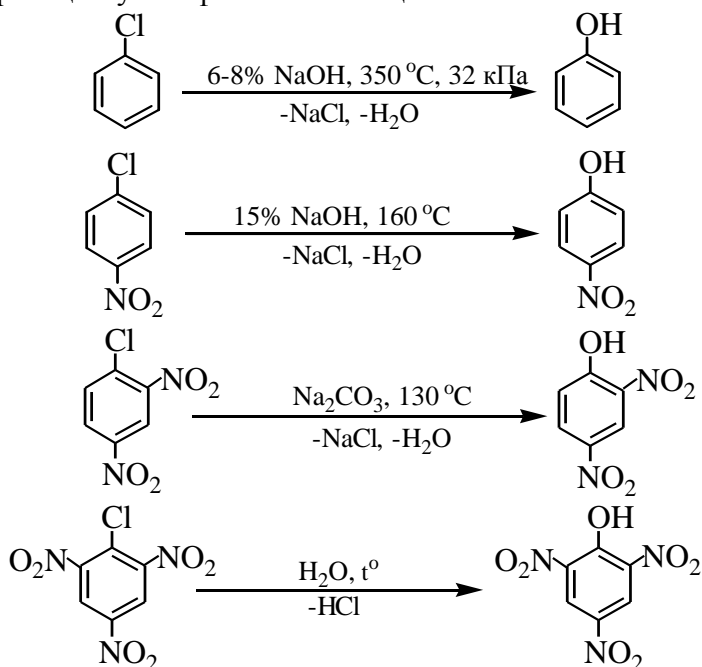
Хлор відтягує електрони, дестабілізує карбокатион, дезактивує ядро:



Хімічні властивості арилгалогенідів

Нуклеофільне заміщення в арилгалогенідах

Арилгалогеніди характеризуються дуже низькою реакційною здатністю по відношенню до нуклеофільних реагентів OH^- , OR^- , NH_3 , CN^- . Однак, наявність деяких груп в певних положеннях кільця активує галоген в арилгалогенідах по відношенню до реакції нуклеофільного заміщення:

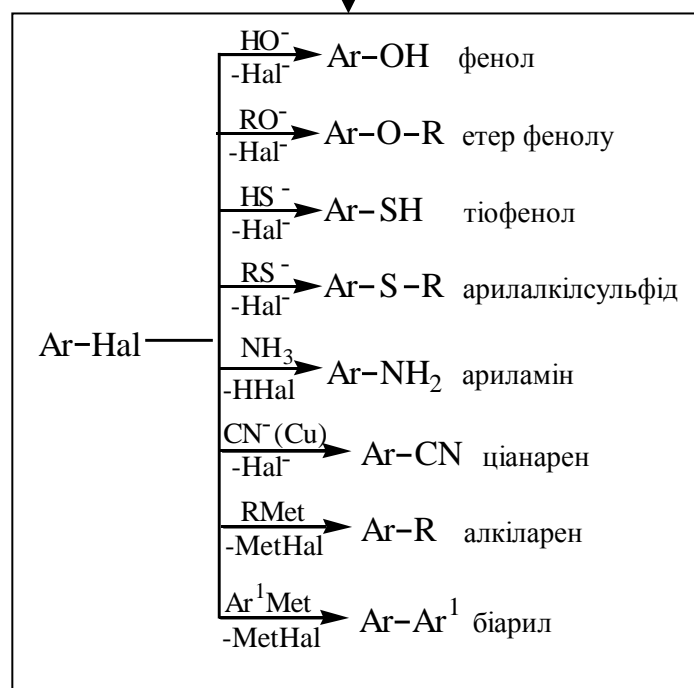


В реакціях нуклеофільного заміщення в ароматичному ряду, як і при електрофільному заміщенні, вплив замісника на реакційну здатність обумовлений його здатністю притягувати або подавати електрони.

Групи атомів, які відтягують електрони ($-\text{NO}_2$, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$), знаходячись в *орто*- і *пара*- положеннях, активують галоген в реакціях нуклеофільного заміщення

Хімічні властивості арилгалогенідів

Реакції нуклеофільного заміщення галогеноаренів



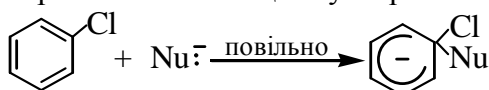
Хімічні властивості арилгалогенідів

*Механізм бімолекулярного нуклеофільного
заміщення в ароматичному ряду*

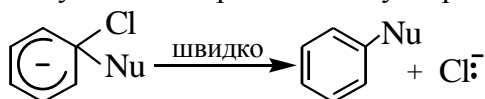
*Механізм
присднання-відщеплення*

*Механізм
елімінування-присднання*

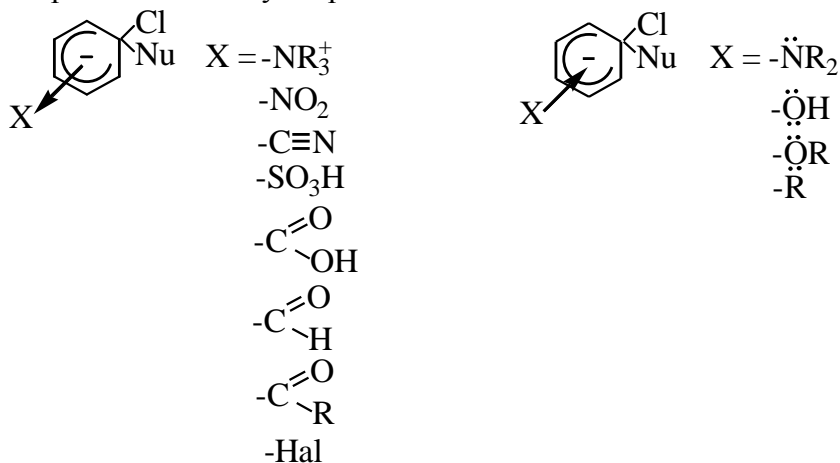
1. Атака нуклеофільного реагента по кільцю з утворенням карбоаніона:



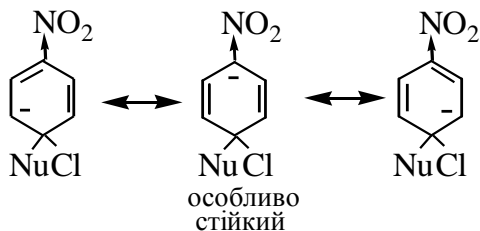
2. Виривання йона галогену з цього карбоаніона з утворенням продукту реакції:



Група, що відтягує електрони стабілізує карбоаніон і прискорює реакцію. Група, що подає електрони дестабілізує карбоаніон:



При нуклеофільному заміщенні (NO₂ відтягує електрони) другий замісник вступає в орто- чи пара-положення:

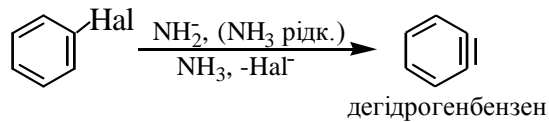


Хімічні властивості арилгалогенідів

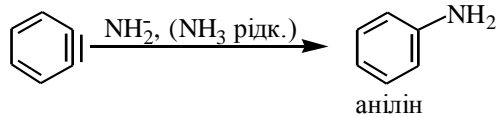
Механізм елімінування-приєднання

Електроноакцепторні групи активують арилгалогеніди в реакціях нуклеофільного заміщення. За відсутності активації такого типу реакції заміщення можуть проходити, якщо використовувати дуже сильну основу. Однак, під дією основ механізм інший:

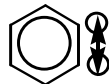
1. Елімінування



2. Приєднання

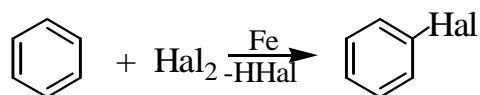


Дегідрогенбензен має структуру, в якій додатковий зв'язок утворений між двома атомами карбону за рахунок бокового перекривання sp^2 -орбіталей:



Реагент: Cl₂ або Br₂.

Умови: каталізатор (кислота Льюїса).

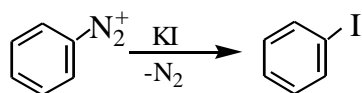
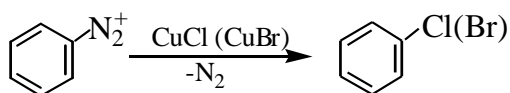


*Галогенування аренів або
алкіларенів в ядро*

**Одержання
галогеноаренів**

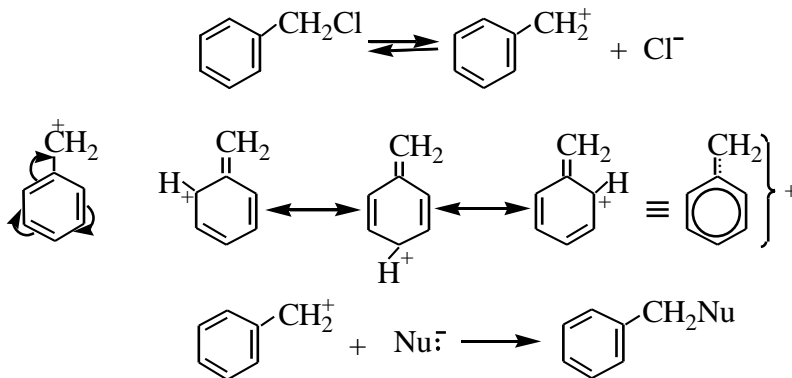
Розклад арендіазонієвих сполук

Реагент: CuCl, CuBr, KI.



Бензильні галогеніди

Бензильні галогеніди легко (як і алільні) вступають в реакції нуклеофільного заміщення, тому що легко відбувається дисоціація і утворюється стійкий бензильний карбокатион:



Механізм заміщення S_N1

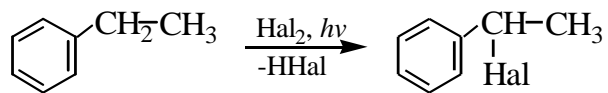
Реакції нуклеофільного заміщення моногалогенопохідних вуглеводнів

Легкість заміщення галогену в монопохідних вуглеводнів

алільні }
бензильні } > третинні > вторинні > первинні > метильні > вінільні > арильні

Реагент: Hal₂ (Cl₂, Br₂).

Умови: УФ-випромінювання.

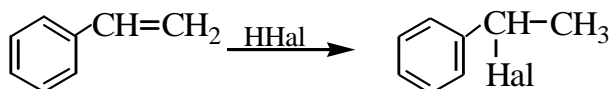


Галогенування алкіларенів

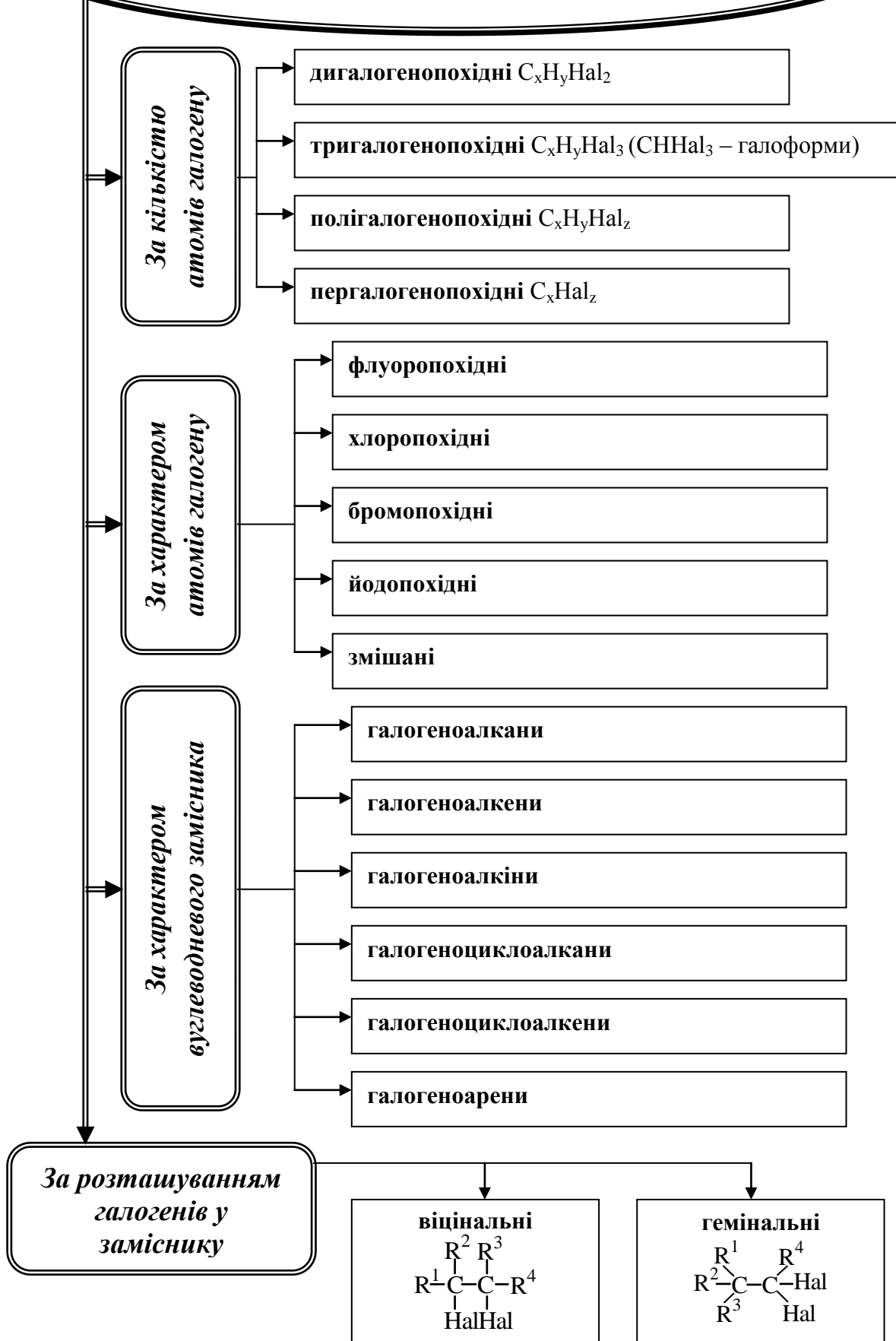
Одержання бензильних галогенідів

Присєднання гідроген галогенідів до алкеніларенів

Реагент: HHal (HCl, HBr, HI).



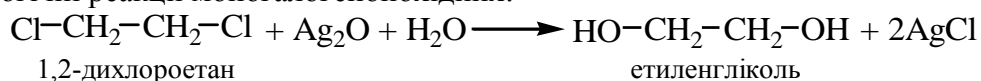
Полігалогенопохідні вуглеводнів (класифікація)



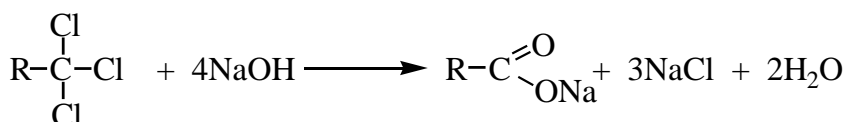
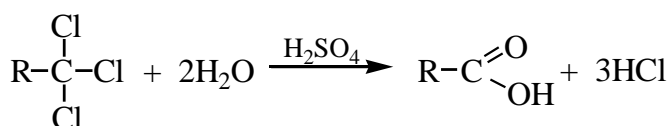
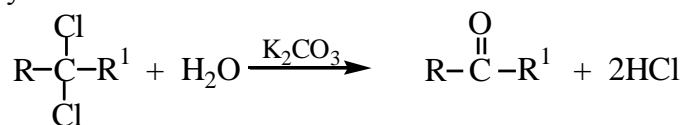
Хімічні властивості полігалогенопохідних вуглеводнів

Реакції нуклеофільного заміщення

Полігалогенопохідні з галогенами у різних атомів карбону вступають в аналогічні реакції моногалогенопохідних:

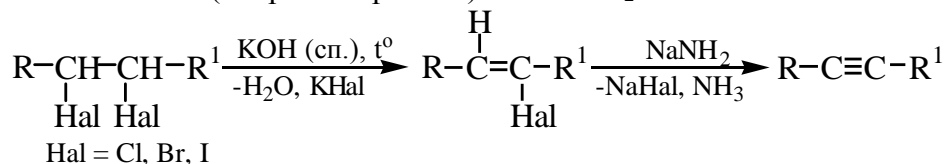


Галогенопохідні алканів з двома і більше атомами галогену у одного атома карбону значно більш інертні і, як правило, їх гідроліз відбувається в більш жорстких умовах:



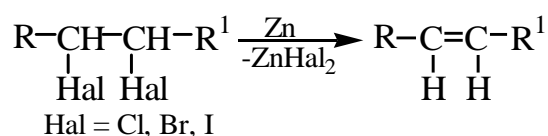
Дегідрогеногалогенування віцінальних дигалогенідів

Реагент: KOH (спиртовий розчин) або NaNH₂.



Дегалогенування віцінальних дигалогенідів

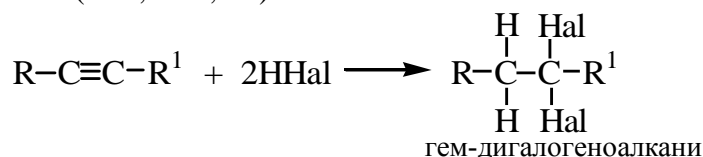
Реагент: Zn.



Одержання полігалогенопохідних вуглеводнів

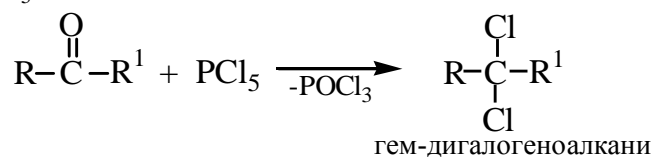
Приєднання гідроген галогенідів до алкінів

Реагент: HHal (HCl , HBr , HI).



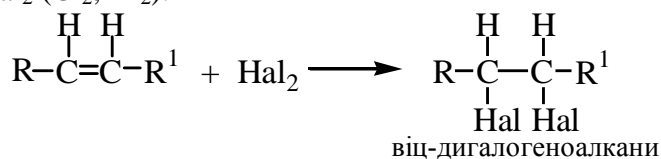
Взаємодія альдегідів та кетонів з PCl_5

Реагент: PCl_5 .



Приєднання галогенів до алкенів

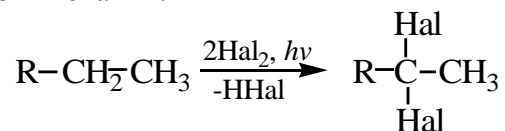
Реагент: Hal_2 (Cl_2 , Br_2).



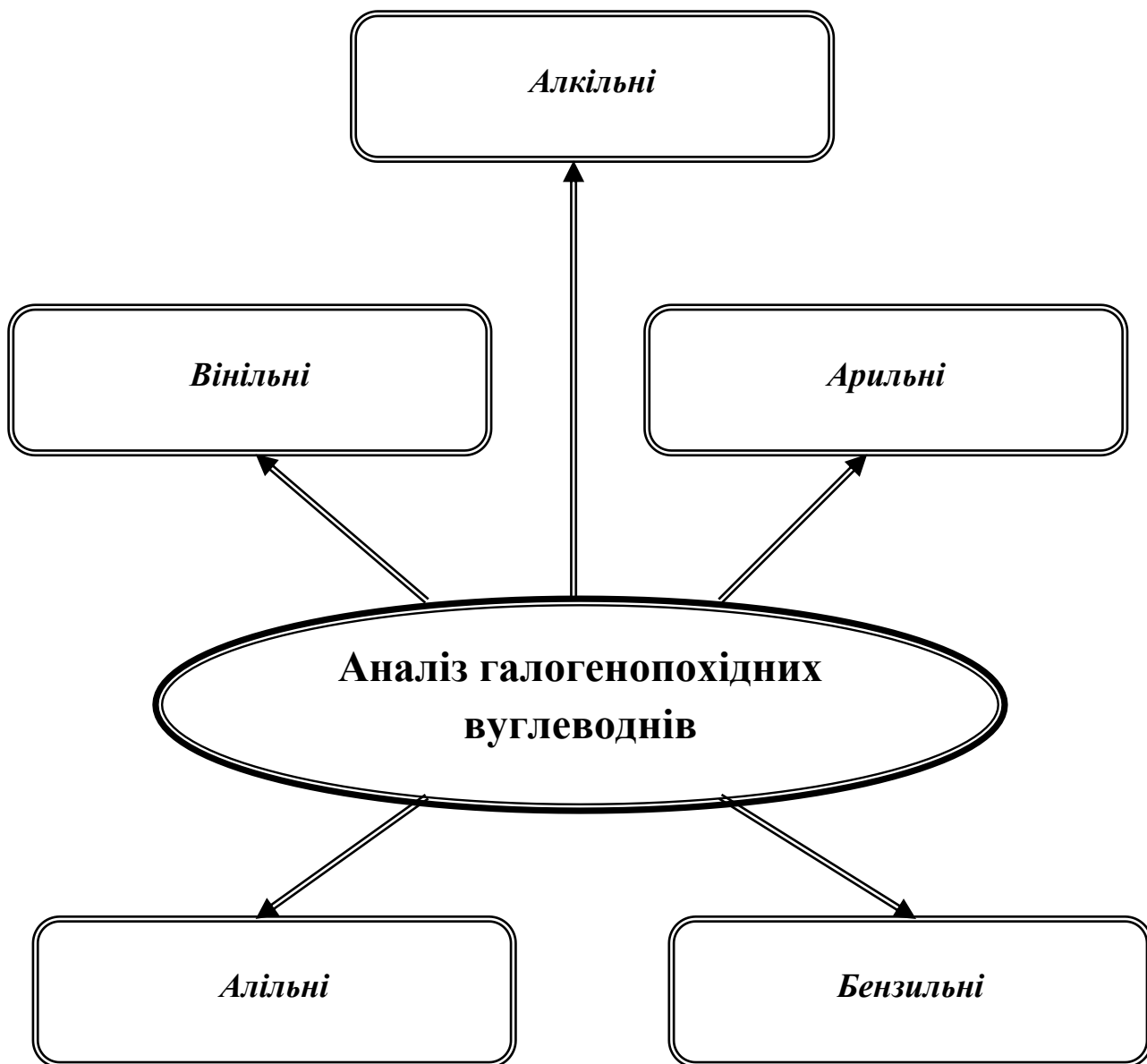
Радикальне галогенування алканів

Реагент: Hal_2 (Cl_2 , Br_2).

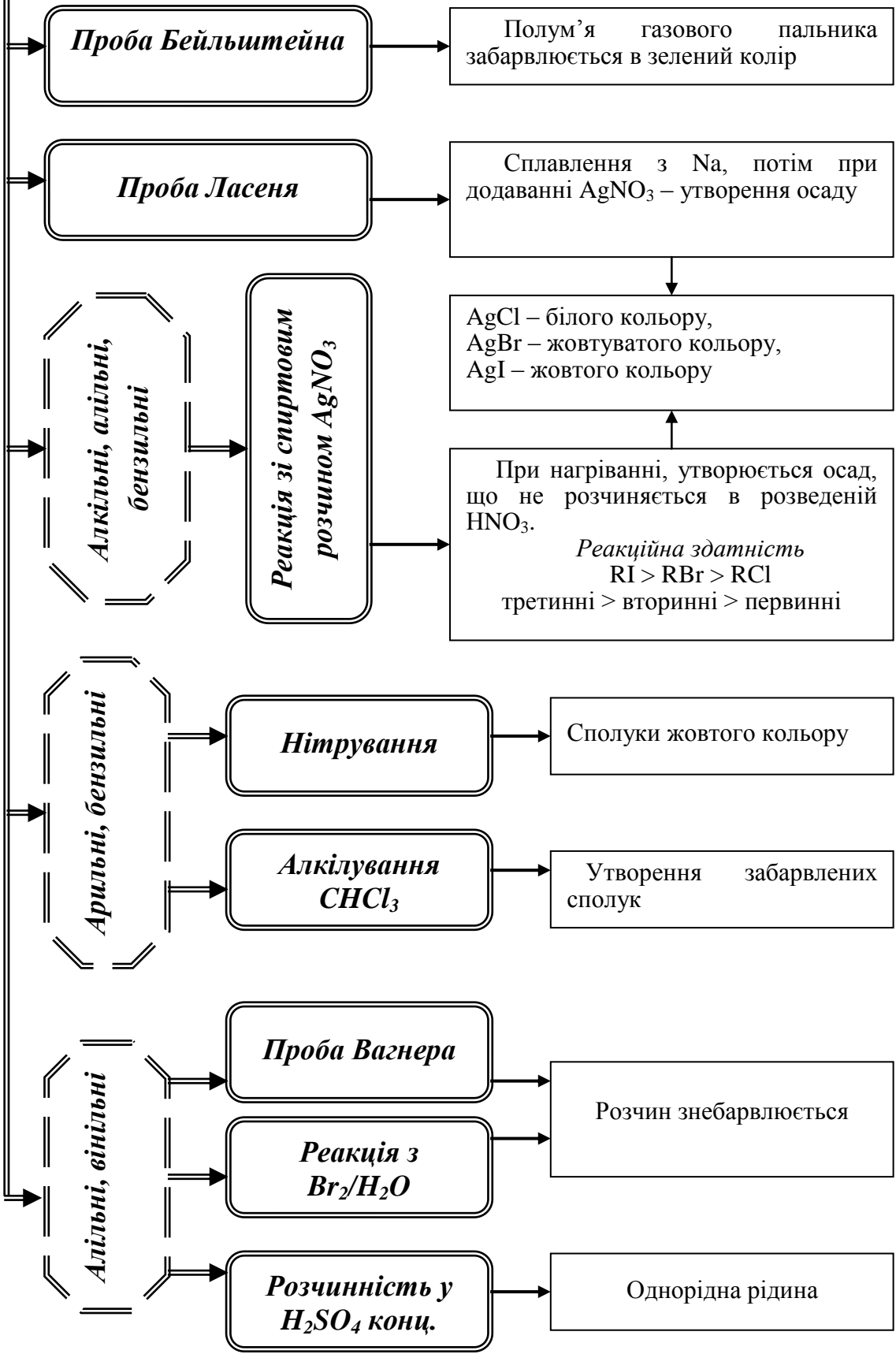
Умови: УФ-випромінювання.



Недолік: утворення суміші різних продуктів заміщення



Аналіз галогенопохідних вуглеводнів



**Аналіз галогенопохідних
вуглеводнів**

**Спектральні
методи**

ІЧ-спектроскопія

характеристичні смуги
поглинання, ν , cm^{-1} :

C-F 1400-1000

C-Cl 800-600

C-Br 650-500

C-I 300-500

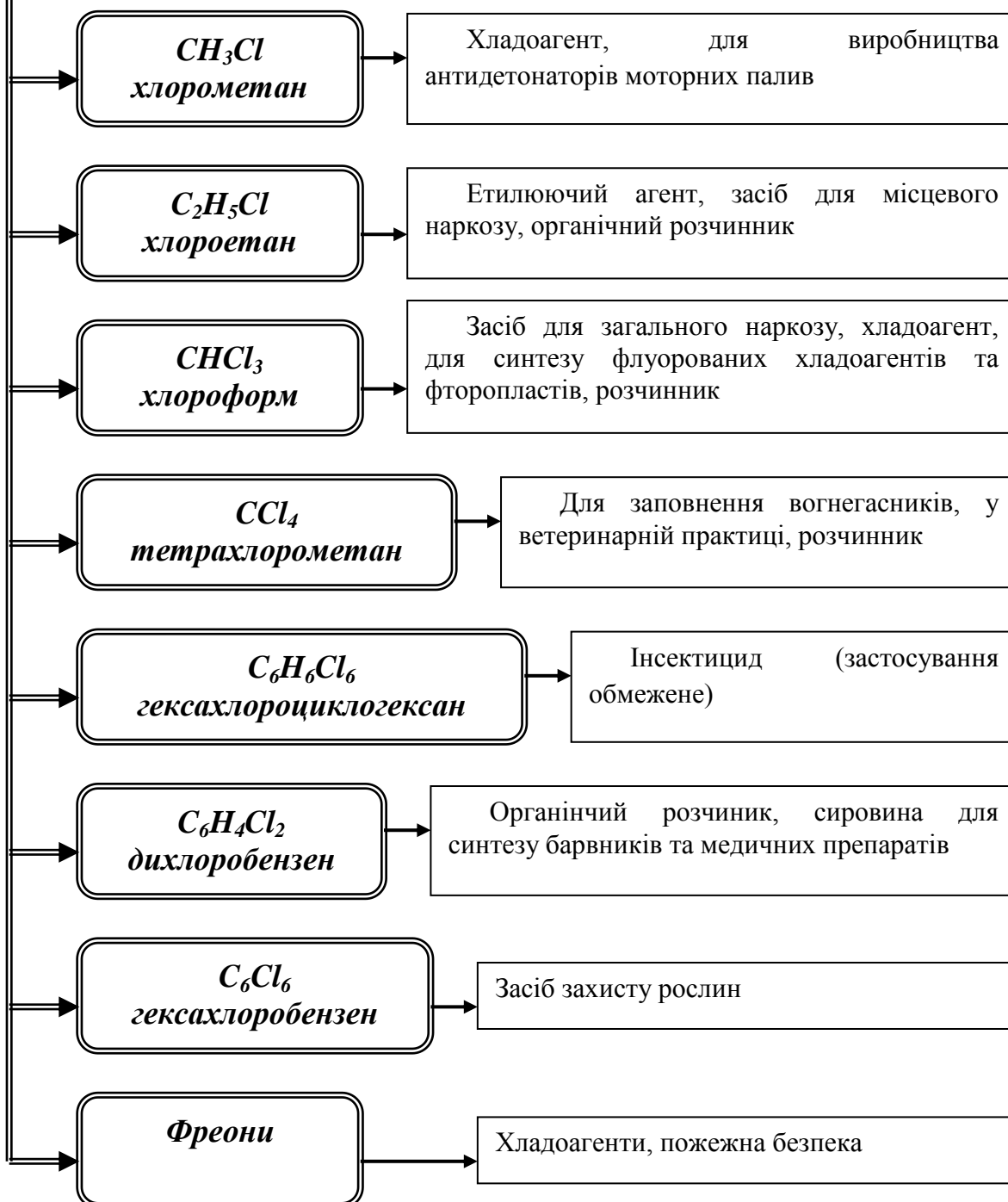
ПМР-спектроскопія

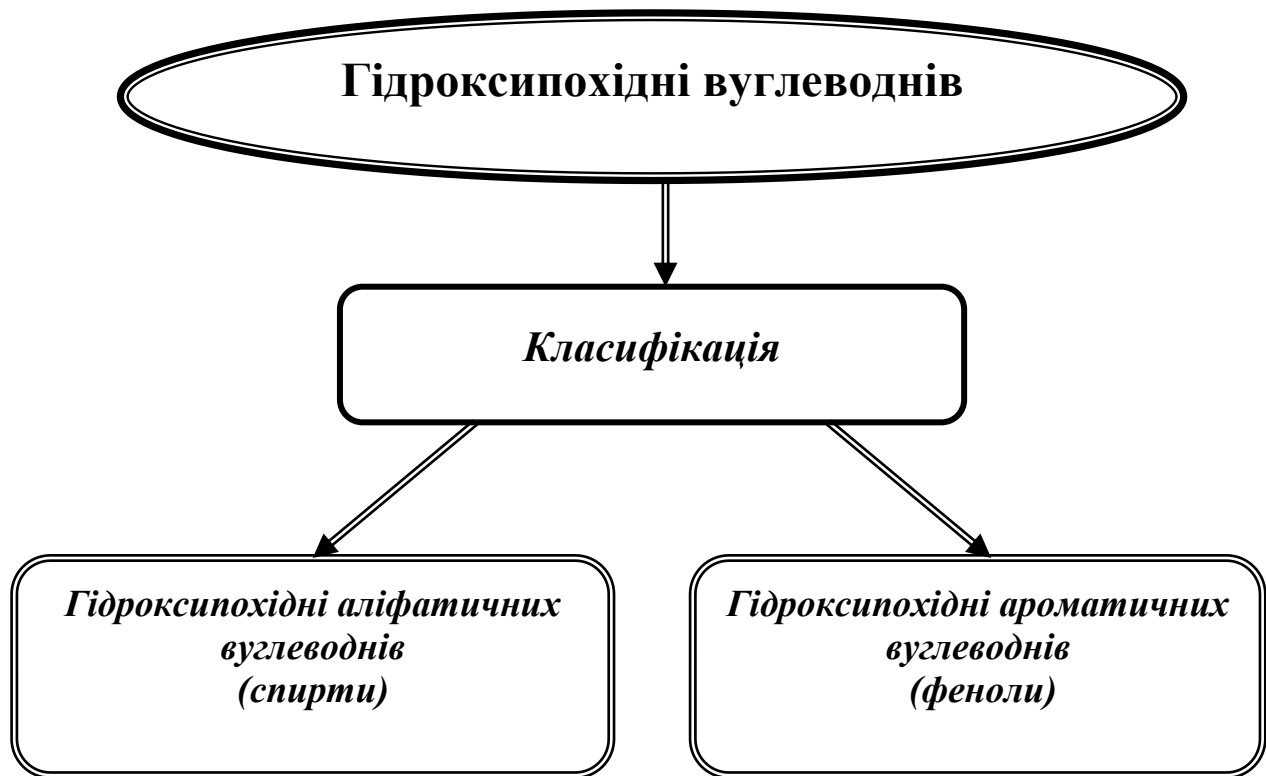
хімічний зсув вільного протона, δ , м.ч.:

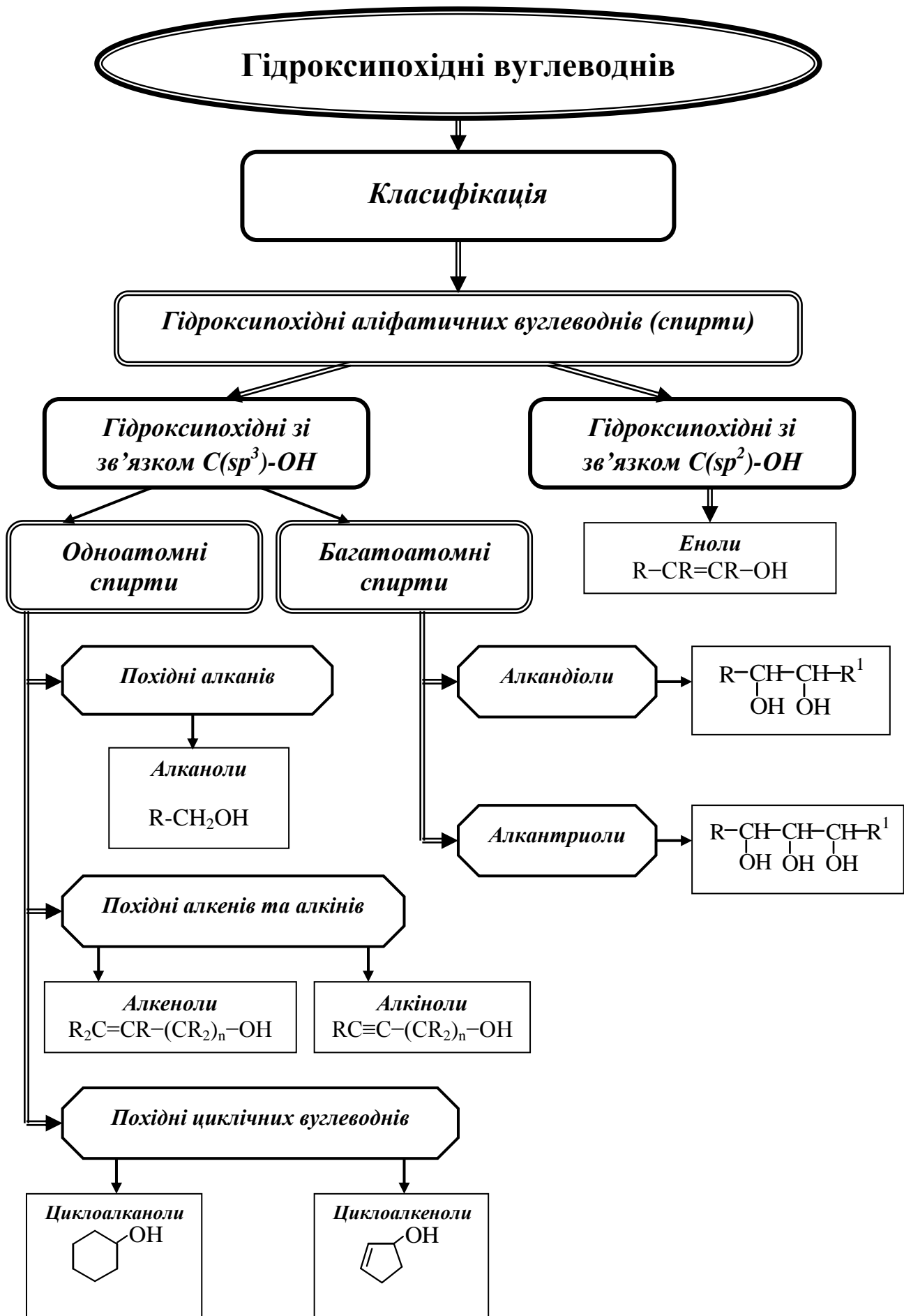
- флуориди HC-F 4-4,5
- хлориди HC-Cl 3-4
- броміди HC-Br 2,5-4
- йодиди HC-I 2-4

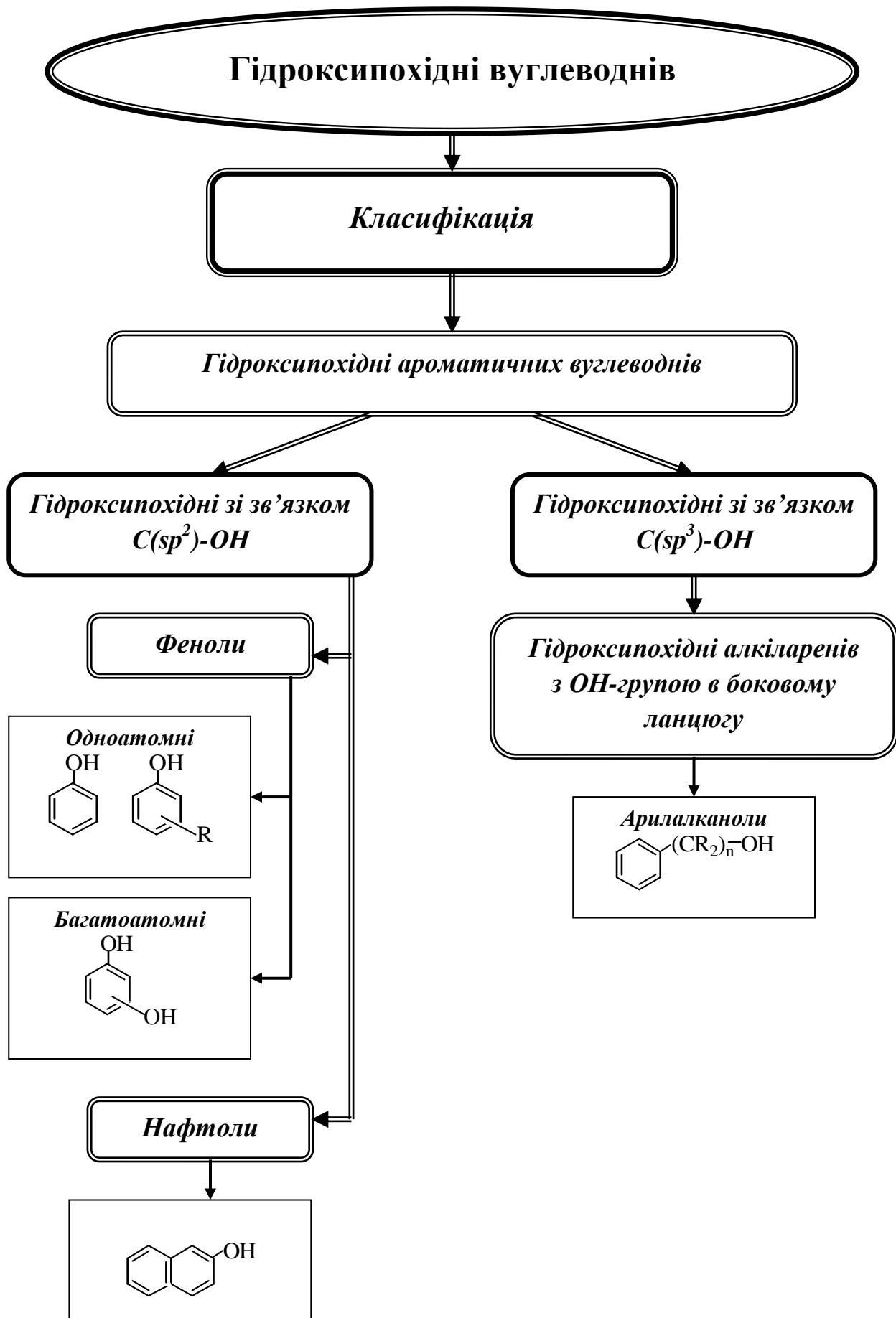
Вихідні речовини для одержання більшості класів органічних сполук; органічні розчинники; застосовуються в медицині, ветеринарії, як медикаменти; в агрономії – інсектициди, гербіциди і стимулятори росту рослин; побуті і техніці, тощо

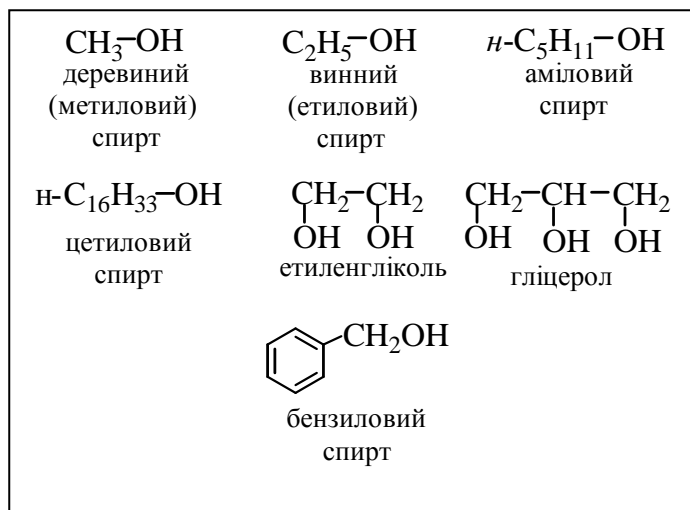
Застосування галогенопохідних вуглеводнів











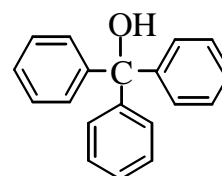
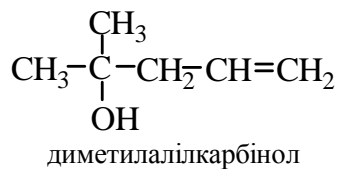
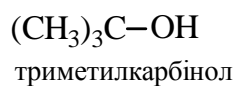
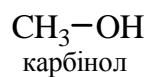
Тривіальна

**Номенклатура
спиртів**

IUPAC

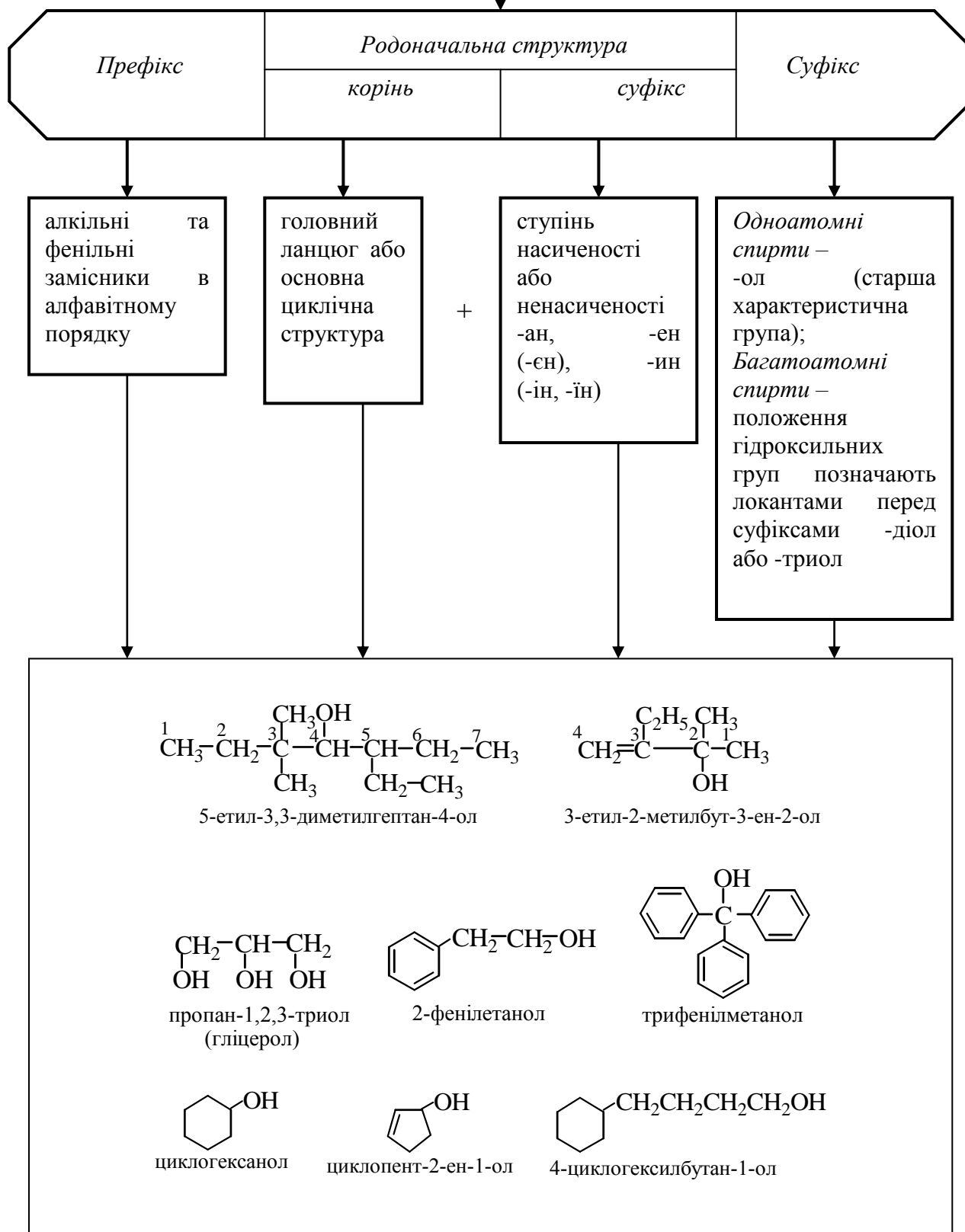
Раціональна

Спирти називають як похідні найпростішого спирту карбінолу:



трифенілкарбінол

Номенклатура IUPAC спиртів



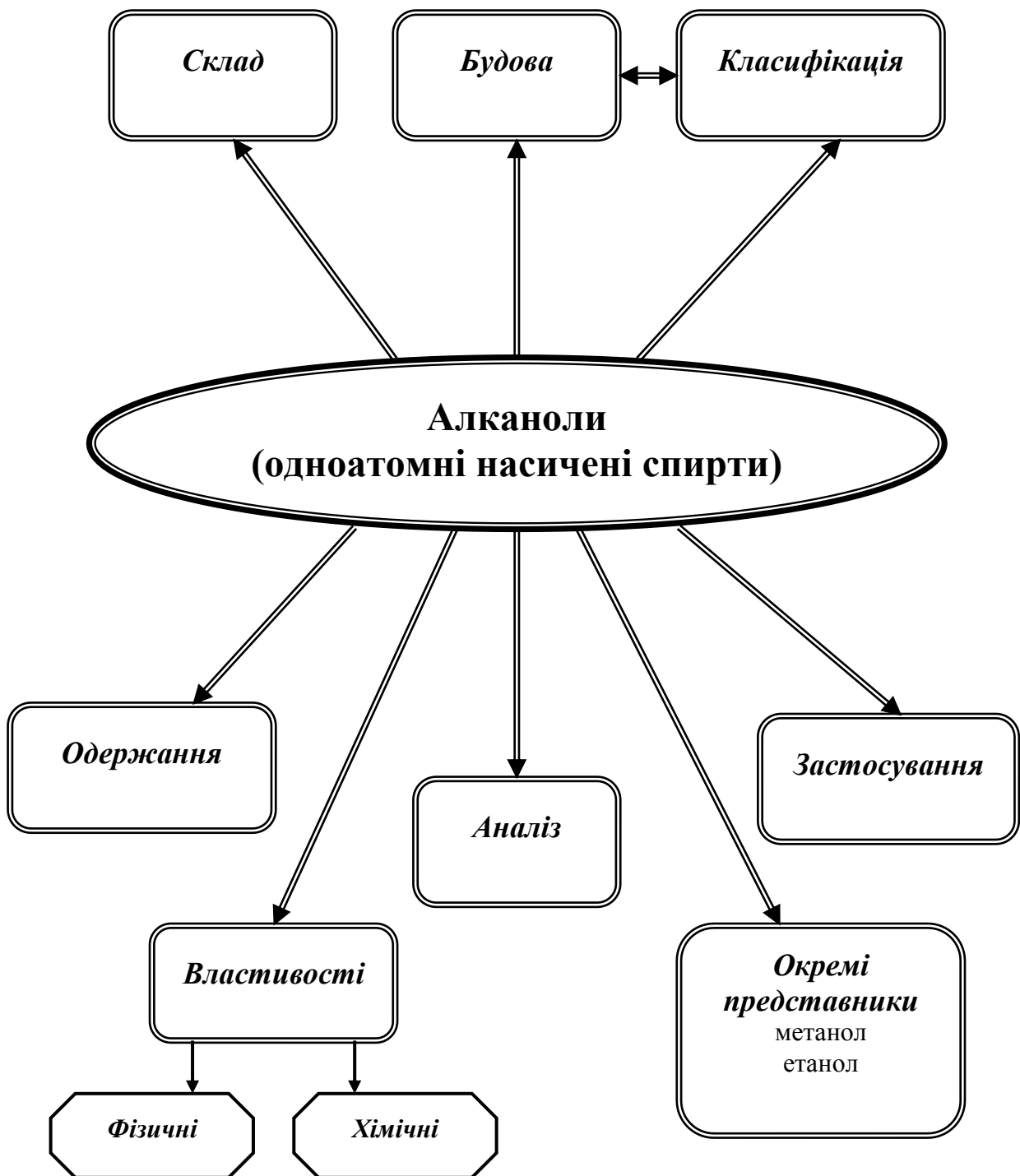
**Формули та назви одноатомних
насичених та ненасичених спиртів
[13]**

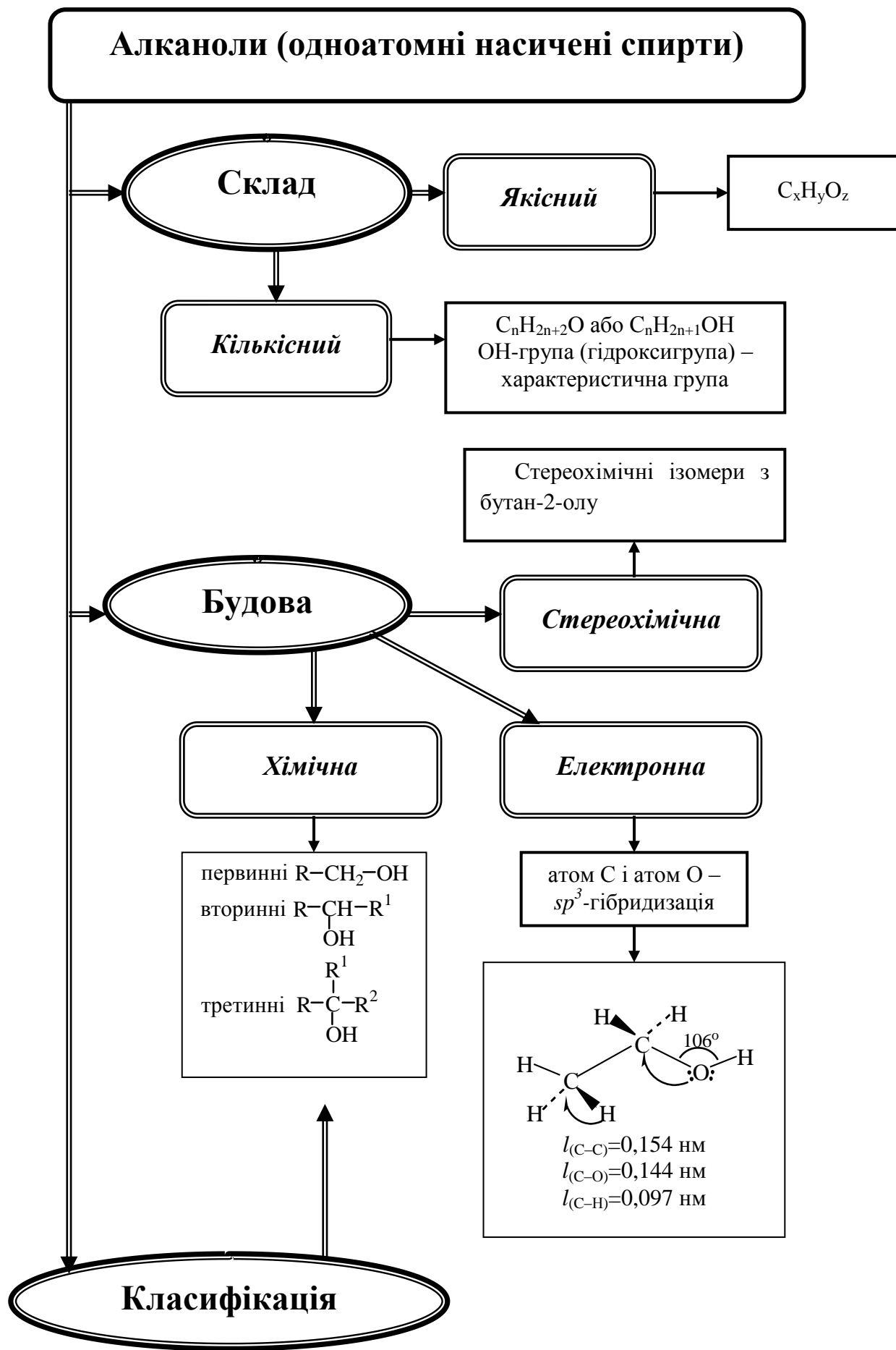
Структурна формула	Систематична назва	Раціональна назва
CH_3OH	метанол	метиловий
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	етанол	етиловий
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	пропан-1-ол	пропіловий
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	пропан-2-ол	ізопропіловий
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	бутан-1-ол	бутиловий
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	бутан-2-ол	<i>втор</i> -бутиловий
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метилпропан-1-ол	ізобутиловий
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-метилпропан-2-ол	<i>трет</i> -бутиловий
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	пентан-1-ол	пентиловий
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-диметилпропан-1-ол	неопентиловий
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$	етенол	вініловий
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	проп-2-ен-1-ол	аліловий
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	проп-2-ін-1-ол	пропаргіловий
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	бут-3-ен-2-ол	метилвінілметанол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-метилбут-3-ін-2-ол	диметилацетиленіл-метанол

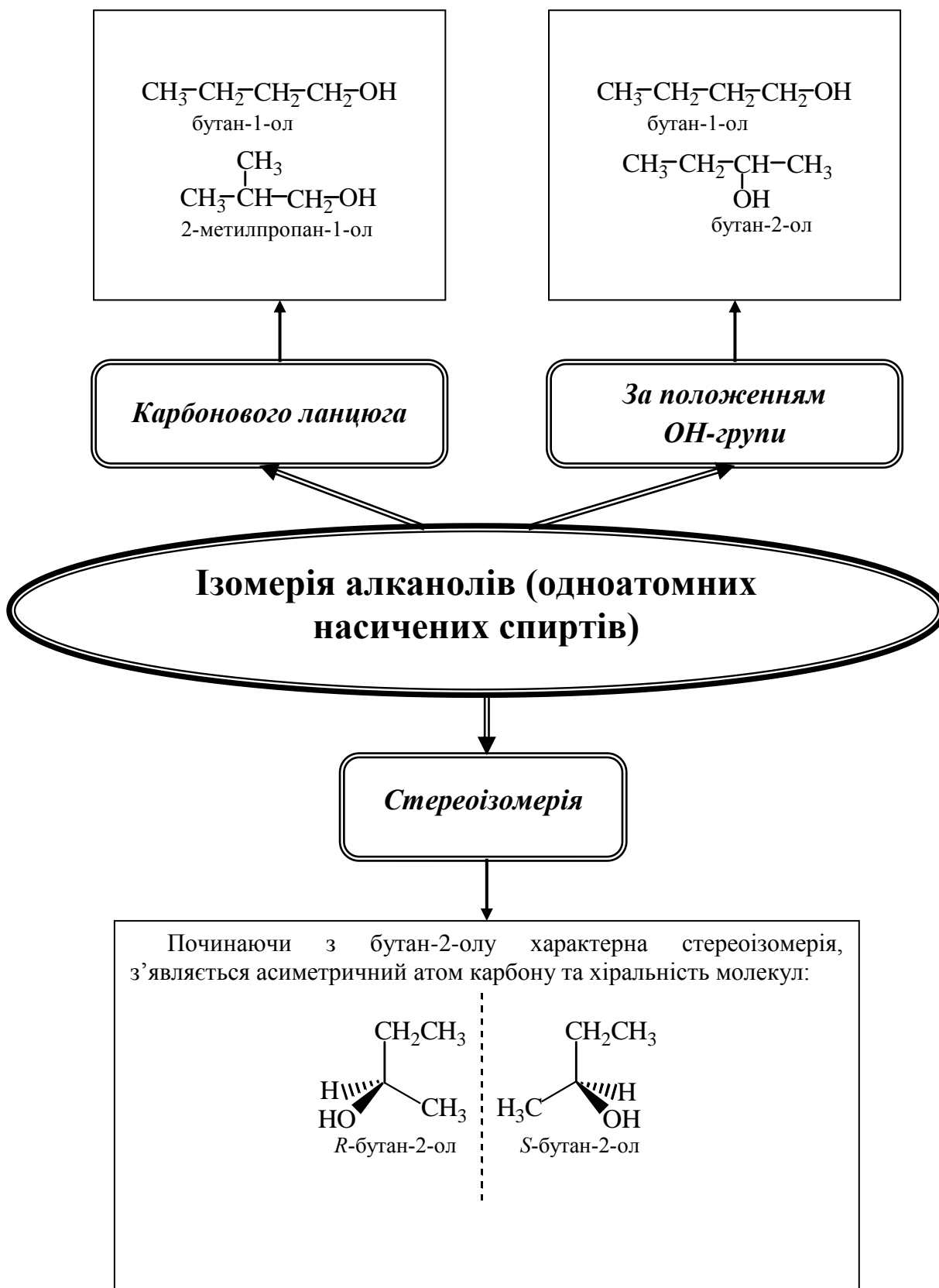
Формули та назви багатоатомних спиртів [13]



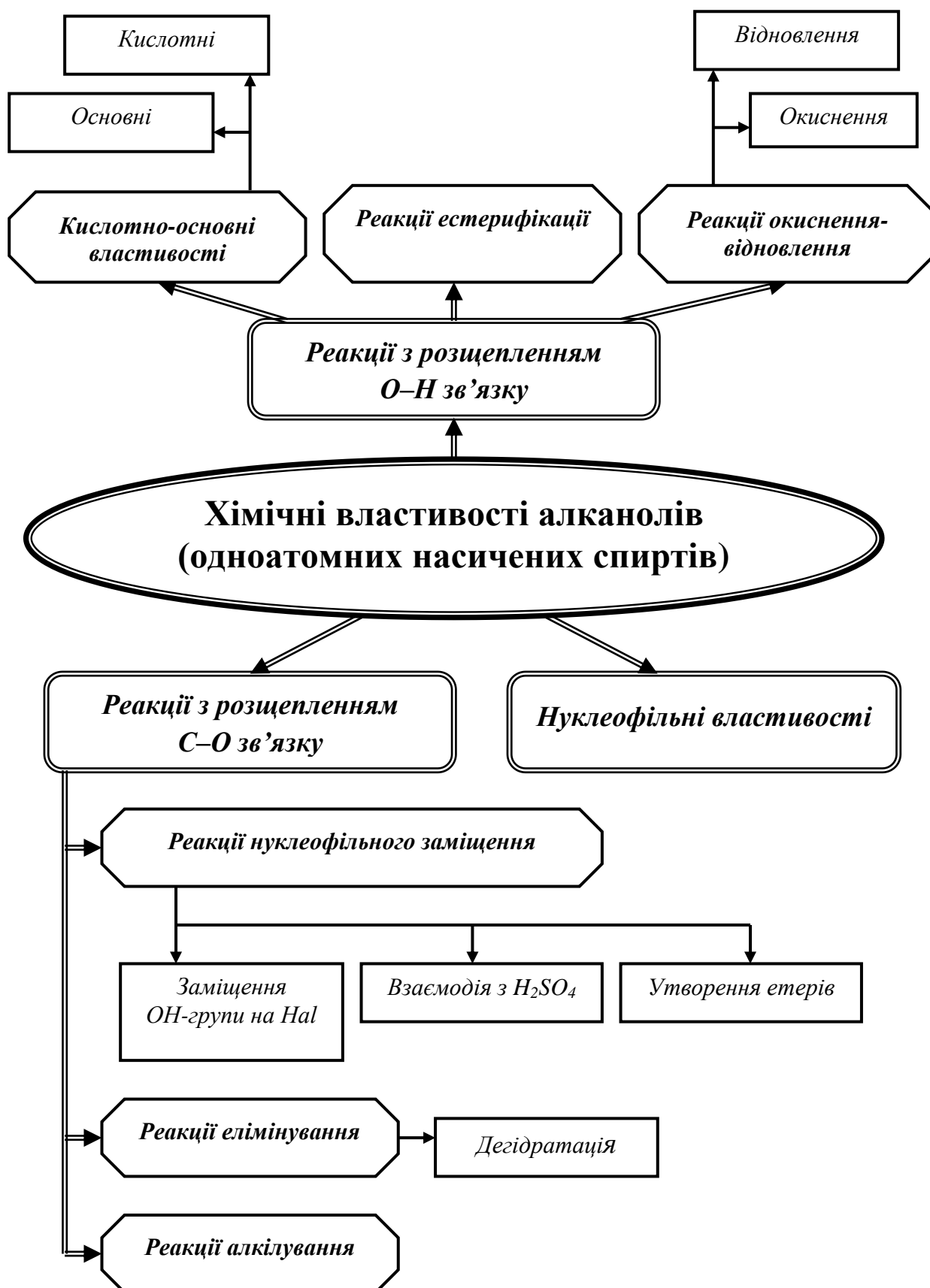
Структурна формула	Систематична назва	Раціональна назва
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	етандіол	етиленгліколь
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	пропан-1,2-діол	α -пропіленгліколь
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	пропан-1,3-діол	β -пропіленгліколь
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	бутан-1,4-діол	γ -бутиленгліколь
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	бутан-1,2-діол	α -бутиленгліколь
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	2-метилпропан-1,2-діол	α -ізобутиленгліколь
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$	2,3-диметилбутан-2,3-діол	тетраметилетиленгліколь (пінакон)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	пропан-1,2,3-триол	гліцерол











Хімічні властивості алканолів (одноатомних насичених спиртів)

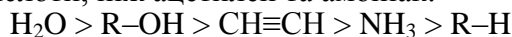
Кислотно-основні властивості

Кислотні властивості

Спирти виявляють кислотні властивості:

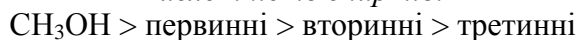


Спирти (за виключенням метанолу) – більш слабкі кислоти, ніж вода, але більш сильні кислоти, ніж ацетилен та амоніак:



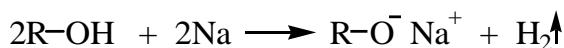
Алкільні замісники володіють +I-ефектом, посилюють електронну густину, збільшують негативний заряд, дестабілізують йон, тому спирти більш слабкі кислоти, ніж вода.

Кислотність спиртів:



Взаємодія з активними металами

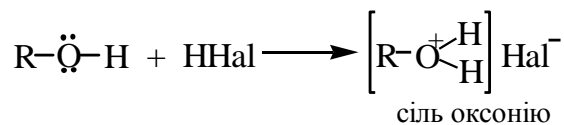
Реагент: лужні метали, Al.



(одноатомні спирти не взаємодіють з розчинами лугів, тому що алканолі легко гідролізуються)

Основні властивості

Зумовлені здатністю неподілених пар електронів атома кисню взаємодіяти з протоном:



Основність спиртів



Електронодонорні замісники збільшують, а електроноакцепторні – зменшують основність спиртів

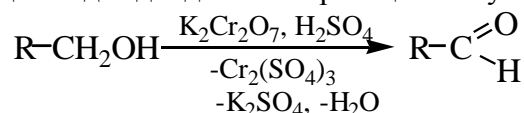
Реакції окиснення-відновлення

 Хімічні властивості алканолів
(одноатомних насичених спиртів)

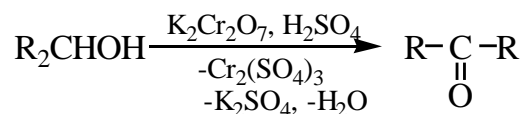
Окиснення $K_2Cr_2O_7$

Реагент: $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, $CrO_3 + CH_3COOH$, $CrO_3 + \text{піридин}$.

Первинні спирти при дії хромової суміші окиснюються до альдегідів (якщо альдегід відганяти з реакційної суміші):



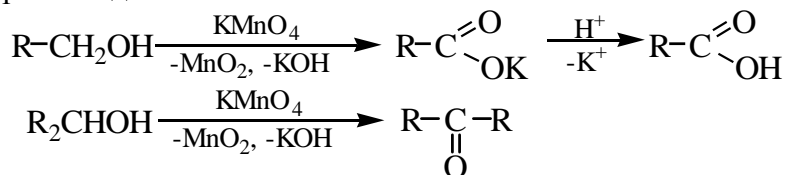
Вторинні спирти при дії хромової суміші окиснюються до кетонів:



Окиснення $KMnO_4$

Реагент: $KMnO_4$.

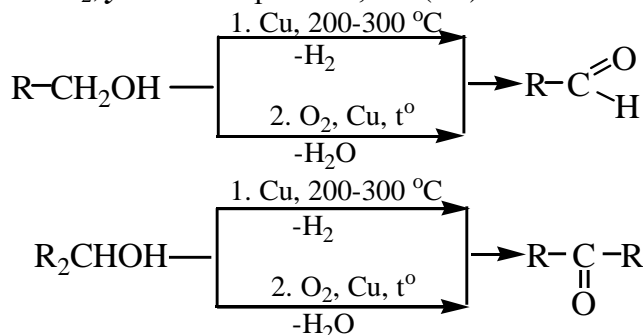
Первинні спирти окиснюються до карбонових кислот, вторинні – до кетонів:



Дегідрування

1. **Умови:** нагрівання (200-300 °C), kat (Cu).

2. **Реагент:** O_2 , **умови:** нагрівання, kat (Cu).



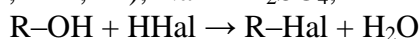
Третинні спирти окиснюються в жорстких умовах з розривом зв'язку C-C

Хімічні властивості алканолів (одноатомних насичених спиртів)

Реакції нуклеофільного заміщення (S_N)

Заміщення OH -групи на Hal

Реагент: $HHal$ (HCl , HBr , HI), $NaBr+H_2SO_4$, $Zn+HCl$ (реактив Лукаса).



Реакційна здатність $HHal$:



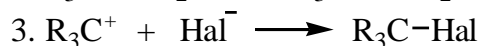
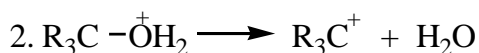
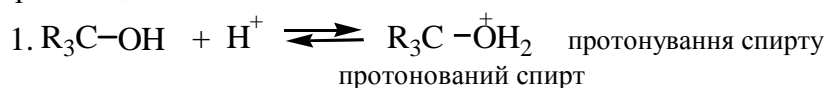
Реакційна здатність ROH :

алільні, бензильні > третинні > вторинні > первинні

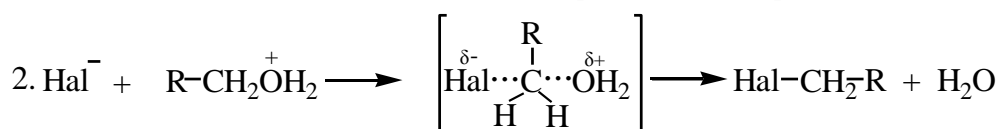
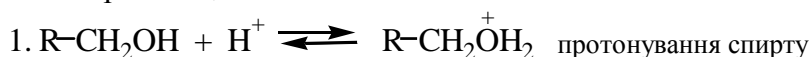
Механізм реакції (див. одержання алкілгалогенідів)

Перша стадія – протонування спирту кислотою (OH -група – група, яка важко відщеплюється, H_2O – відщеплюється легше).

Третинні спирти – S_N1

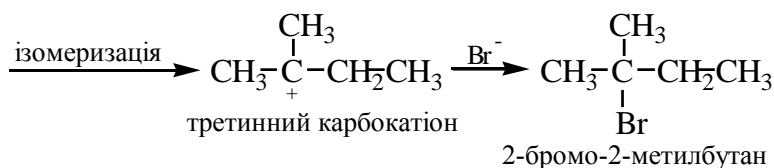
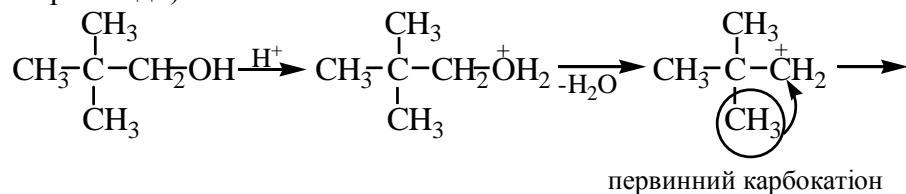


Первинні спирти – S_N2



Можливо перегрупування.

Неопентилловий спирт – первинний, але реагує за механізмом S_N1 , а не за S_N2 (стеричні перешкоди):

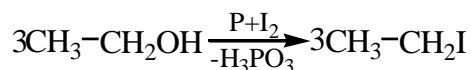
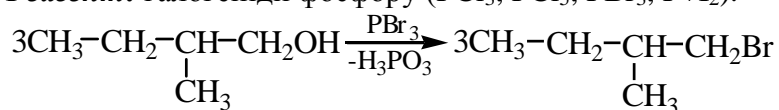


Хімічні властивості алканолів (одноатомних насичених спиртів)

Реакції нуклеофільного заміщення (S_N)

Заміщення OH -групи на Hal

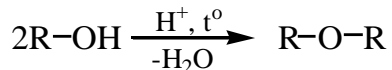
Реагент: галогеніди фосфору (PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , PI_2).



Утворюються галогеноалкани. Ізомеризація відсутня.

Утворення етерів

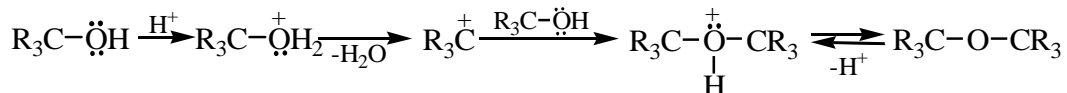
Умови: кисле середовище (H_2SO_4 (конц.)), нагрівання (140°C).



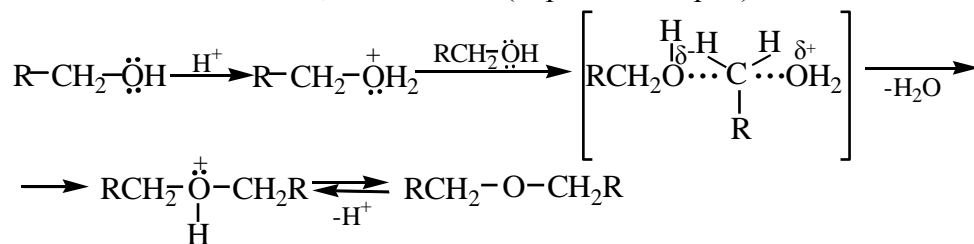
Механізм

Протонований спирт виступає як субстрат, а інша молекула спирту – як нуклеофіл:

S_N1 -заміщення (третинні та вторинні спирти)



S_N2 -заміщення (первинні спирти)



Хімічні властивості алканолів (одноатомних насичених спиртів)

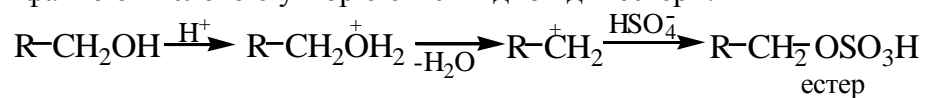
Реакції нуклеофільного заміщення (S_N)

Взаємодія з H_2SO_4

Реагент: H_2SO_4 (конц.).

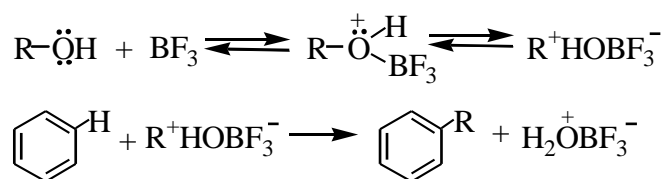
Умови: $20\text{ }^\circ\text{C}$.

При взаємодії спиртів, особливо первинних, з концентрованою сульфатною кислотою утворюються відповідні естери:



Реакції алкілювання

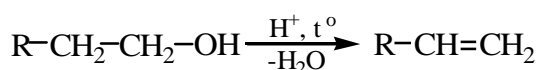
Умови: присутність сильних кислот чи кислот Льюїса.



Хімічні властивості алканолів (одноатомних насичених спиртів)

Реакція елімінування (дегідратація)

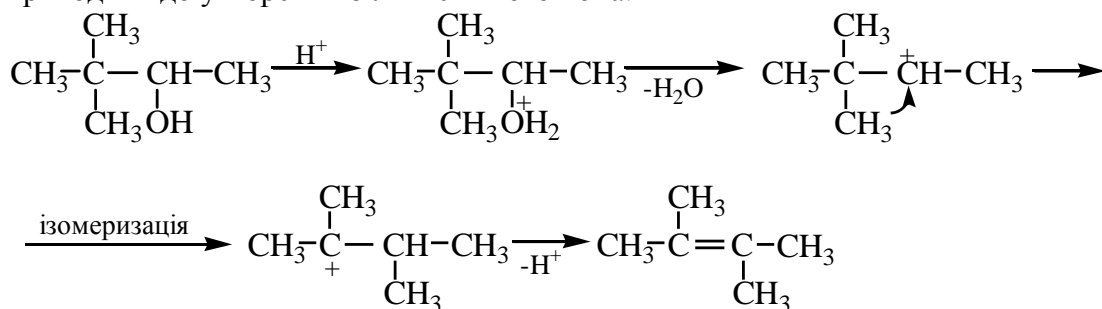
Умови: кат (H₂SO₄ (конц.)), нагрівання (180 °С) чи кат (Al₂O₃), нагрівання (300 °С).



Відщеплення гідрогену відбувається таким чином, щоб утворився найбільш стійкий розгалужений алкен (правило О. Зайцева)

Механізм (див. одержання алкенів)

Легкість елімінування зростає при переході від первинного до третинного спиртів, так як дегідратація відбувається головним чином за E1 механізмом. В цьому випадку відбувається перегрупування проміжного карбокатиона, яке може приводити до утворення більш стійкого йона:



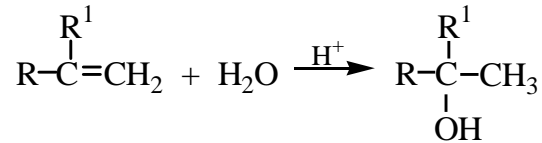


Промислові методи одержання алканолів (одноатомних насичених спиртів)

Гідратація алкенів

Реагент: H₂O.

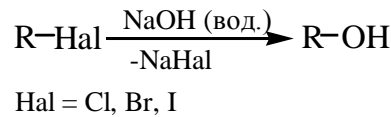
Умови: кисле середовище, нагрівання.



Гідроліз алкілгалогенідів

Реагент: водний розчин лугу.

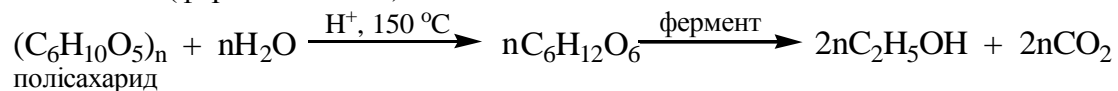
Умови: нагрівання.



Ферментативний гідроліз вуглеводів

Вихідна речовина: ди- і полісахариди.

Умови: kat (фермент або H⁺).



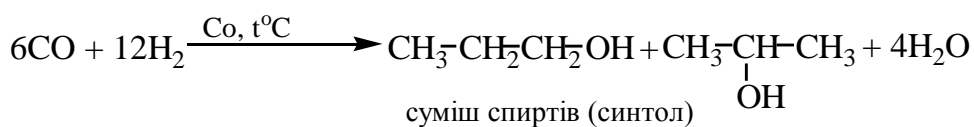
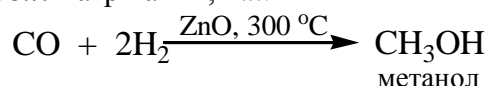
При використанні крохмалю, крім етилового спирту, утворюється ще сивушна олія, яка являє собою суміш первинних спиртів (головним чином – ізопентиловий спирт в суміші з меншою кількістю *n*-пропілового, ізобутилового та оптично активного пентилового спиртів)

Промислові методи одержання алканолів (одноатомних насичених спиртів)

Оксосинтез

Вихідні речовини: CO та H₂.

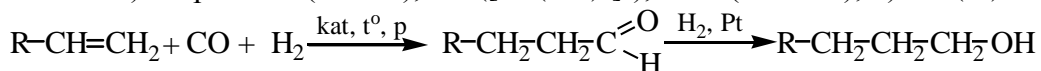
Умови: нагрівання, kat.



Вихідні речовини: Алкени, CO та H₂.

Реагент: 2) H₂.

Умови: 1) нагрівання (125 °C), kat ([Co(CO)₄]₂), тиск (210 атм); 2) kat (Pt).

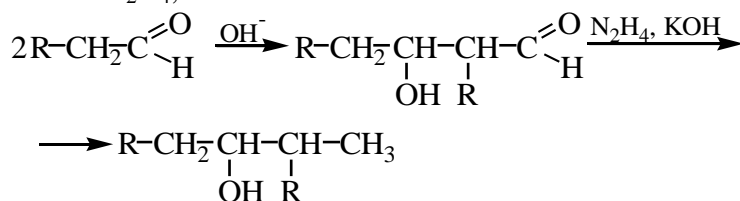


Альдольна конденсація (для одержання більш складних спиртів)

Вихідна речовина: альдегід або кетон.

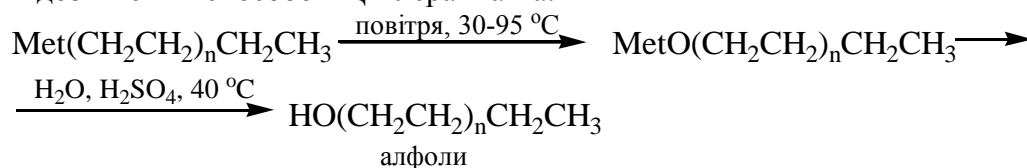
Умови: 1. Лужне або кисле середовище.

Реагент: 2. N₂H₄, KOH.



Алфол-процес

Первинні спирти з нерозгалуженим ланцюгом, які містять парне число атомів карбону (C₆-C₂₀), одержують в суміші при полімеризації етилену за видозміненим способом Циглера-Натта:



Промислові методи одержання алканолів (одноатомних насичених спиртів)

*Відновлення карбонільних сполук,
карбонових кислот та їх похідних*

Відновлення карбонільних сполук

Каталітичне відновлення

Реагент: H₂.

Умови: kat (Pt).

Хімічне відновлення

Реагент: LiAlH₄ або NaBH₄.

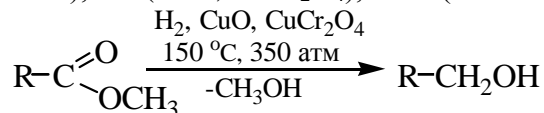


Відновлення естерів

Каталітичне відновлення

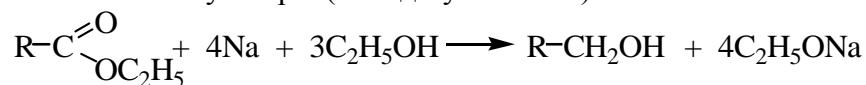
Реагент: H₂.

Умови: нагрівання (150 °C), kat (CuO, CuCr₂O₄), тиск (350 атм).

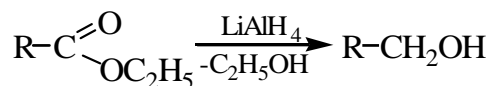


Хімічне відновлення

Реагент: Na в киплячому спирті (метод Буво-Блана).



Реагент: LiAlH₄.

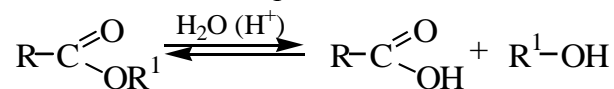


Лабораторні методи одержання алканолів (одноатомних насичених спиртів)

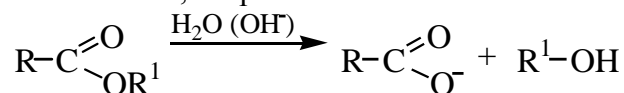
Гідроліз естерів

Реагент: H₂O.

Умови: кислотний каталіз, нагрівання.

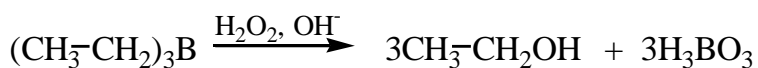
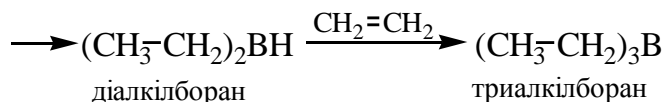
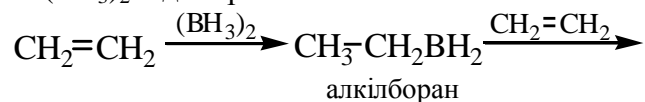


Умови: лужний каталіз, нагрівання.



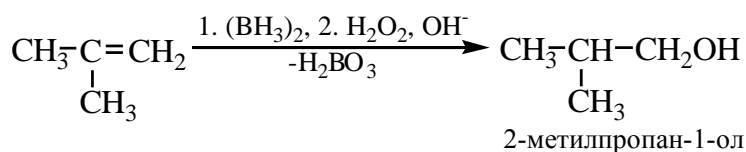
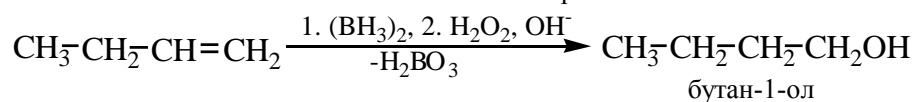
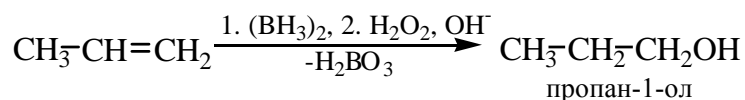
Гідроборування-окиснення алкенів

Реагент: (BH₃)₂ – диборан.



Напрямок приєднання

Реакція гідроборування-окиснення, тобто приєднання води до подвійного зв'язку відбувається проти правила В. Марковникова:



Реакції відбуваються без перегрупування

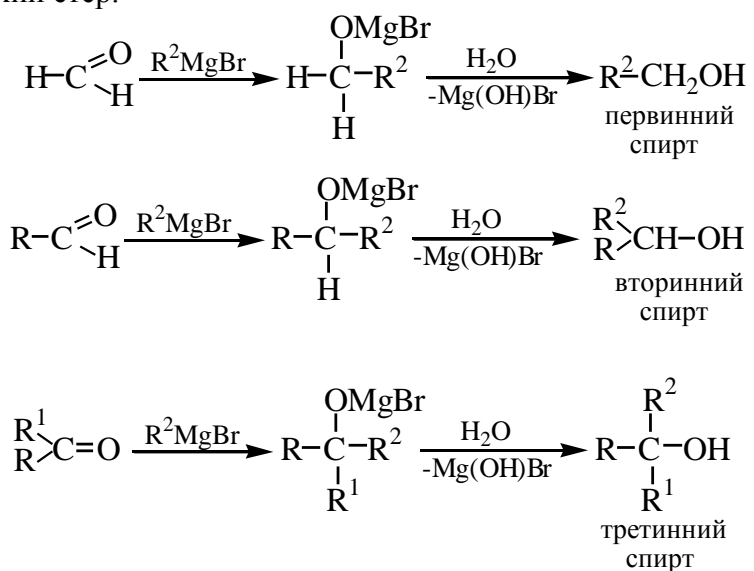
Лабораторні методи одержання алканолів (одноатомних насичених спиртів)

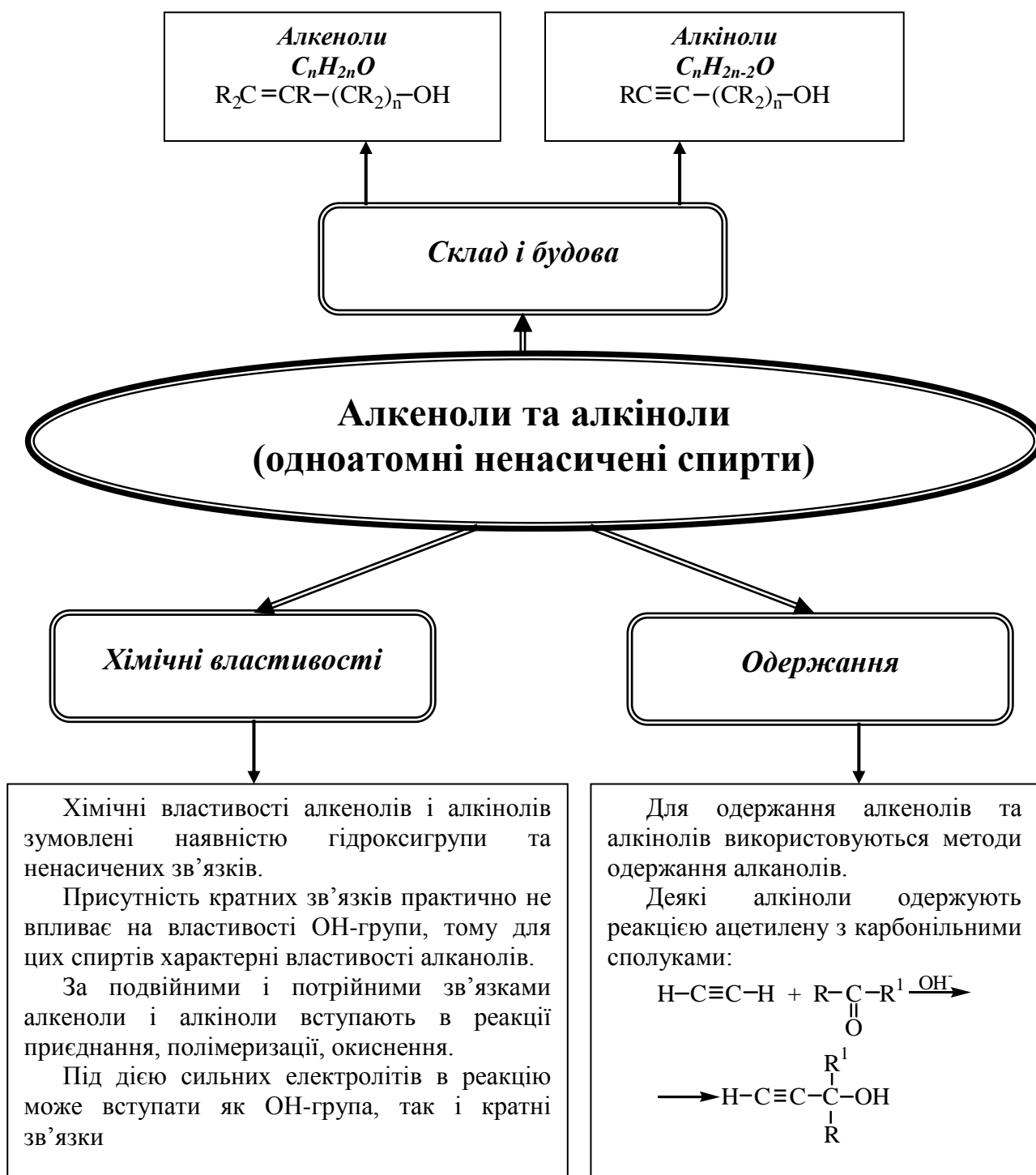
Синтези спиртів за допомогою реактивів Грін'єра

Вихідна речовина: альдегід або кетон.

Реагент: 1. RMgHal ; 2. H_2O .

Умови: 1. Сухий етер.





Характерні реакції алканолів. Арильні групи стабілізують карбокатион:

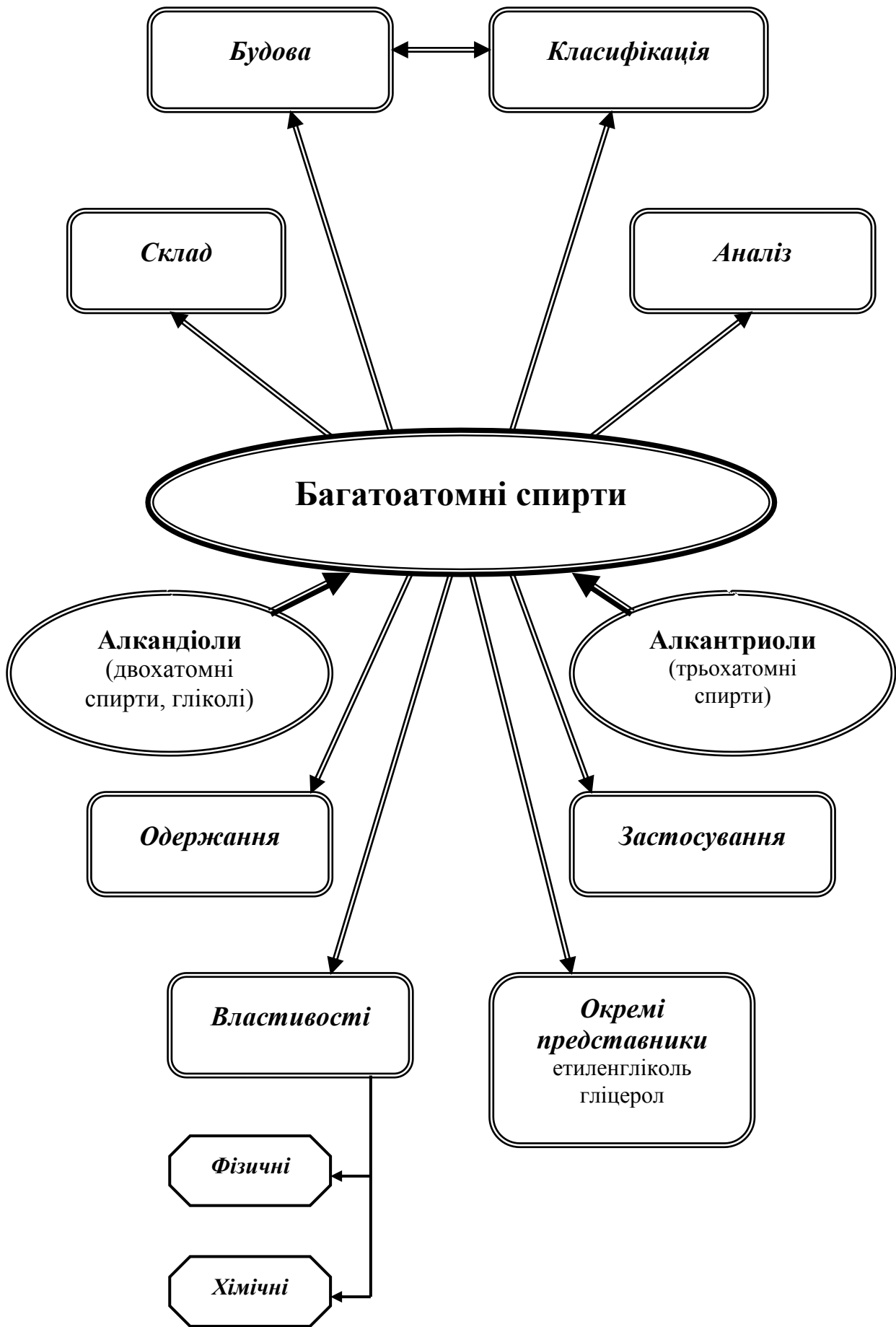


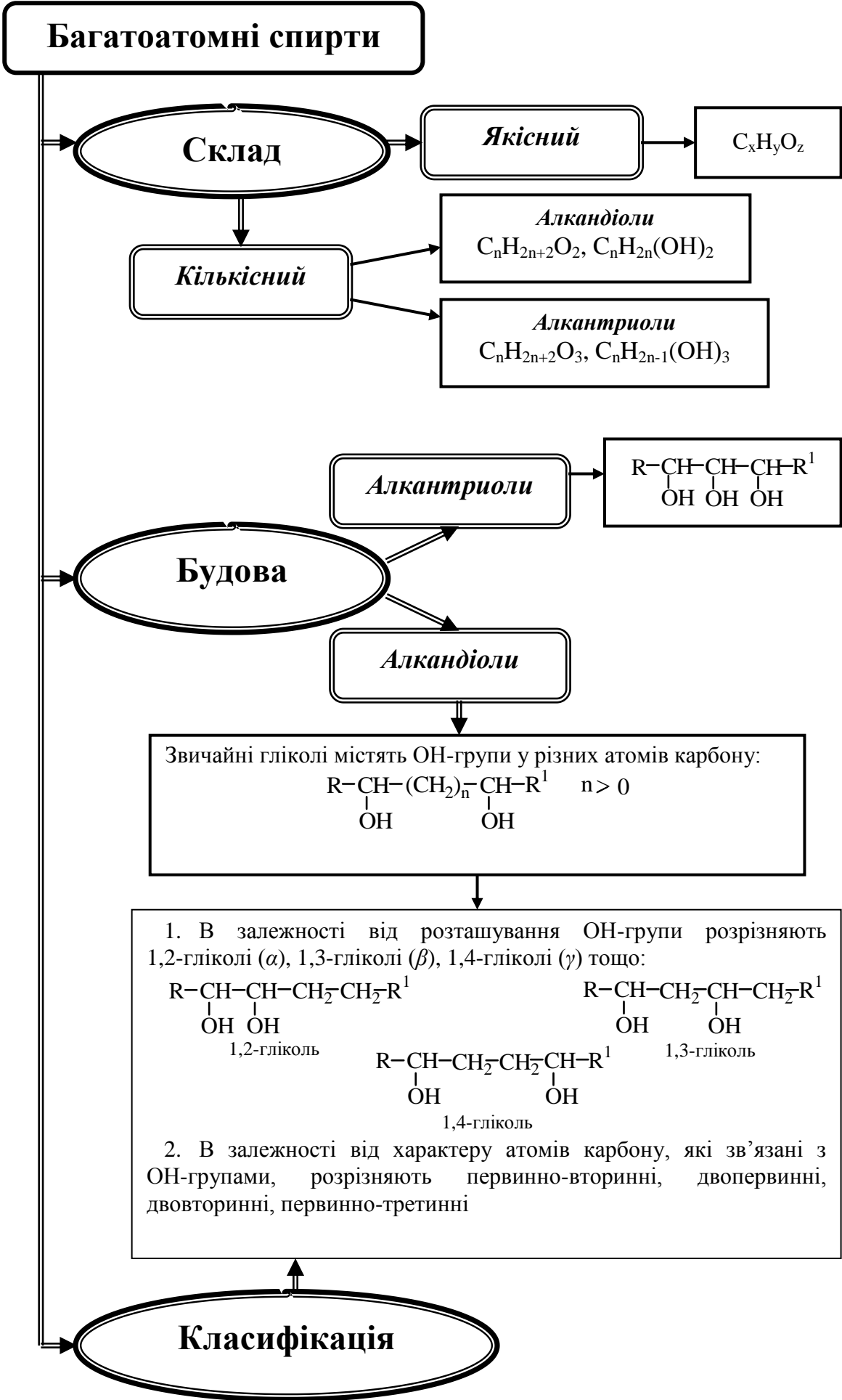
Властивості

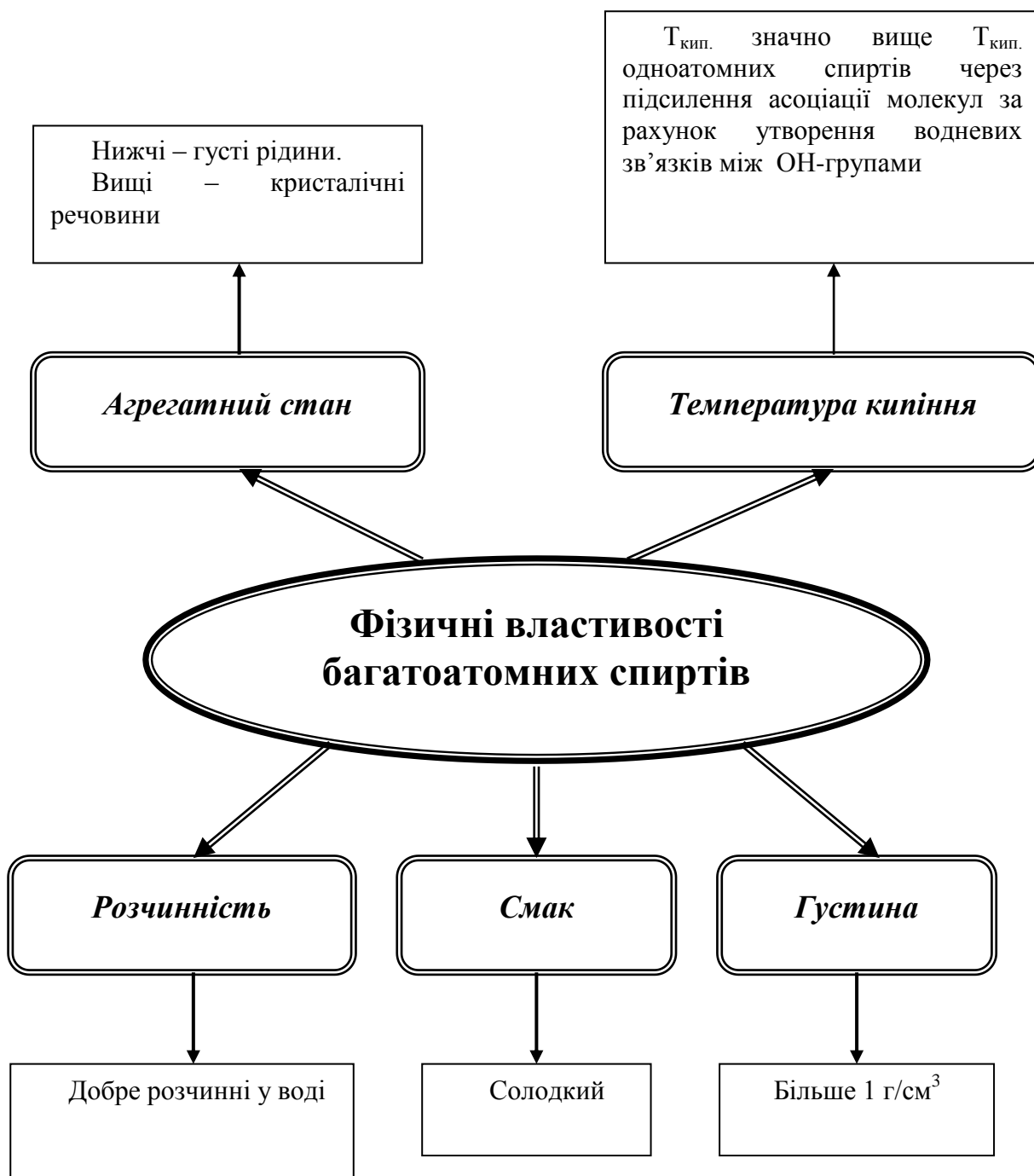
**Арилалканоли
(одноатомні ароматичні спирти)**

Одержання

Загальні методи одержання спиртів – гідроліз галогеновуглеводнів, металоорганічний синтез, відновлення карбонільних сполук









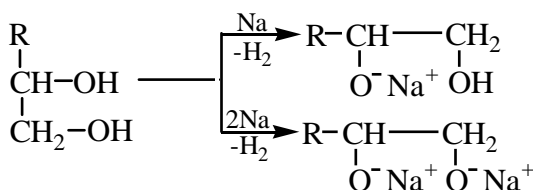
Хімічні властивості багатоатомних спиртів

Кислотні властивості

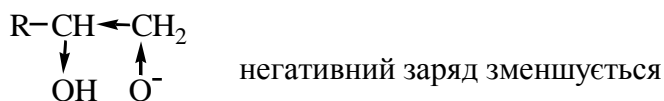
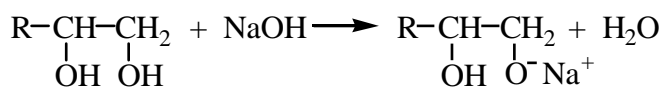
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \leftarrow \text{O} \leftarrow \text{H} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{R} \end{array}$$
 Кислотні властивості підвищуються за рахунок *-I*-ефекту другої OH-групи

Алкантриоли > алкандіоли > алканоли

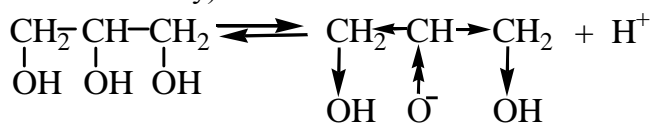
Взаємодія з лужними металами і лугами



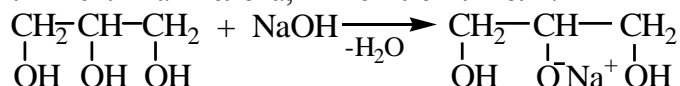
Гліколі більш сильні кислоти, ніж одноатомні спирти. Утворення моноалконоляту частково відбувається вже у водному розчині лугу (вплив другої OH-групи за рахунок *-I*-ефекту):



В лужному розчині алкантриоли легко утворюють моноалконоляти. Вважають, що йонізується середня група (вплив індукційного ефекту двох сусідніх атомів оксигену):



Гліцерол більш сильна кислота, ніж етиленгліколь:

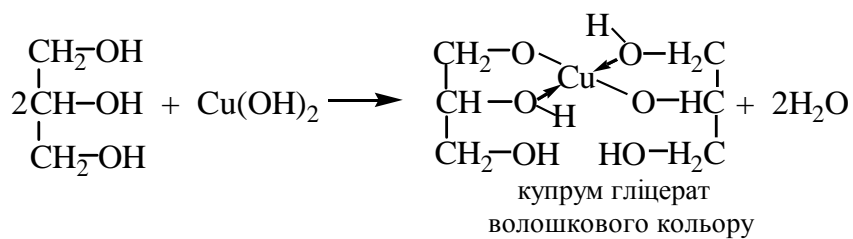
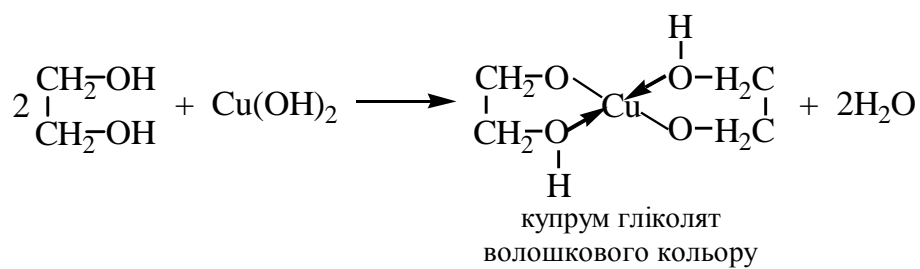


Хімічні властивості багатоатомних спиртів

*Кислотні
властивості*

Взаємодія з $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Реагент: $\text{CuSO}_4, \text{NaOH}$.

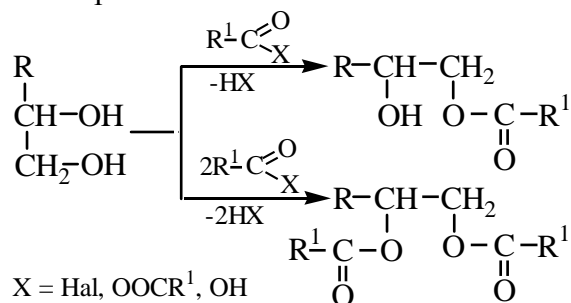


Хімічні властивості багатоатомних спиртів

Утворення естерів

Реагент: органічні кислоти та їх похідні, неорганічні кислоти.

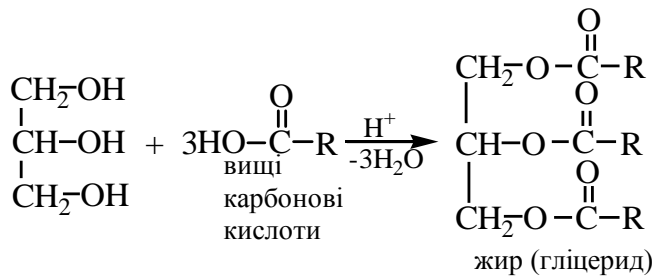
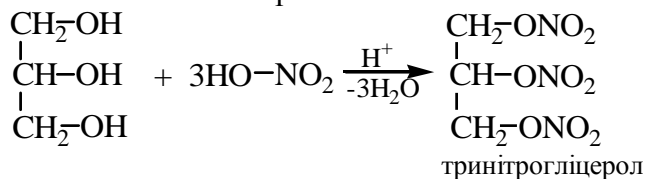
Умови: нагрівання.



X = NaI, OOCR¹, OH

З дикарбоновими кислотами та їх похідними утворюються ВМС (поліестери)

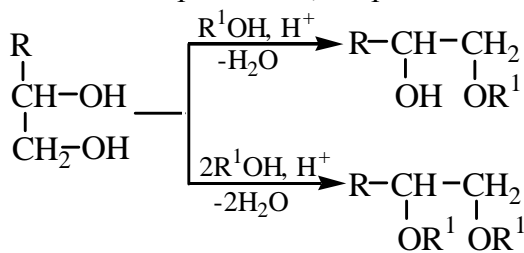
При взаємодії гліцеролу з неорганічними та органічними кислотами одержуються повні та неповні естери:



Утворення етерів

Реагент: спирти.

Умови: кисле середовище, нагрівання.

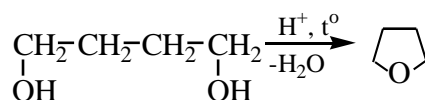
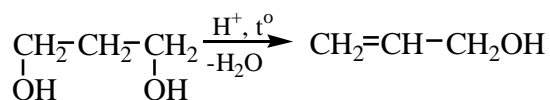
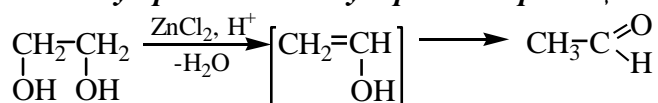


Хімічні властивості багатомісцевих спиртів

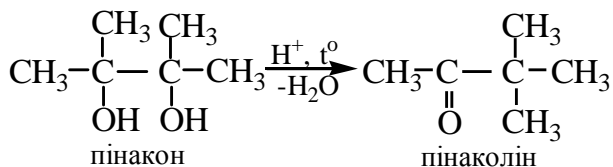
Дегідратація

Напрямок відщеплення води залежить від умов реакції та будови алкандіолу.

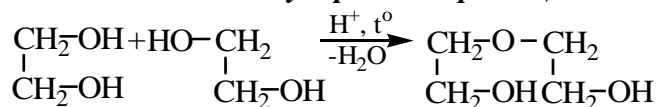
Внутрішньомолекулярна дегідратація



Внутрішньомолекулярна дегідратація з пінаколіновим перегрупуванням:

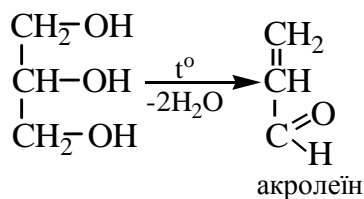


Міжмолекулярна дегідратація



Реагент: водовід'ємні речовини (KHSO₄, MgSO₄, H₃BO₃).

Умови: нагрівання.



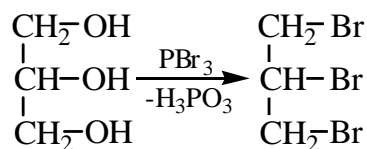
Хімічні властивості багатоатомних спиртів

Утворення галогеногідринів

Взаємодія з тригалогенідами фосфору

Реагент: PHal₃ (PCl₃ чи PBr₃).

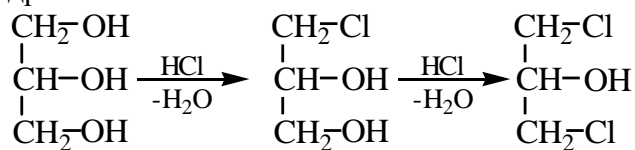
При взаємодії з галогенідами фосфору заміщуються усі три OH-групи:



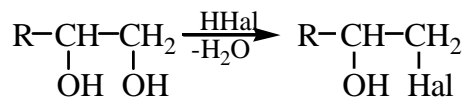
Взаємодія з гідрогенгалогенідними кислотами

Реагент: HHal (HCl чи HBr).

При взаємодії з HCl чи HBr одержуються моно- та дихлоро- або бромогідрини:



Реагент: HCl чи HBr.



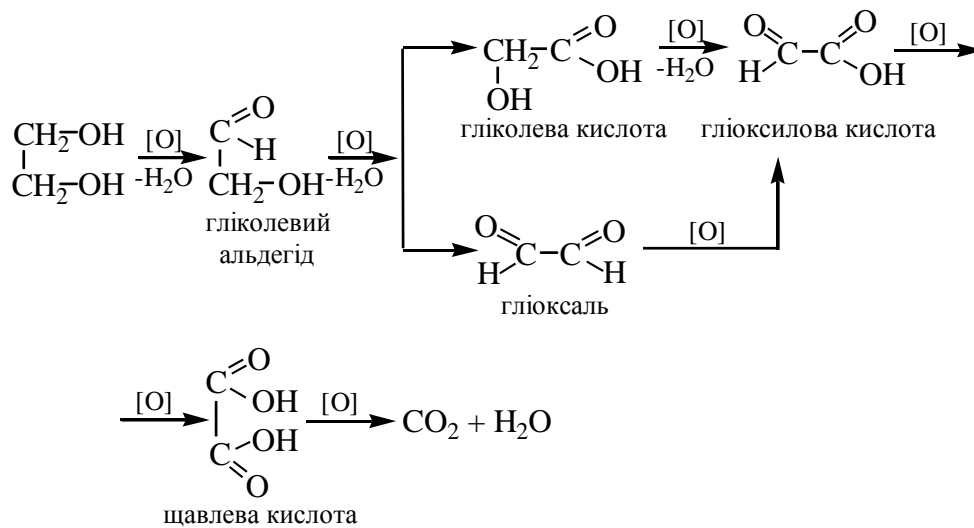
Друга OH-група заміщується важче (реагент PHal₅ або SOCl₂)

Хімічні властивості багатоатомних спиртів

Окиснення

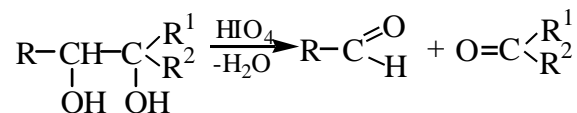
Процес окиснення складний.

Реагент: звичайні окисники (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$).



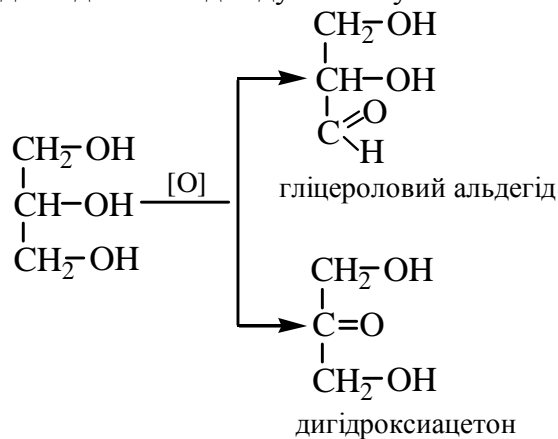
Реагент: специфічні окисники (HIO_4 або $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_4$).

Відбувається розрив зв'язку C-C з утворенням альдегідів та кетонів:



Реагент: NaOBr або HNO_3 (розведена).

Так як гліцерол є одночасно і первинним і вторинним спиртом, при окисненні утворюється суміш відповідного альдегіду і кетону:



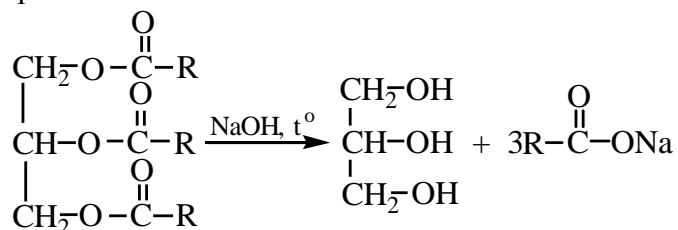


Одержання алкантриолів

Гідроліз жирів

Реагент: водний розчин NaOH.

Умови: нагрівання.

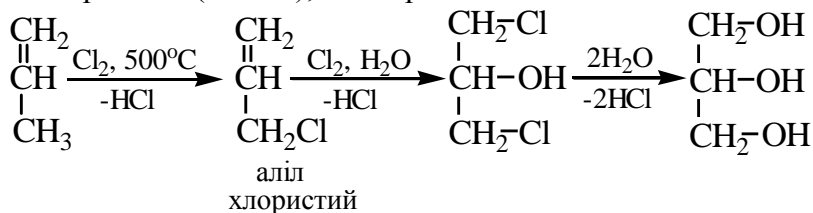


В промисловості: H₂O, нагрівання (200 °C), тиск (1,5-2 мПа)

Синтез з пропену

Реагент: 1. Cl₂; 2. Cl₂, H₂O; 3. H₂O.

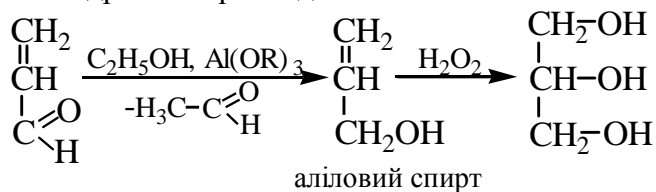
Умови: 1. Нагрівання (500 °C); 3. Нагрівання.

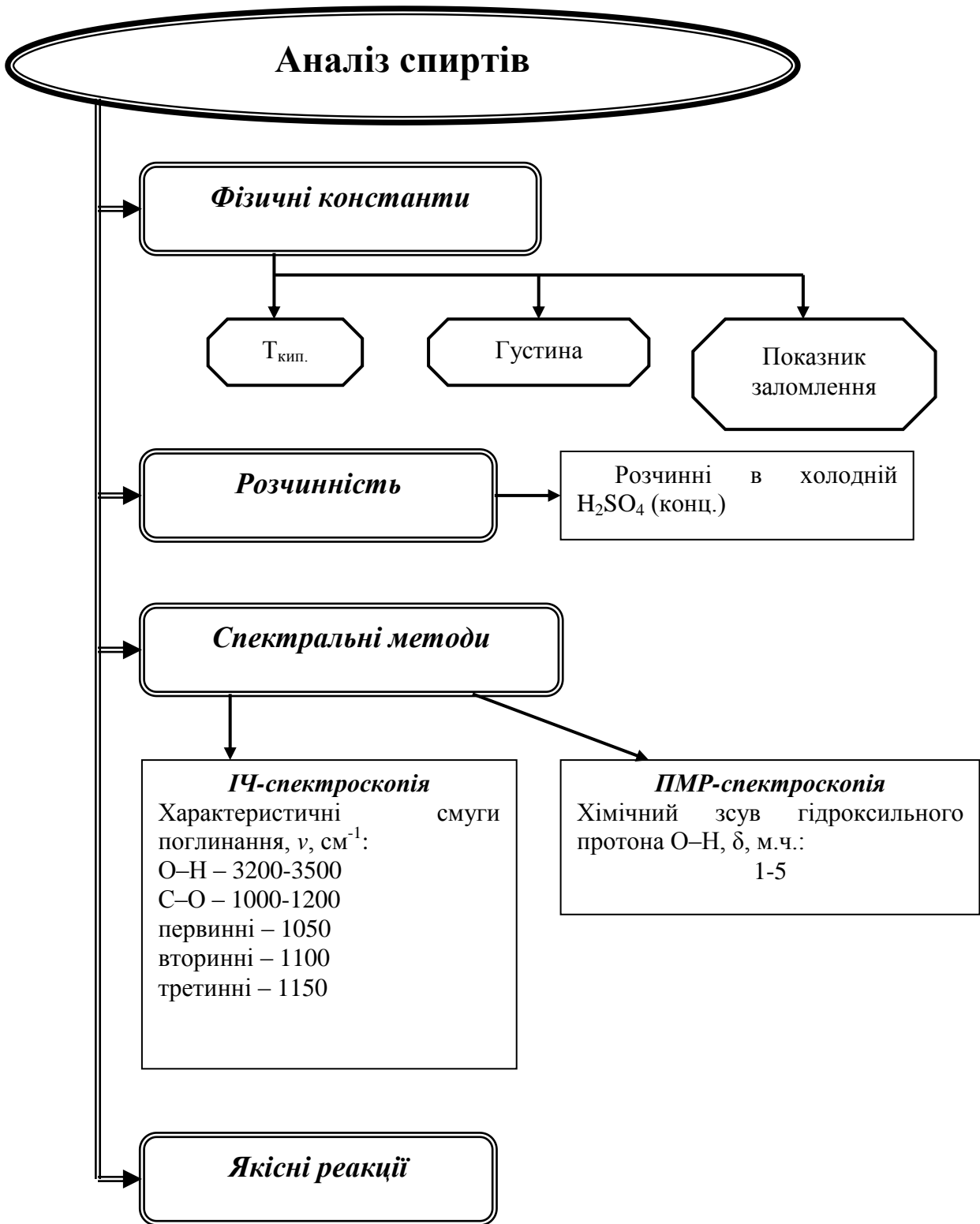


Відновлення акролеїну

Реагент: 1. Етанол, алконоляти алюмінію.

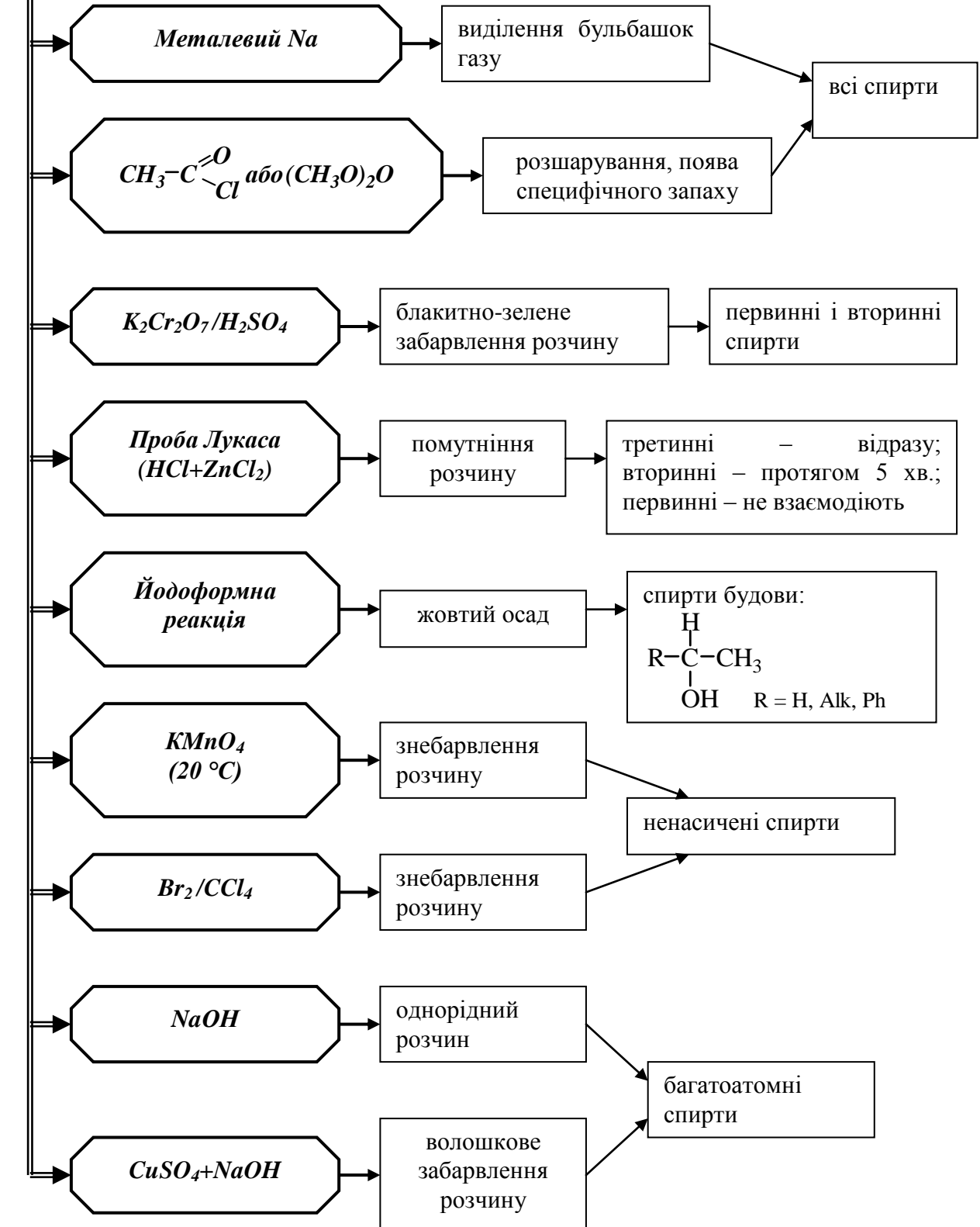
2. Гідроген пероксид.

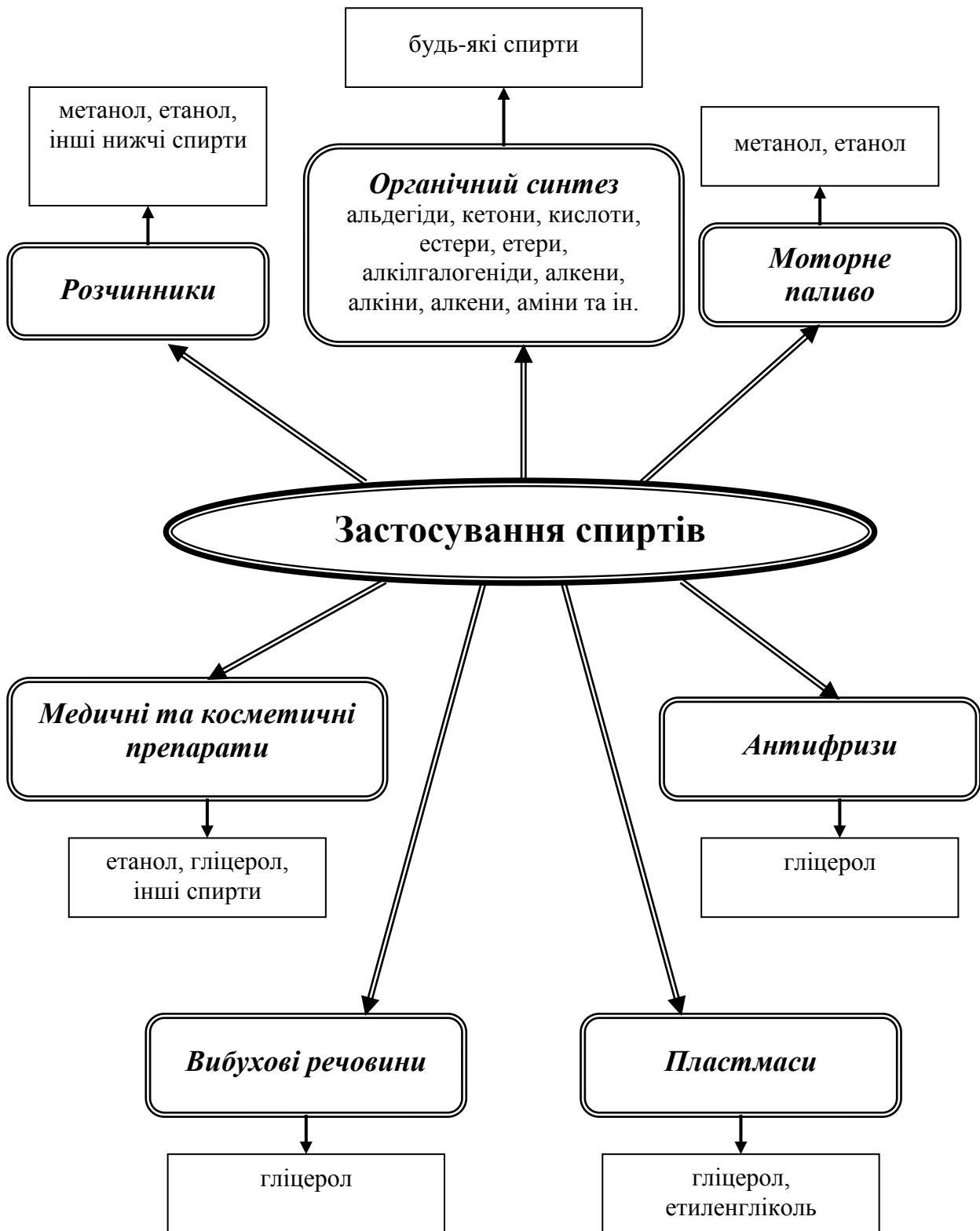


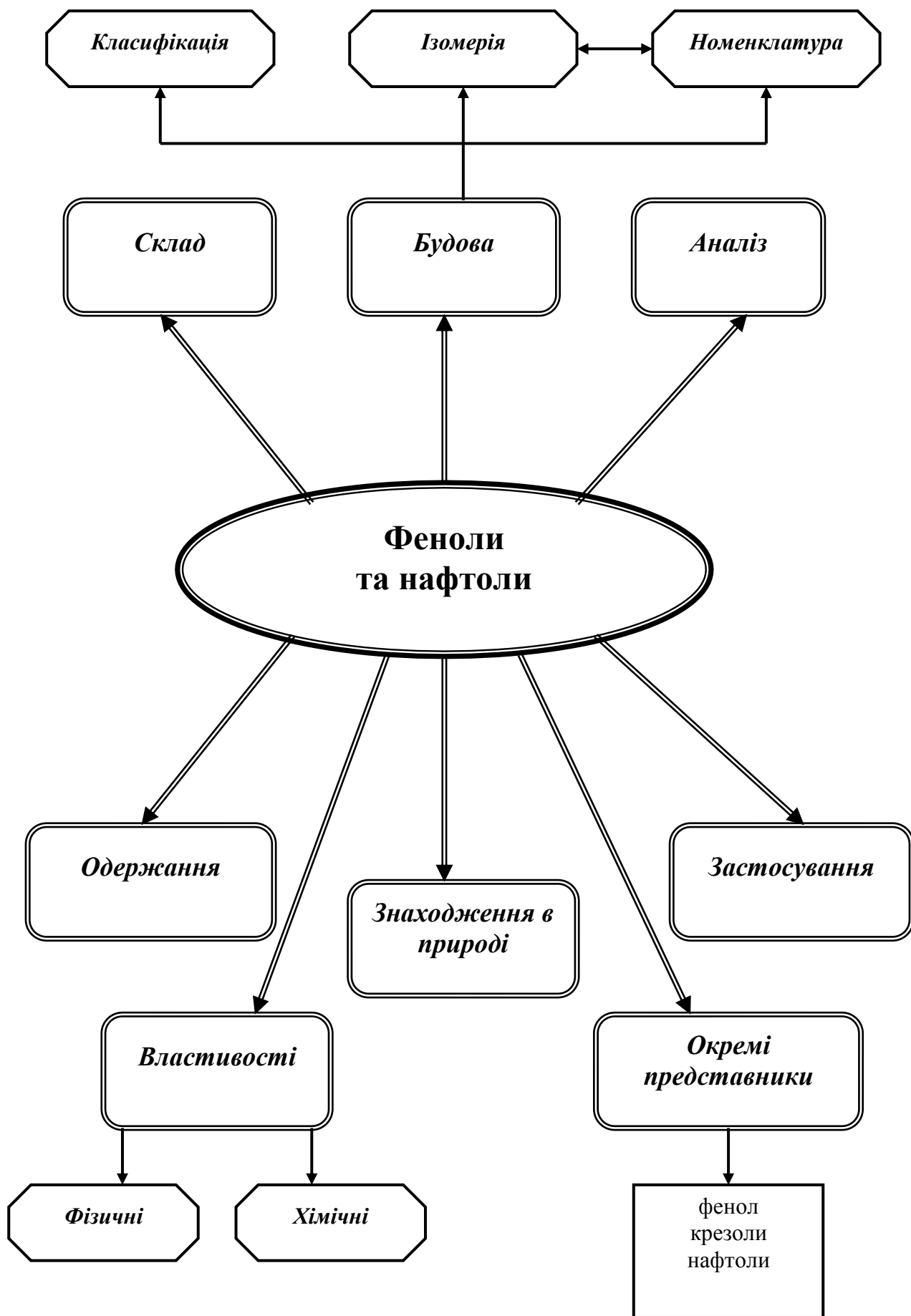


Аналіз спиртів

Якісні реакції



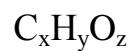




Феноли та нафтоли (одноатомні)

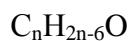
Склад

Якісний

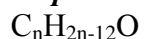


Кількісний

Феноли

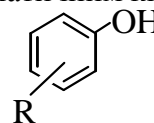


Нафтоли



Хімічна

ОН-група в фенолах безпосередньо зв'язана з ароматичним кільцем:

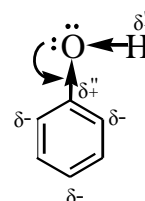


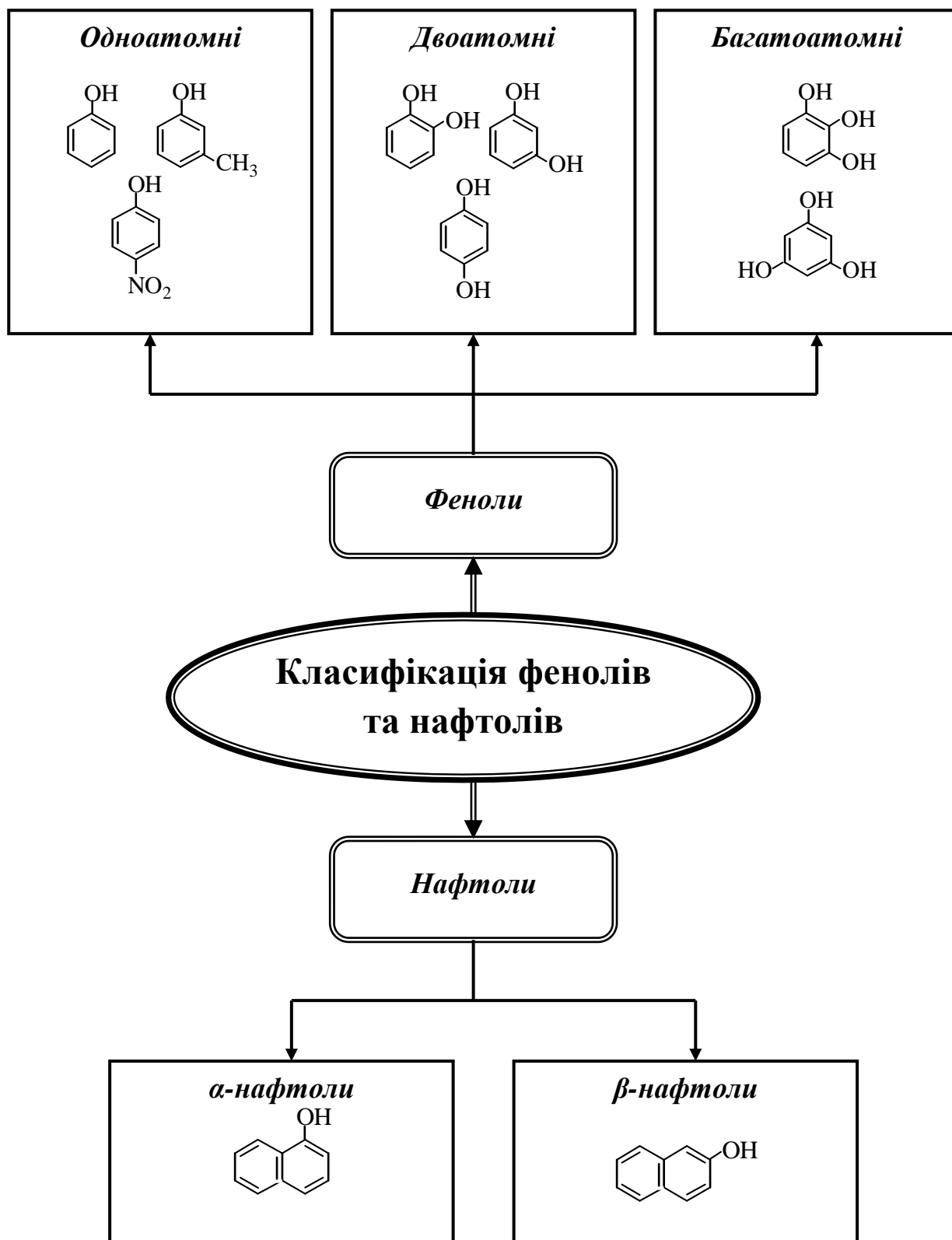
Будова

Електронна

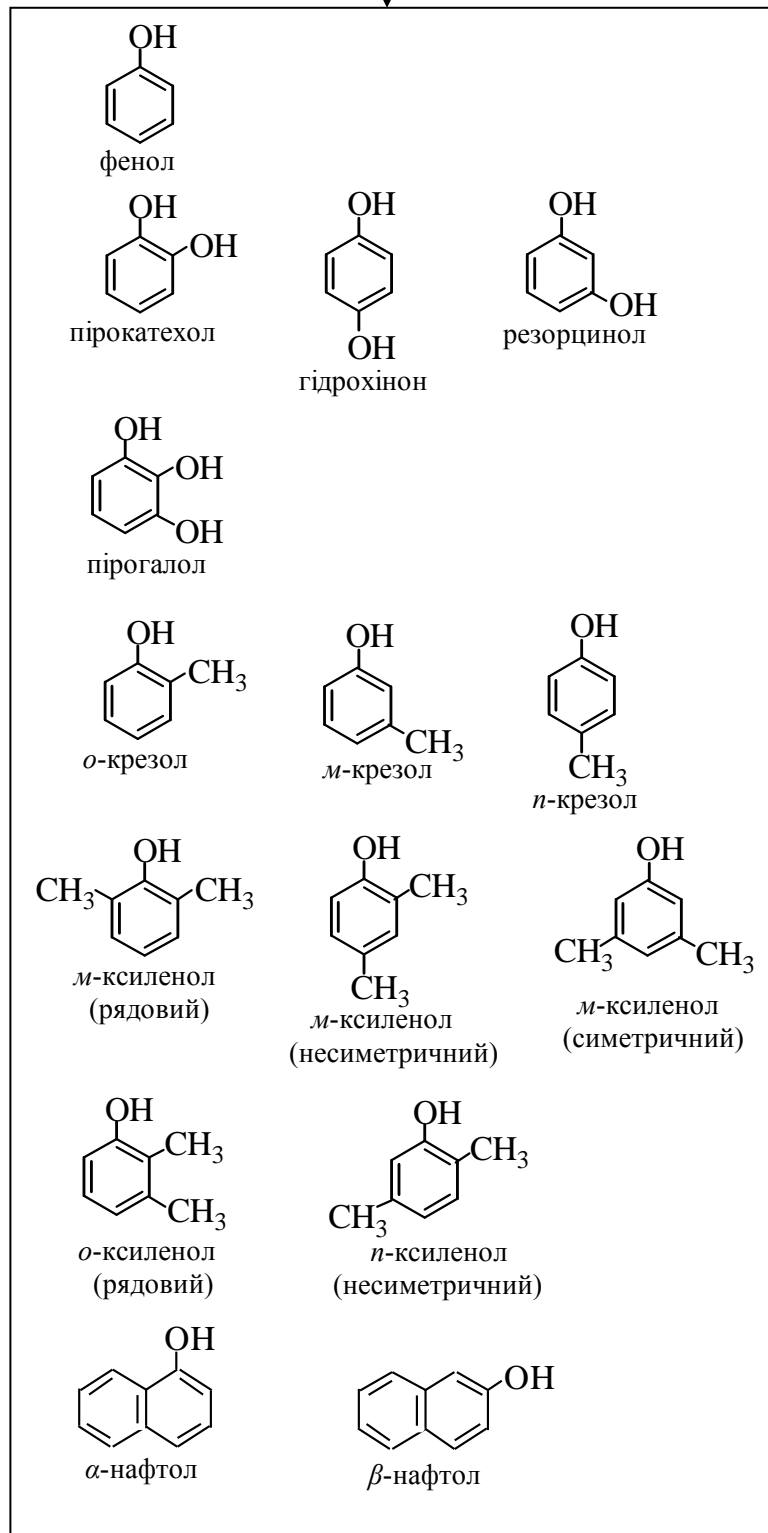
Атом кисню ОН-групи і атом карбону, з яким він зв'язаний, знаходяться у стані sp^2 -гібридизації

+M-ефект атома кисню переважає над -I-ефектом:

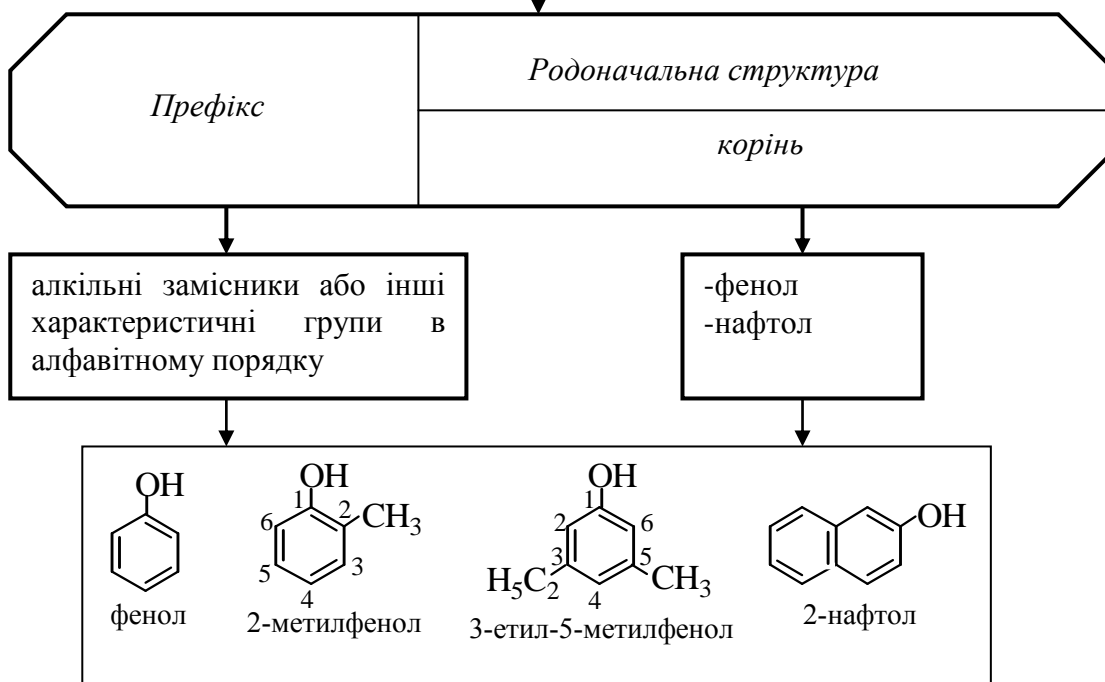




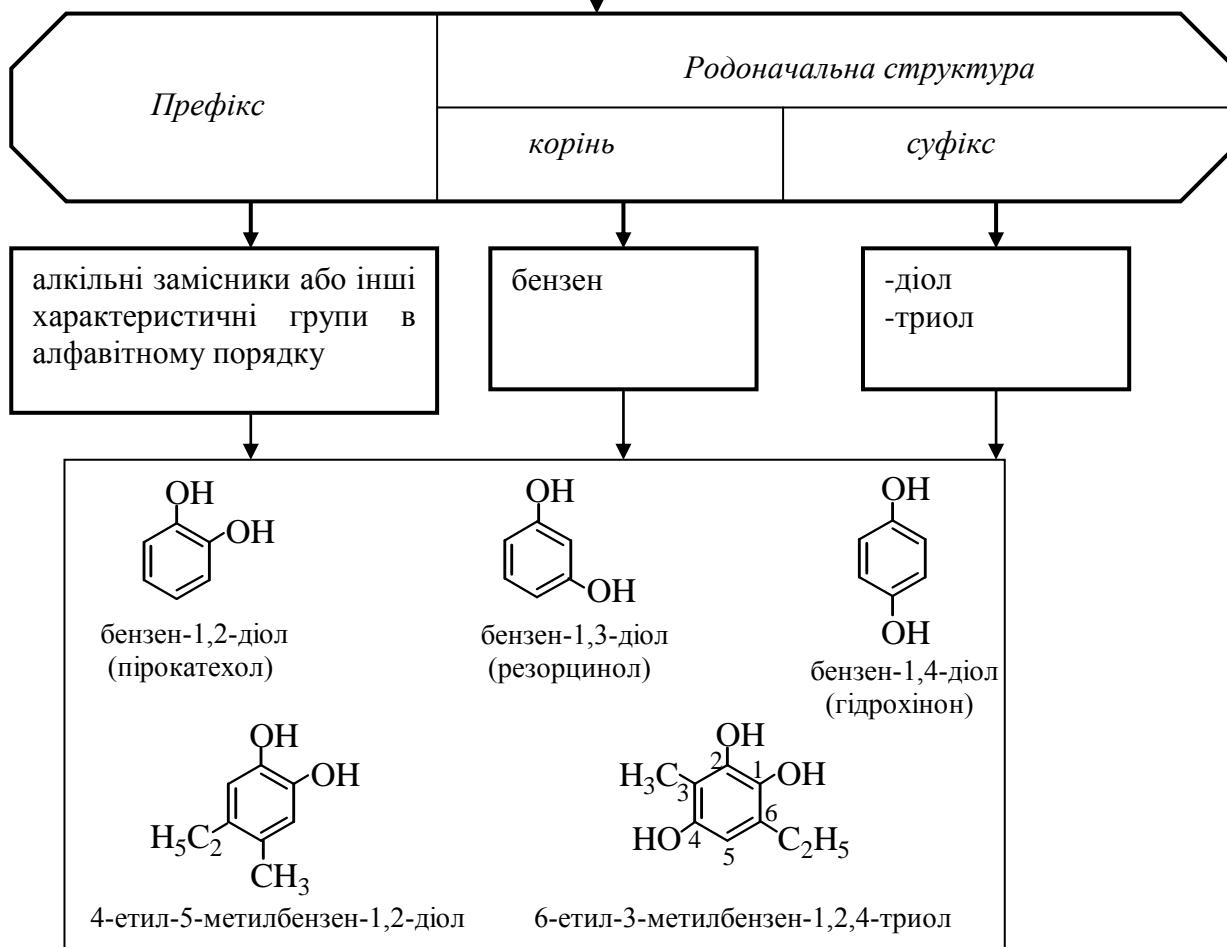
Тривіальна номенклатура фенолів та нафтолів



Номенклатура IUPAC одноатомних фенолів та нафтолів

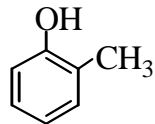


Номенклатура IUPAC багатоатомних фенолів

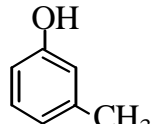


Ізомерія фенолів та нафтолів

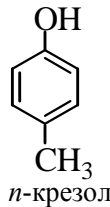
За положенням *ОН*-групи



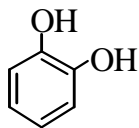
o-крезол



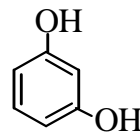
m-крезол



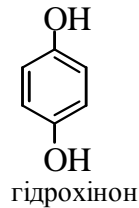
p-крезол



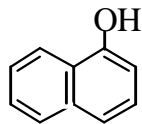
пірокатехол



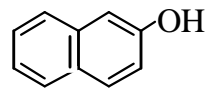
резорцинол



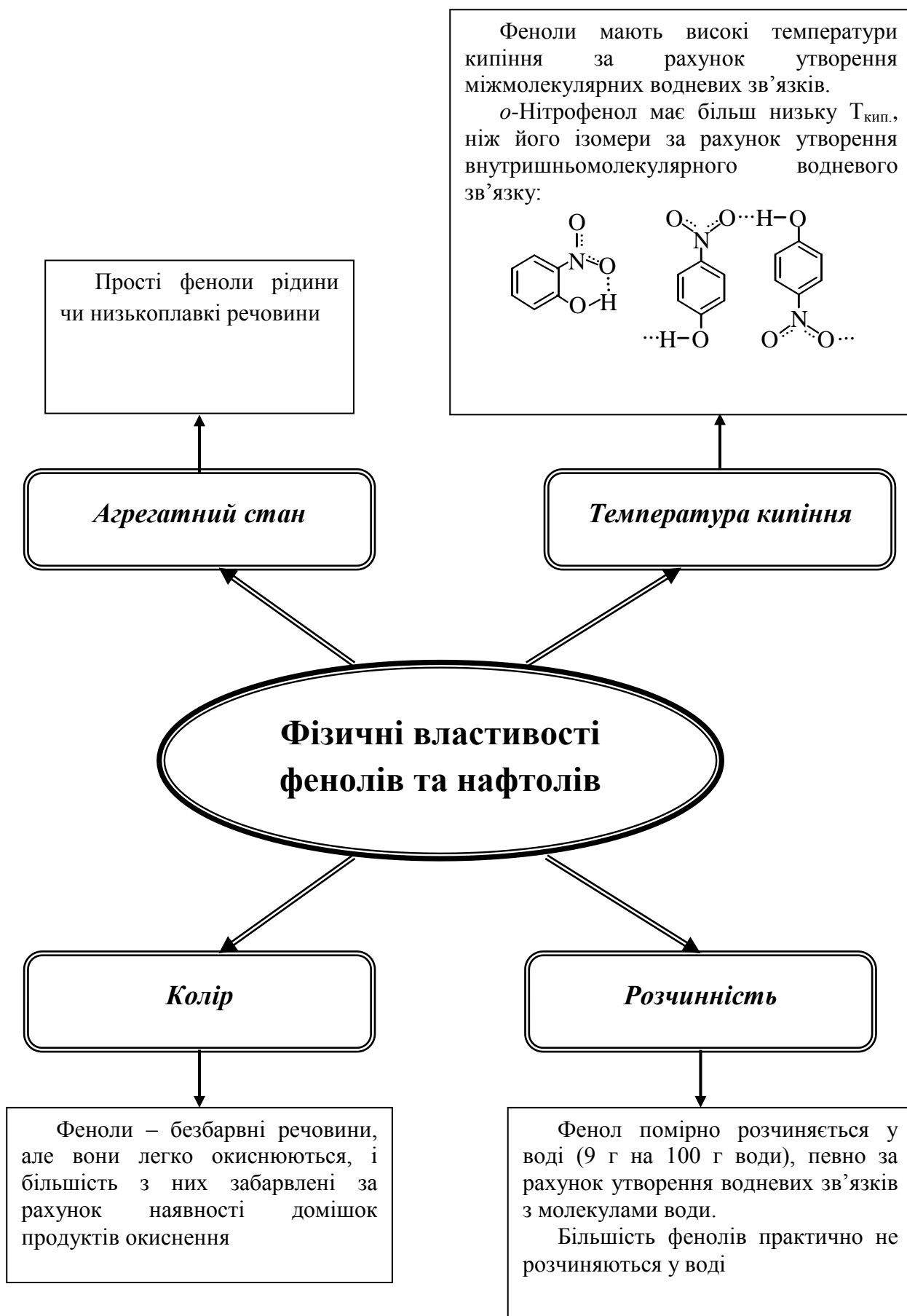
гідрохінон

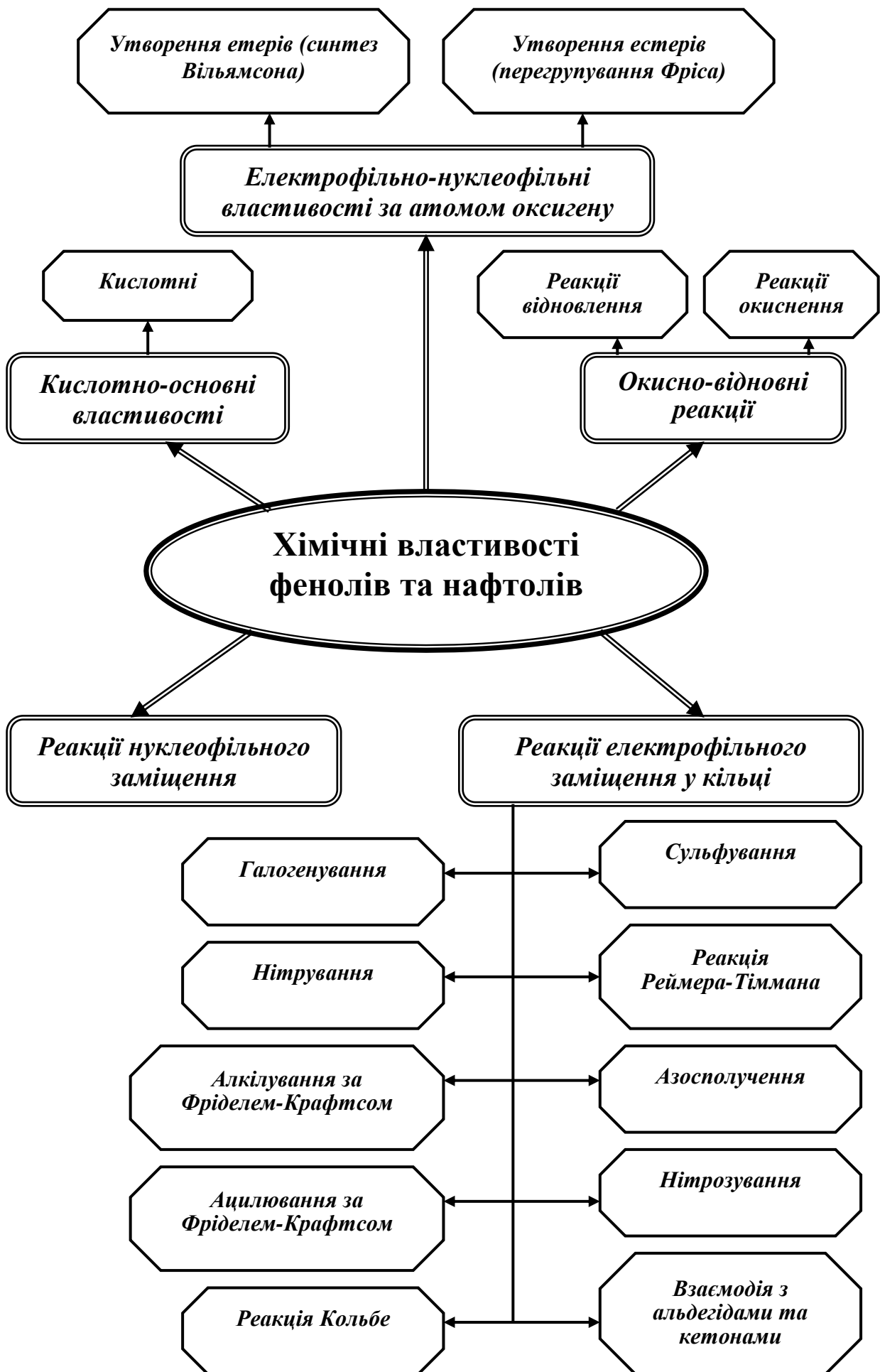


α -нафтол



β -нафтол

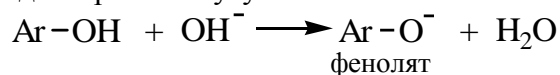




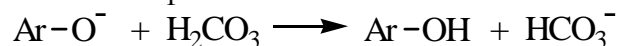
Хімічні властивості фенолів та нафтолів

Кислотні властивості

Реагент: водний розчин лугу.

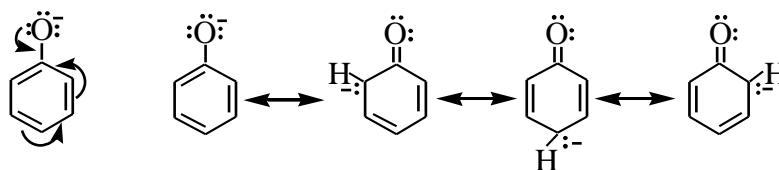
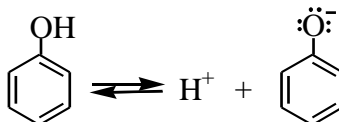


Під дією на феноляти водних розчинів мінеральних кислот, карбонових кислот, карбонатної кислоти одержуються вільні феноли:

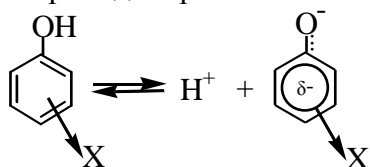


Феноли більш сильні кислоти ніж вода, але більш слабкі кислоти, ніж карбонові кислоти.

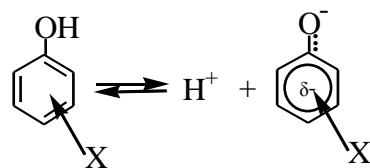
За рахунок резонансу фенолят-іон більш стабілізований, ніж вільний фенол, тому феноли більш сильні кислоти, ніж спирти:



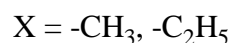
Електроноакцепторні замісники збільшують кислотність фенолів, а електронодонорні замісники зменшують кислотність:



X—відтягує електрони, стабілізує йон, підвищує кислотність



X—подає електрони, дестабілізує йон, зменшує кислотність



Хімічні властивості фенолів та нафтолів

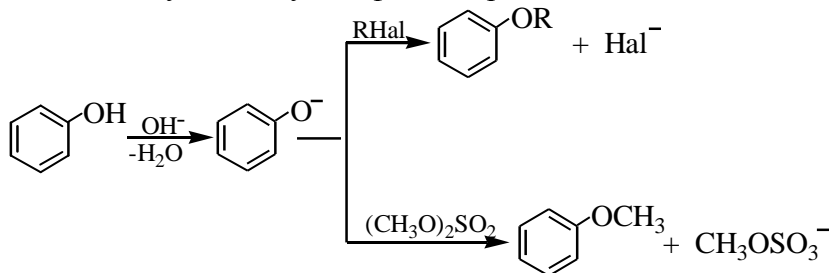
Електрофільно-нуклеофільні властивості за атомом оксигену

Утворення етерів (синтез Вільямсона)

Реагент: R-Hal (R = Alk, Hal = Cl, Br, I).

Умови: лужне середовище.

Метилкові етери можна одержати в реакції з диметилсульфатом. Фенолят-іон виступає як нуклеофільний реагент:

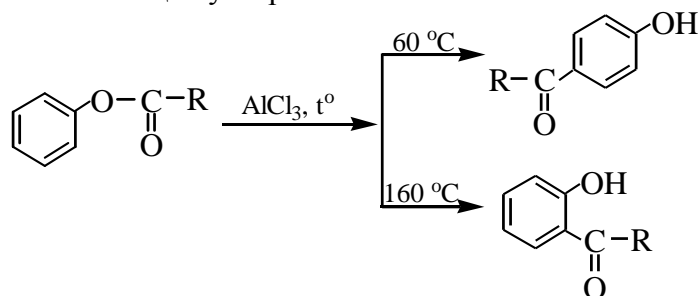


Утворення естерів (перегрупування Фріса)

Реагент: $\text{R}-\text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{X} \end{matrix}$ X = RCOO, Hal, H.



При нагріванні естерів з AlCl_3 відбувається міграція ацильної групи від оксигену OH-групи в *o*- та *n*-положення кільця і утворюються кетони:



Хімічні властивості фенолів та нафтолів

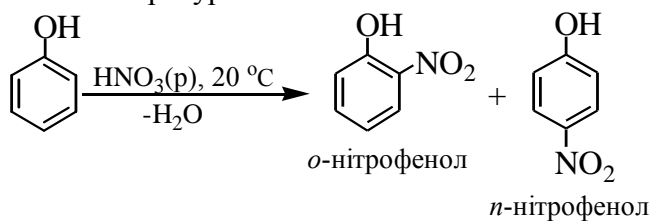
Реакції електрофільного заміщення

ОН-група – сильний активуючий замісник, який направляє другий замісник в *орто*- та *пара*- положення. У випадку фенолів необхідно здійснювати спеціальні заходи, щоб запобігти полізаміщенню та окисненню

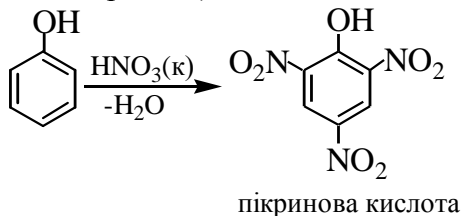
Нітрування

Реагент: HNO₃ (розведена).

Умови: низька температура.



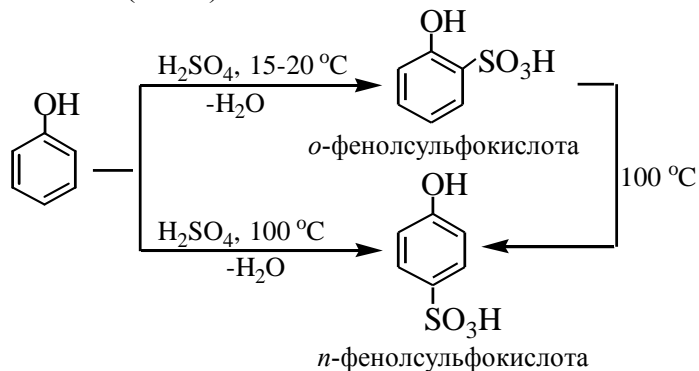
Реагент: HNO₃ (концентрована).



Побічна реакція – окиснення

Сульфування

Реагент: H₂SO₄ (конц.).



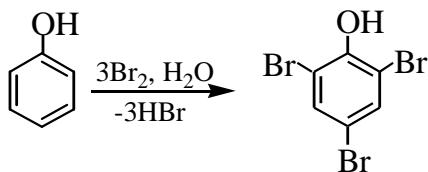
Хімічні властивості фенолів та нафтолів

Реакції електрофільного заміщення

Галогенування

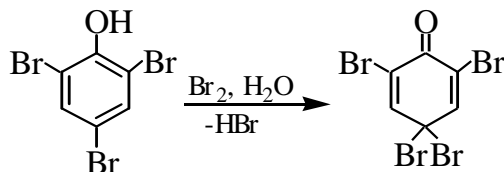
Реагент: Br₂/H₂O (надлишок).

Умови: 20 °С.



2,4,6-трибромфенол

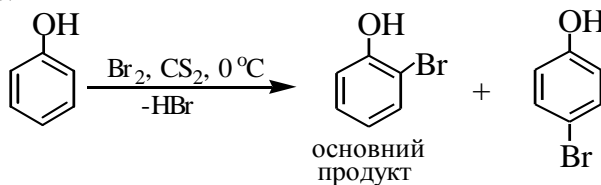
Надлишок бромної води:



2,4,4,6-тетрабромциклогекса-2,5-дієнон

Реагент: Br₂.

Розчинник: CHCl₃, CCl₄ або CS₂.



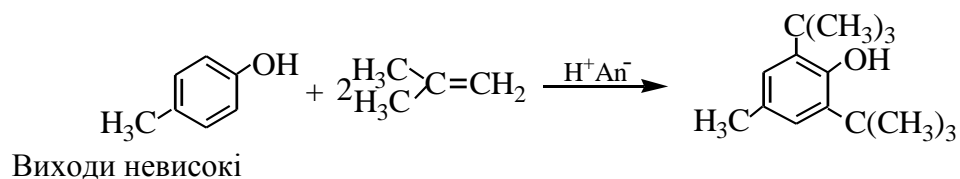
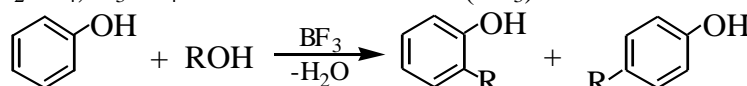
Хімічні властивості фенолів та нафтолів

Реакції електрофільного заміщення

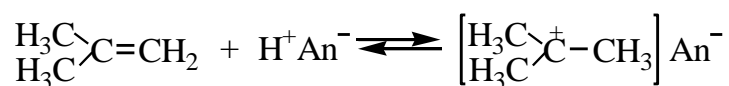
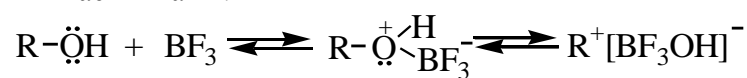
Алкілування за Фріделем-Крафтсом

Реагент: спирти чи алкени.

Умови: H₂SO₄, H₃PO₄ або кислоти Льюїса (BF₃).



Кислоти при взаємодії з спиртами та алкенами утворюють карбокатиони, які є електрофільними частинками:



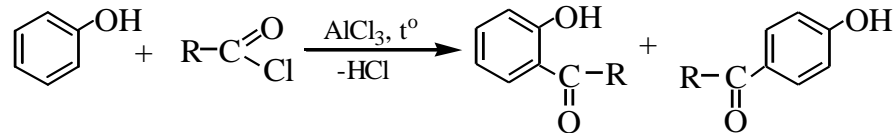
Хімічні властивості фенолів та нафтолів

Реакції електрофільного заміщення

Ацилювання за Фріделем-Крафтсом

Реагент: $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{X}$.

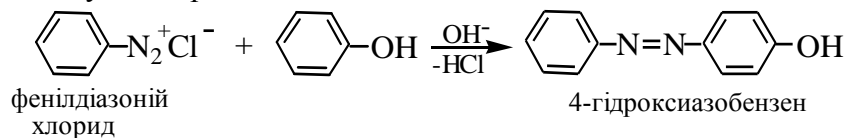
Умови: кат (AlCl_3).



Азосполучення

Реагент: солі діазонію.

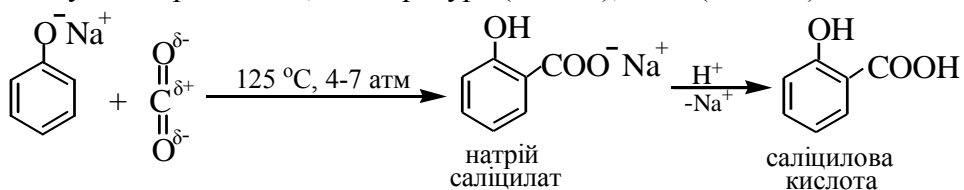
Умови: лужне середовище.



Реакція Кольбе (синтез фенолокарбонових кислот)

Реагент: CO_2 .

Умови: лужне середовище, температура (125°C), тиск (4-7 атм).



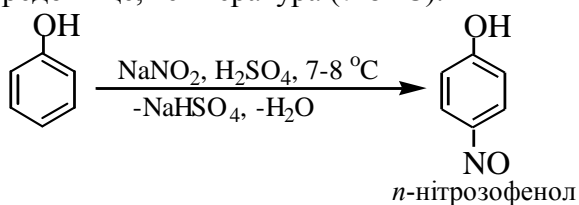
Хімічні властивості фенолів та нафтолів

Реакції електрофільного заміщення

Нітрозування

Реагент: NaNO_2 .

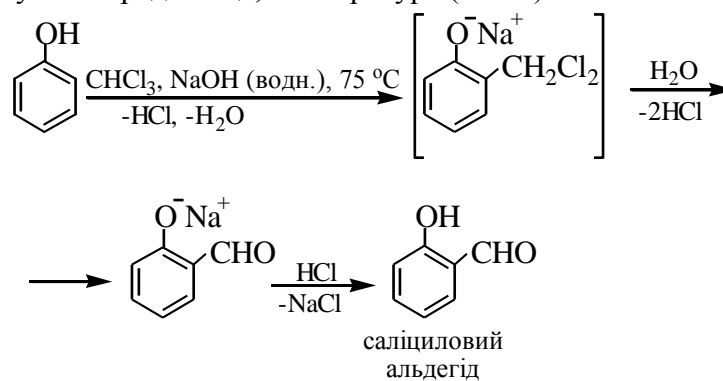
Умови: кисле середовище, температура ($7-8\text{ }^\circ\text{C}$).



Реакція Реймера-Тімана (синтез ароматичних альдегідів)

Реагент: CHCl_3 .

Умови: лужне середовище, температура ($75\text{ }^\circ\text{C}$).



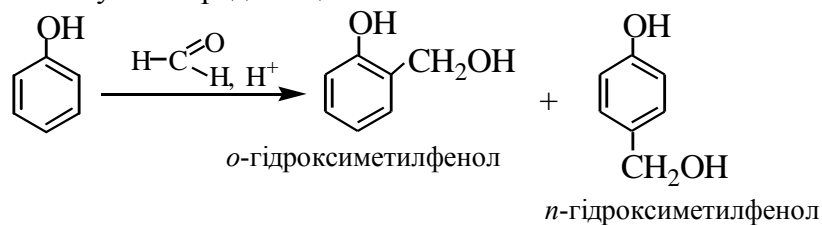
Хімічні властивості фенолів та нафтолів

Реакції електрофільного заміщення

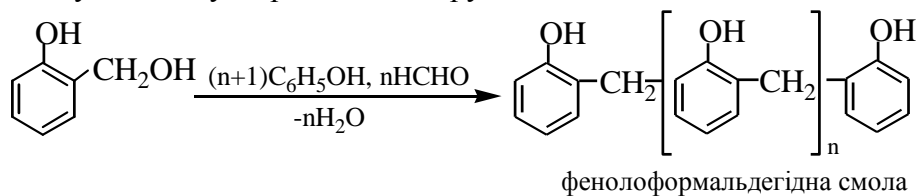
Взаємодія з альдегідами та кетонами

Реагент: альдегіди чи кетони.

Умови: кисле або лужне середовище.



Гідроксиметилфенол може взаємодіяти з іншою молекулою фенолу, цей процес продовжується до утворення полімеру:

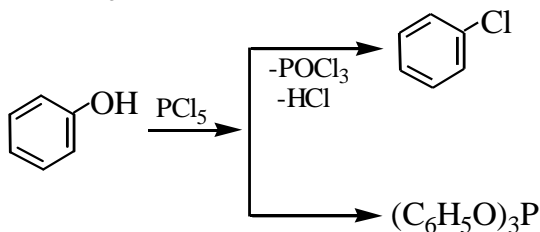


Хімічні властивості фенолів та нафтолів

Нуклеофільне заміщення гідроксильної групи

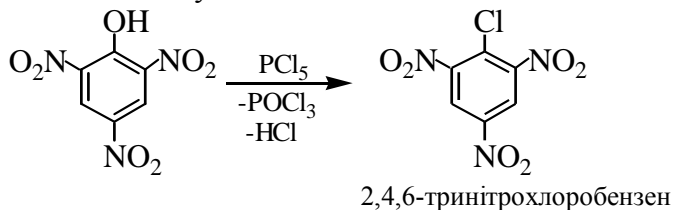
Заміщення на хлор

Реагент: PCl_5 .



трифенілфосфат - основний продукт

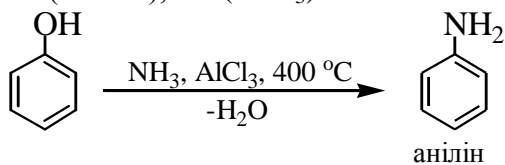
Електроноакцепторні замісники в *o*- і *p*-положеннях підвищують реакційну здатність сполуки:

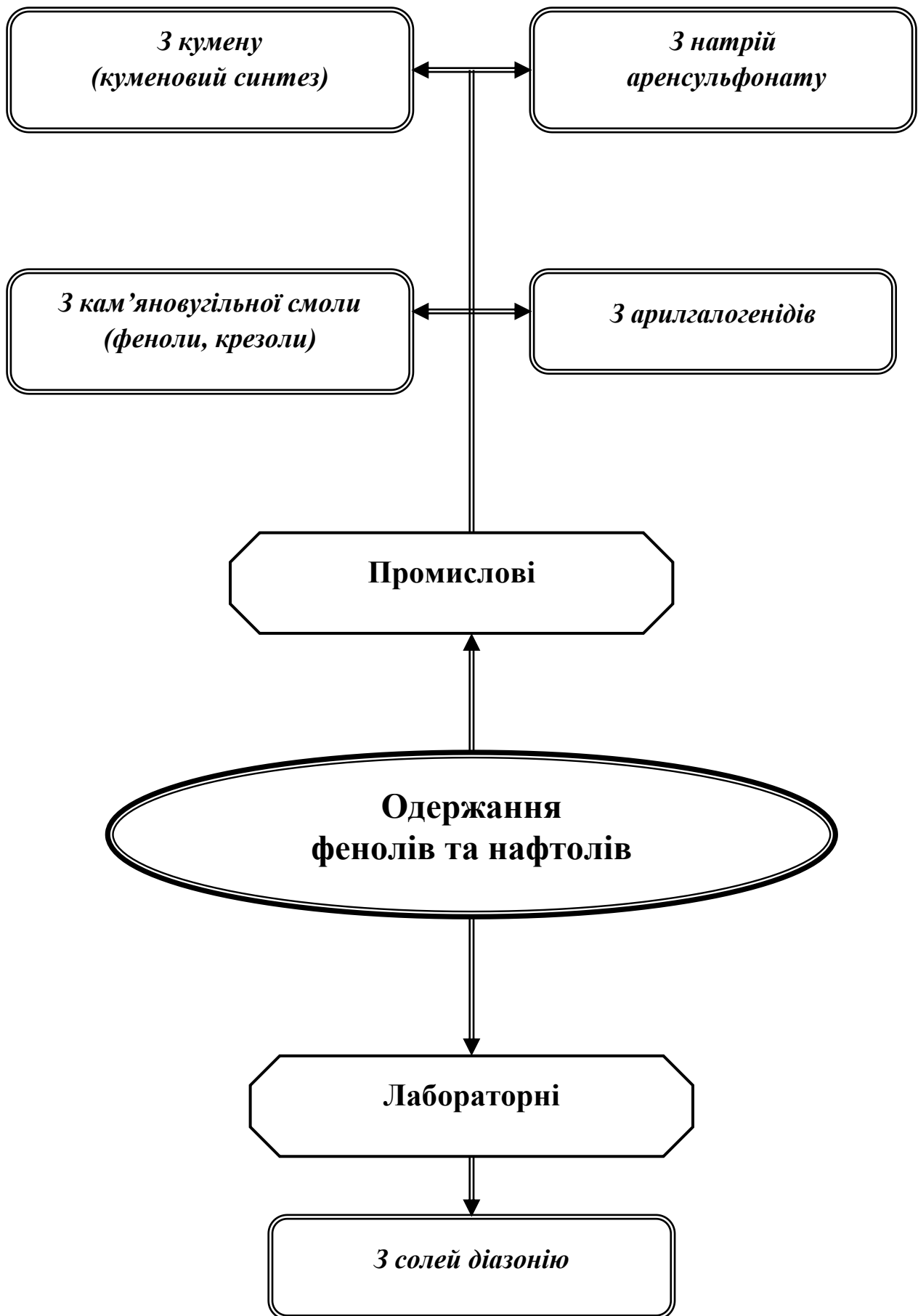


Заміщення на аміногрупу

Реагент: NH_3 .

Умови: нагрівання (400°C), кат (AlCl_3).

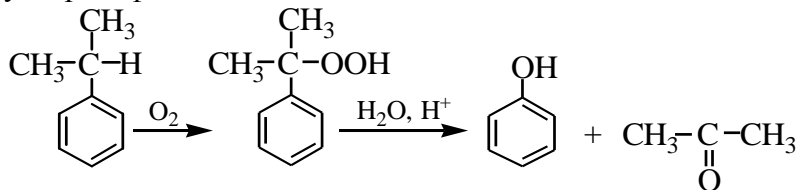




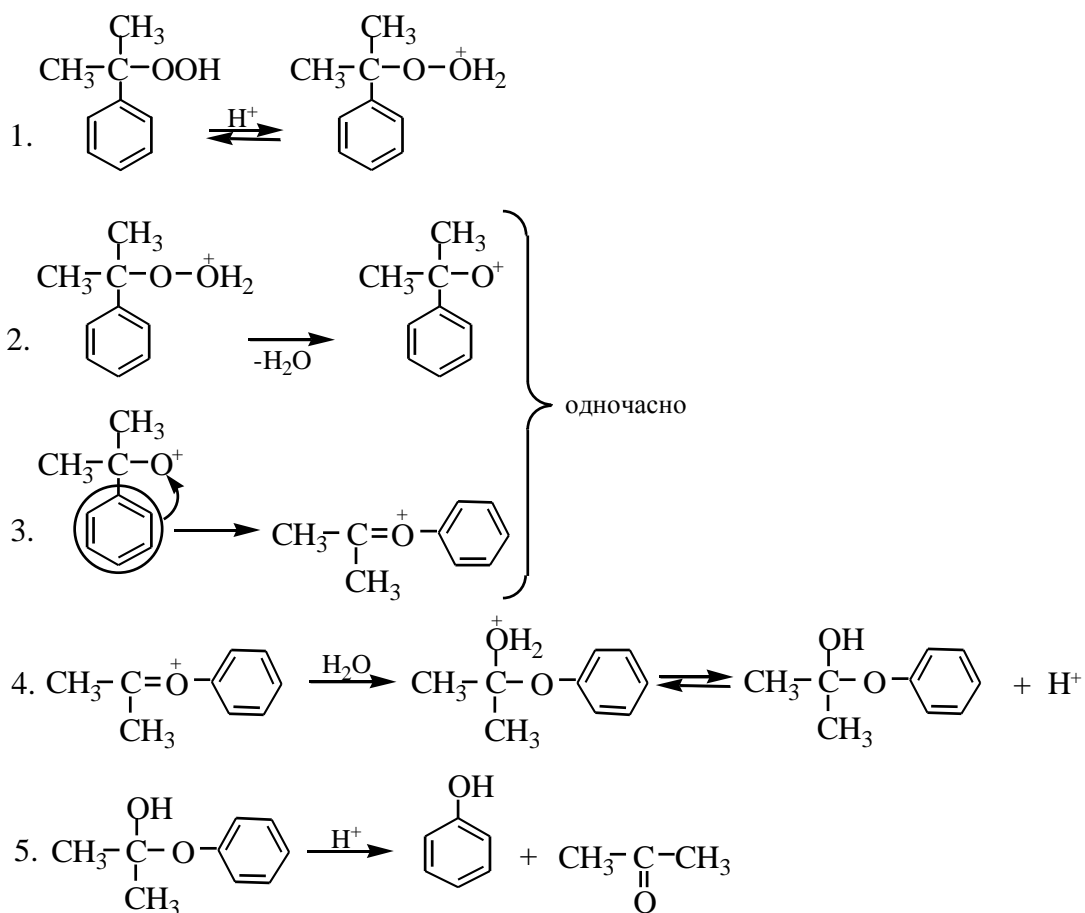
Одержання фенолів та нафтолів

Куменовий синтез

Кумен при окисненні киснем повітря перетворюється в пероксид кумену, який при дії водного розчину кислоти утворює фенол і ацетон:



Механізм

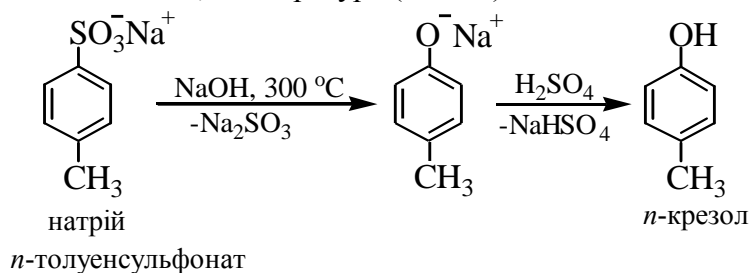


Одержання фенолів та нафтолів

З натрій аренсульфонату

Реагент: NaOH чи KOH.

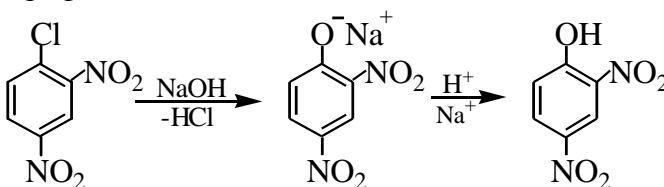
Умови: сплавлення, температура (300 °C).



Гідроліз арилгалогенідів

Реагент: NaOH.

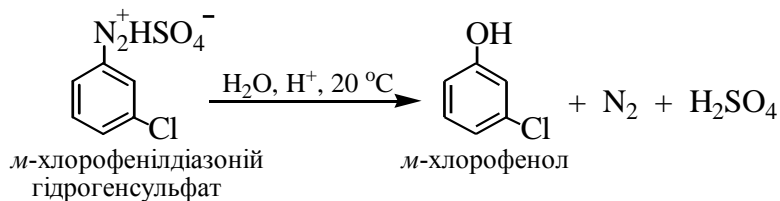
Арилгалогенід повинен містити електроноакцепторні замісники в *o*- або *n*-положеннях. Одержують 2,4-динітро- або 2,4,6-тринітрофенол:

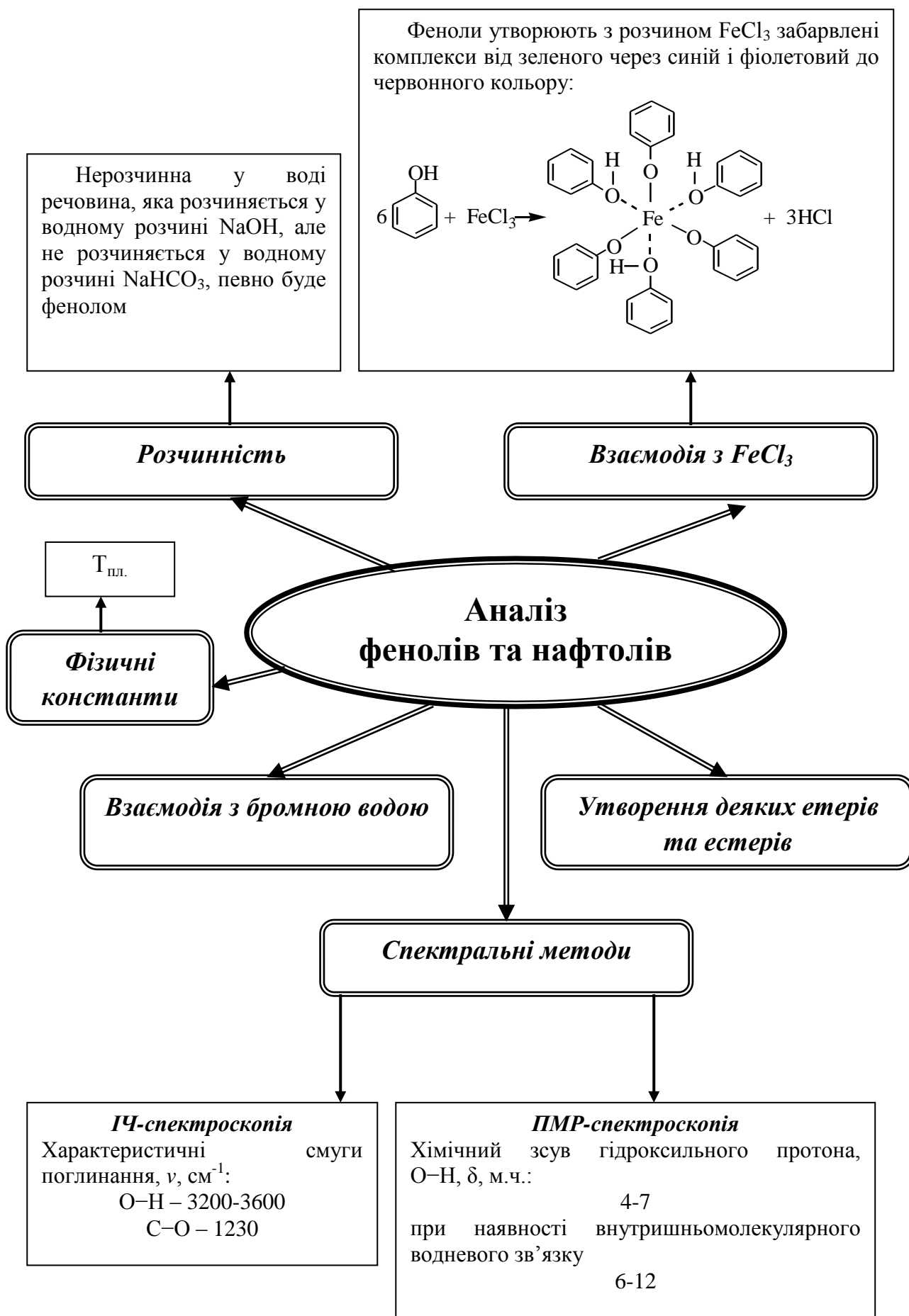


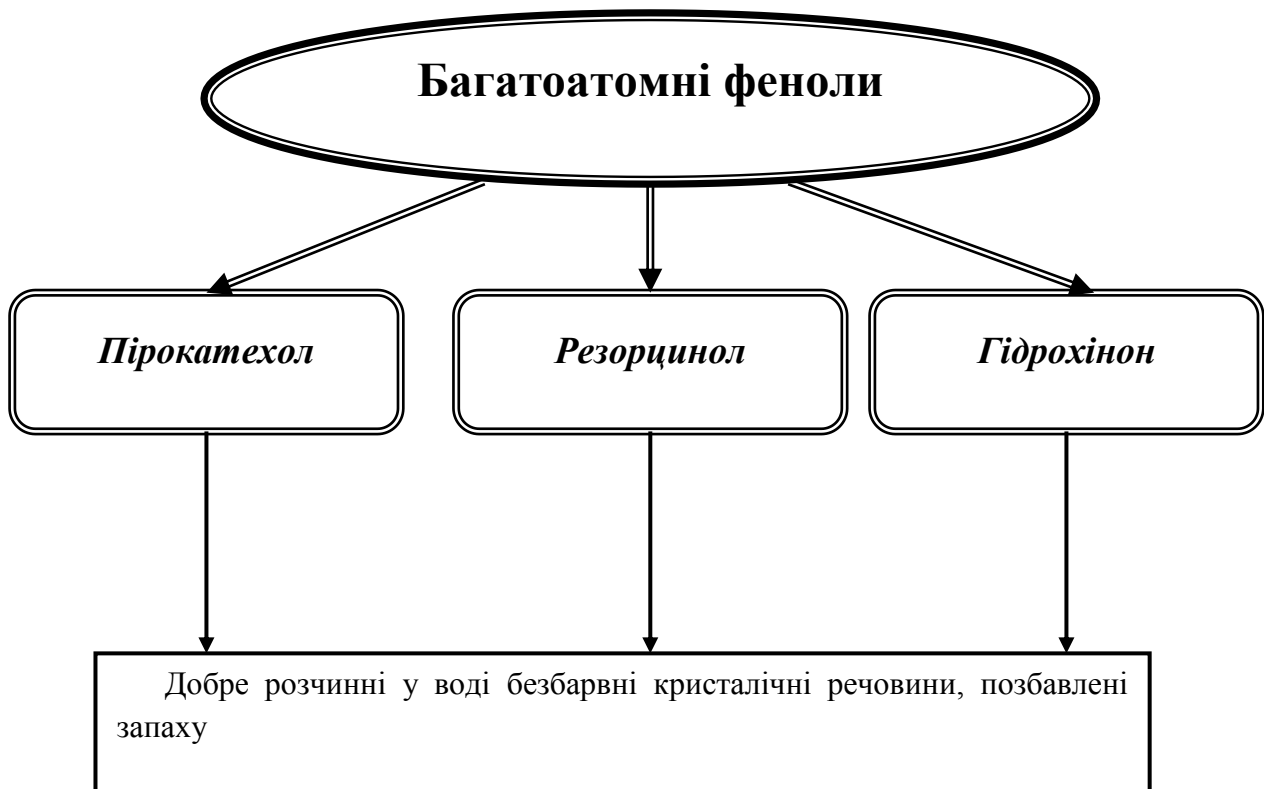
З солей діазонію

Реагент: H₂O.

Умови: кімнатна температура.







Хімічні властивості двохатомних фенолів

Кислотні властивості

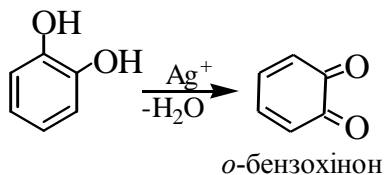
Слабкі двохосновні кислоти

Взаємодія з $FeCl_3$

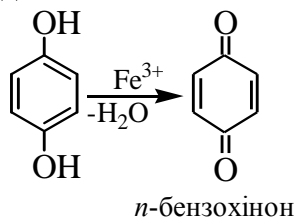
пірокатехол – зелене
резорцинол – темно-фіолетове
гідрохінон – чорно-фіолетове
} забарвлення

Окисно-відновні реакції

Пірокатехол сильний відновник:



Гідрохінон сильний відновник:

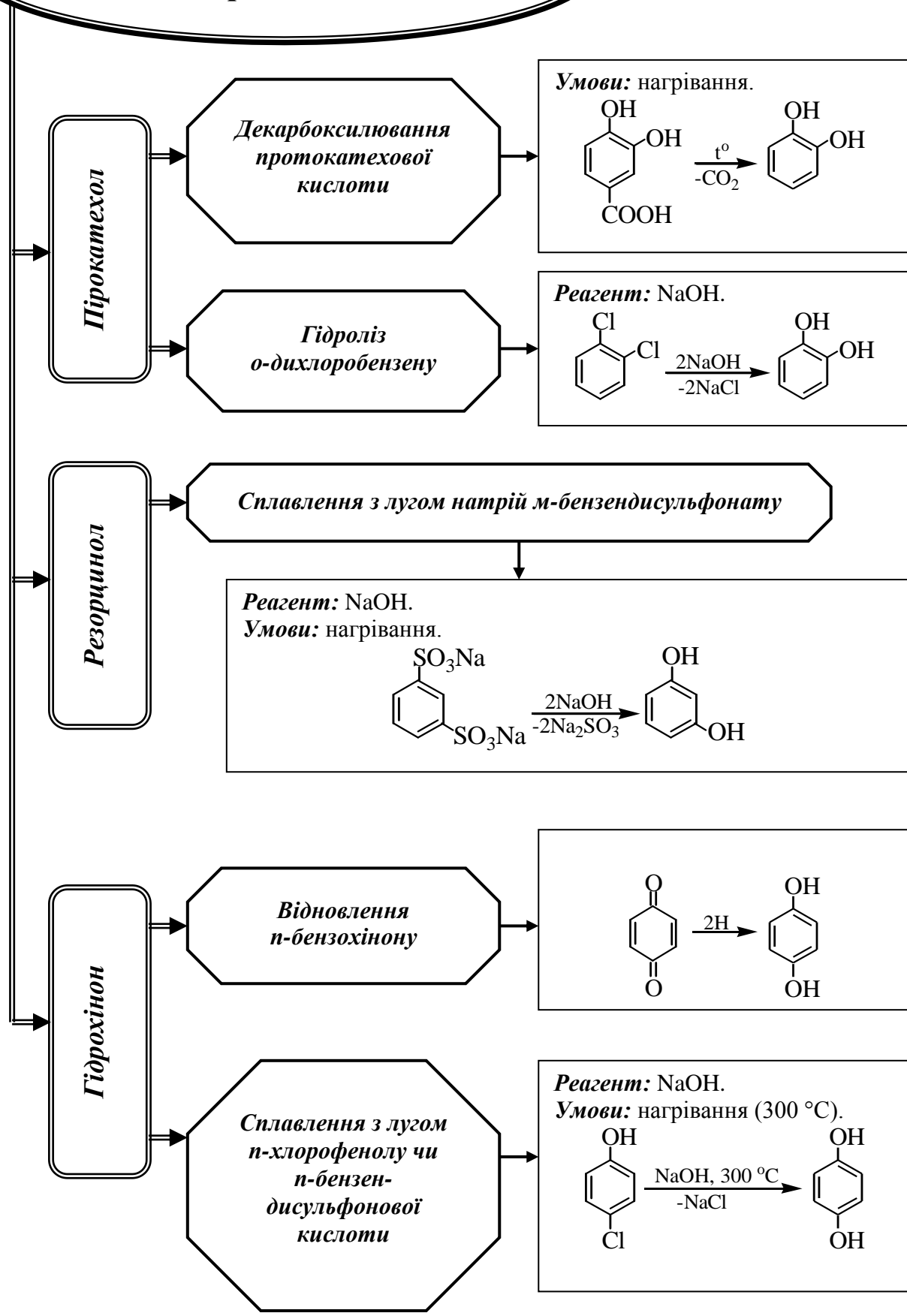


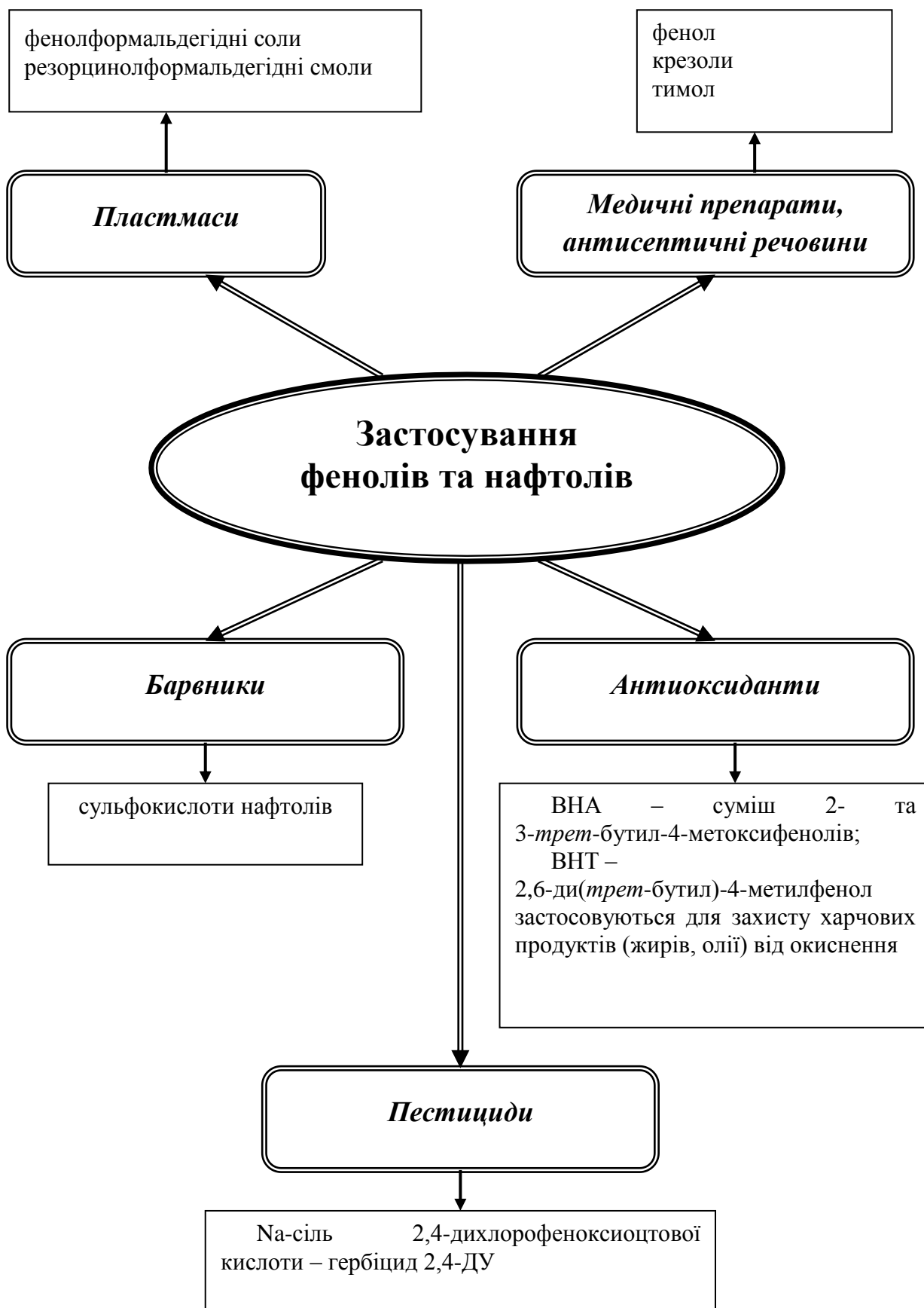
Резорцинол більш стійкий до окиснення, ніж його гомологи

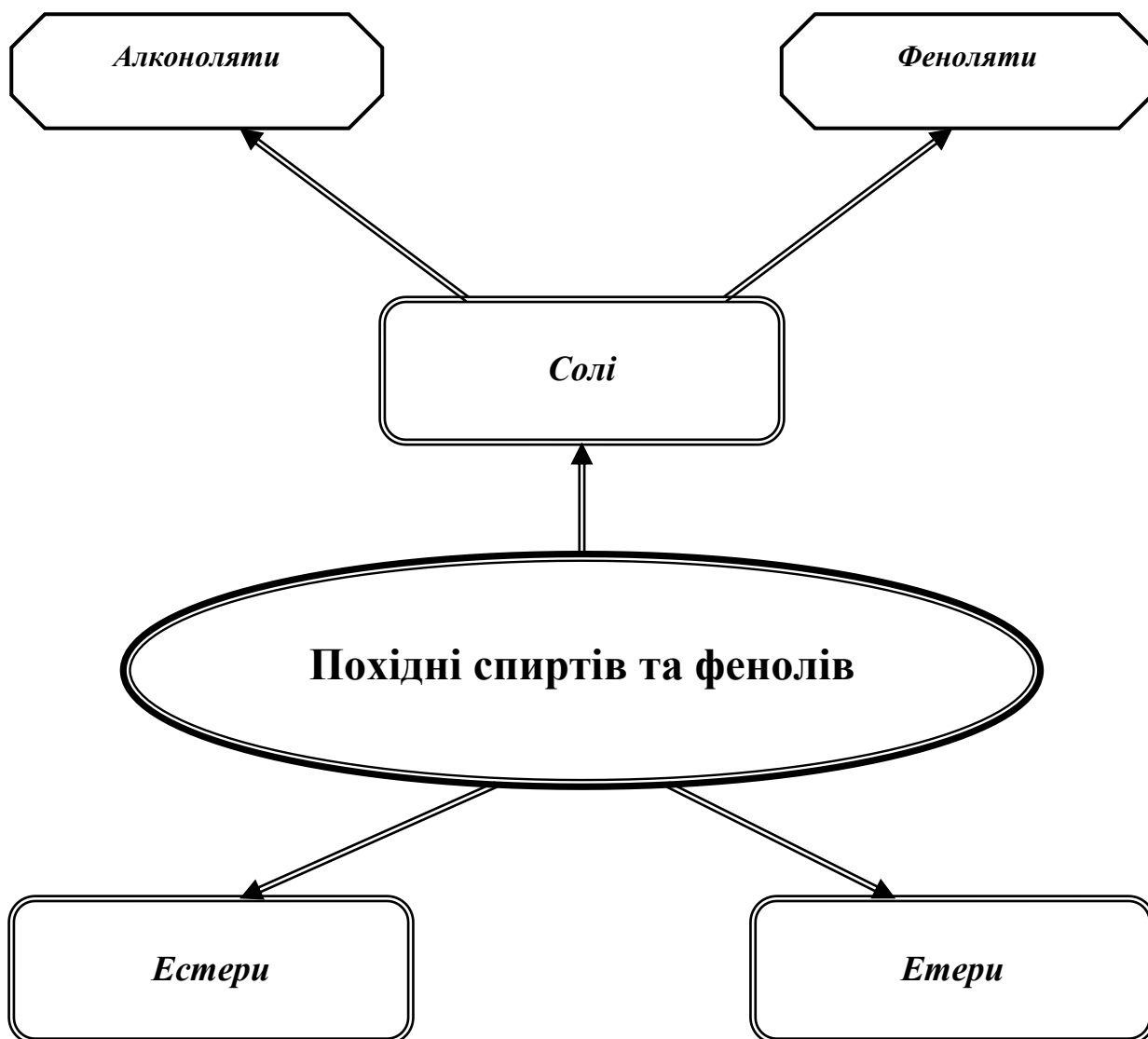
Електрофільне заміщення в кільці

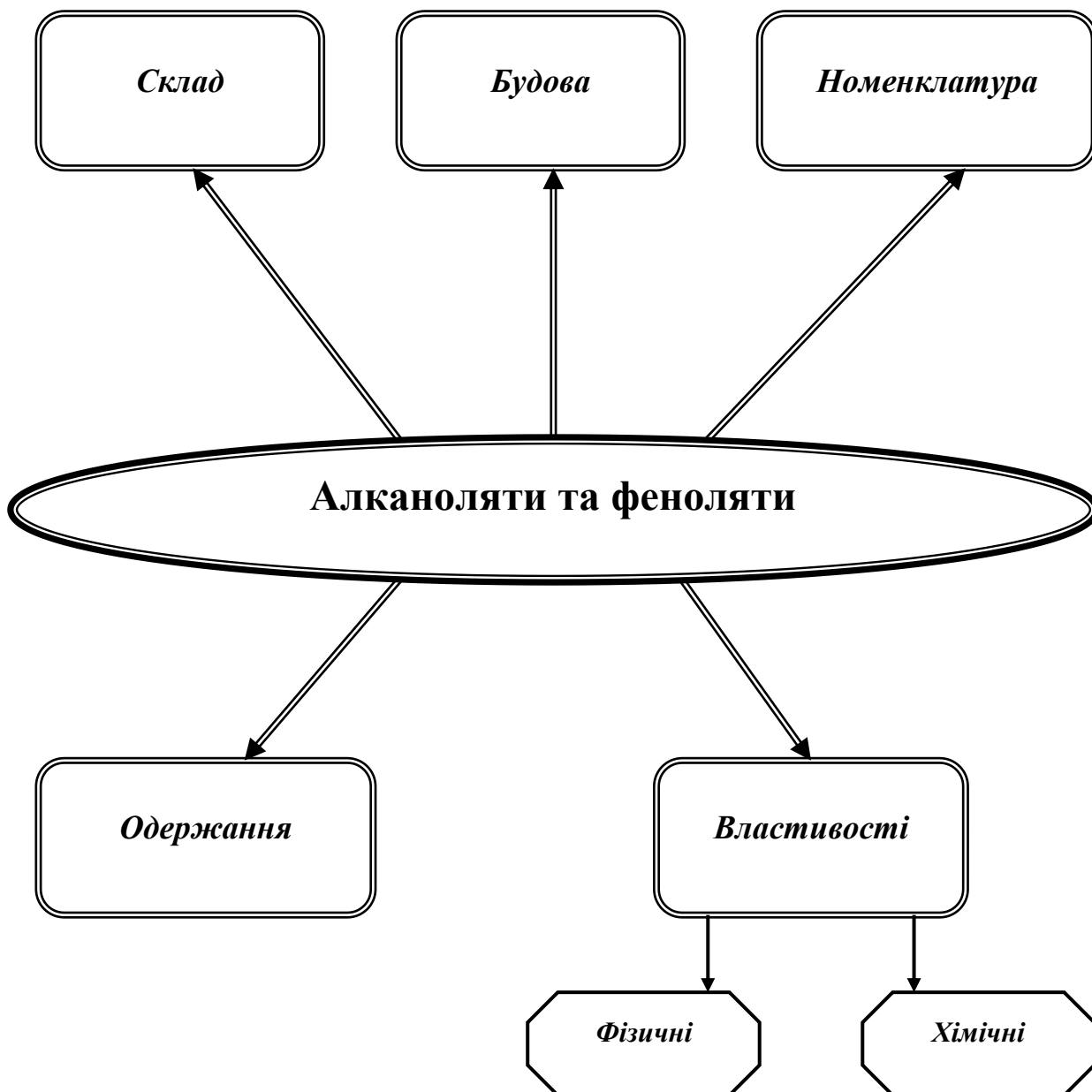
Легко відбуваються реакції електрофільного заміщення в бензеновому кільці: галогенування, нітрування, алкілювання, ацилювання

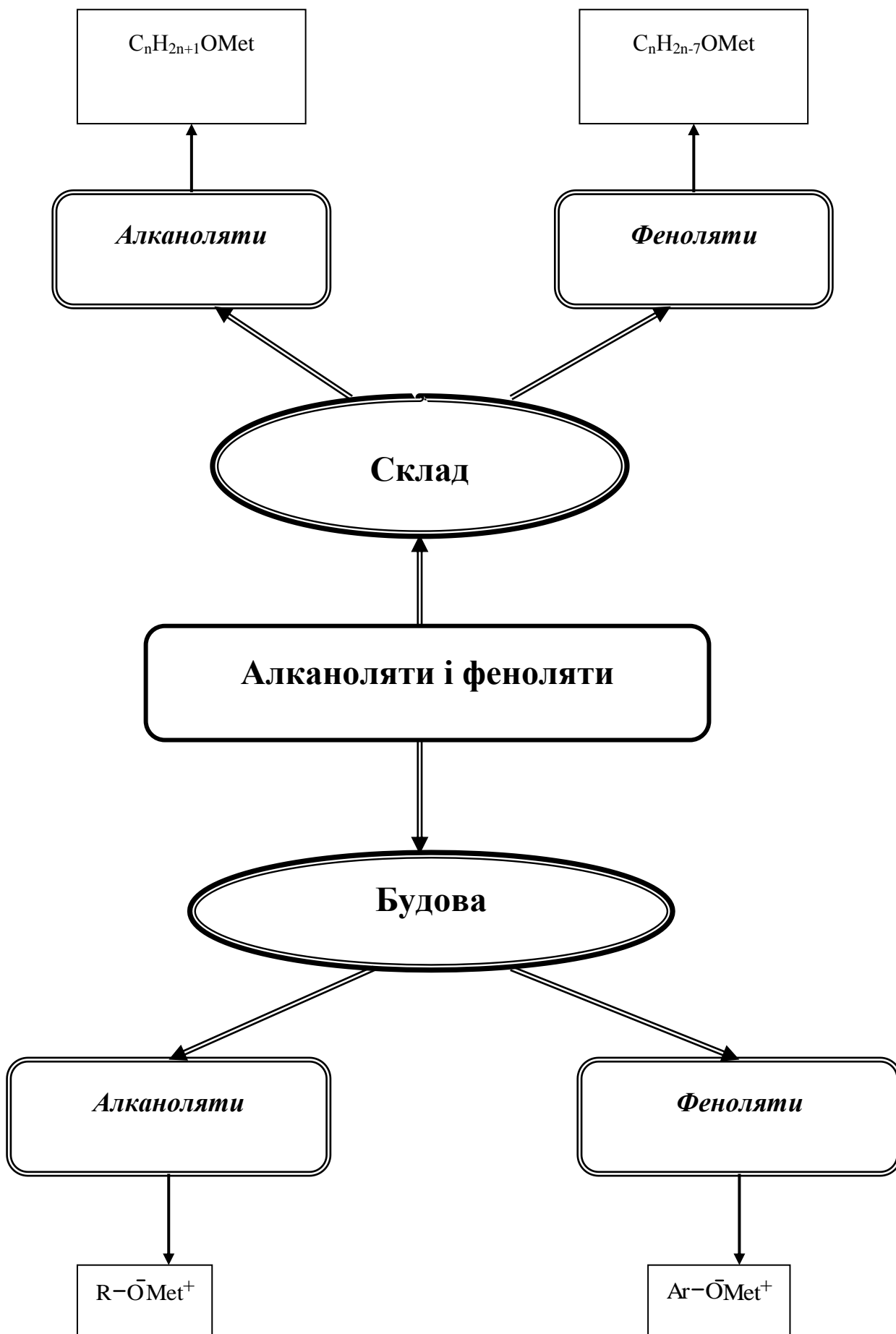
Одержання двохатомних фенолів

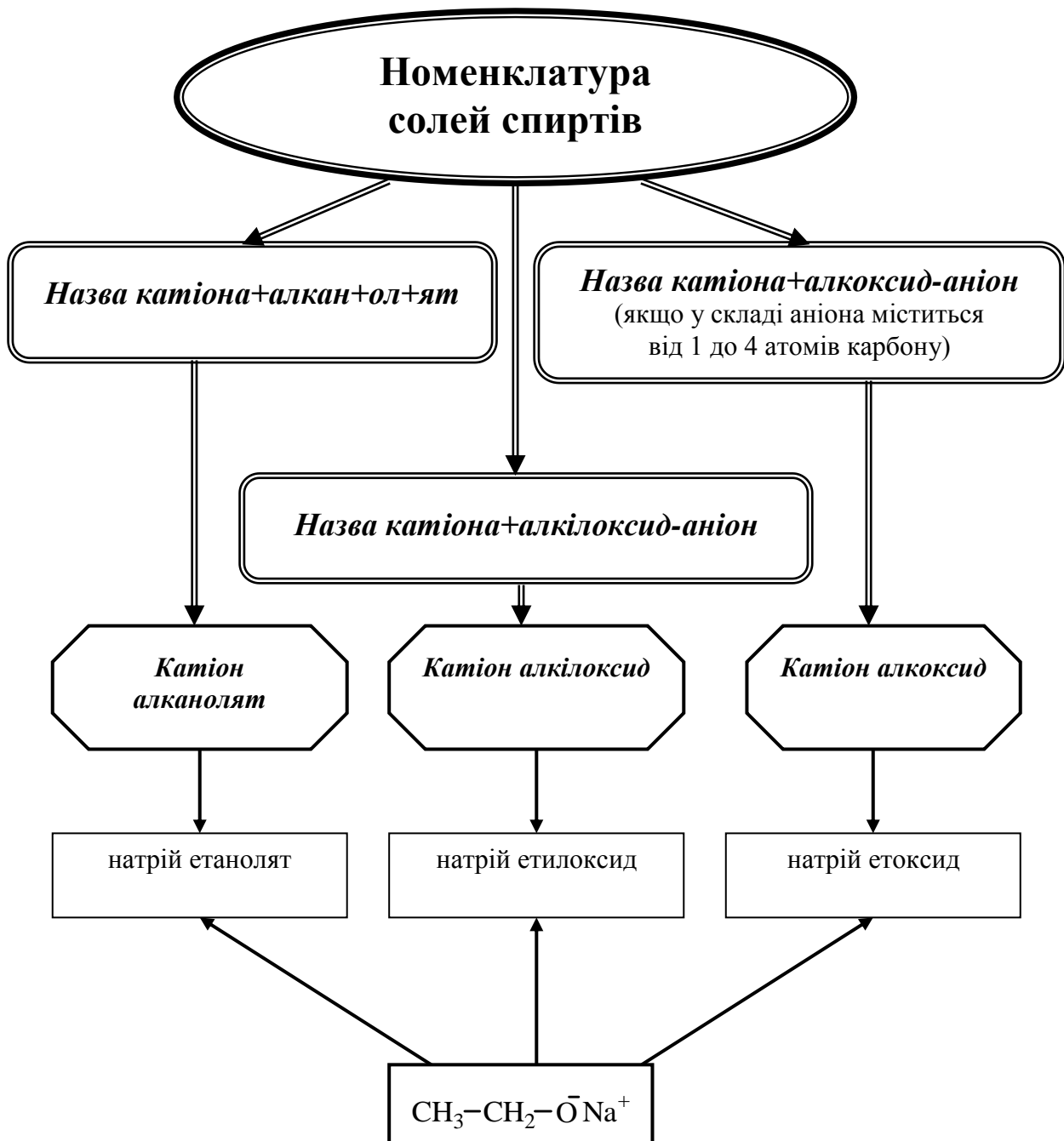


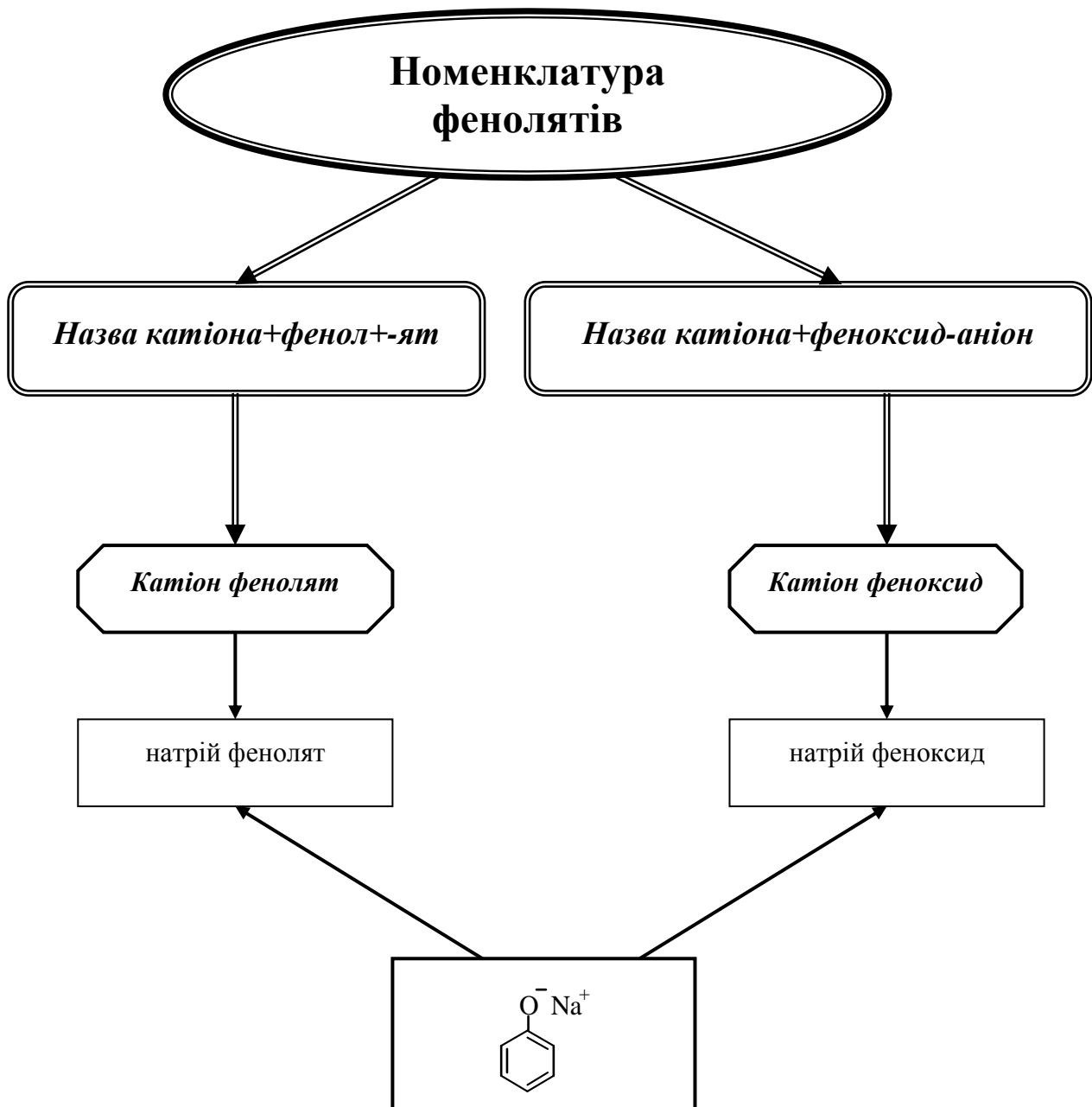












Алколяти лужних металів – тверді речовини, які розкладаються при нагріванні без плавлення.

Алколяти алюмінію можна переганяти – вони не мають типового йонного зв'язку метал-алкоксид.

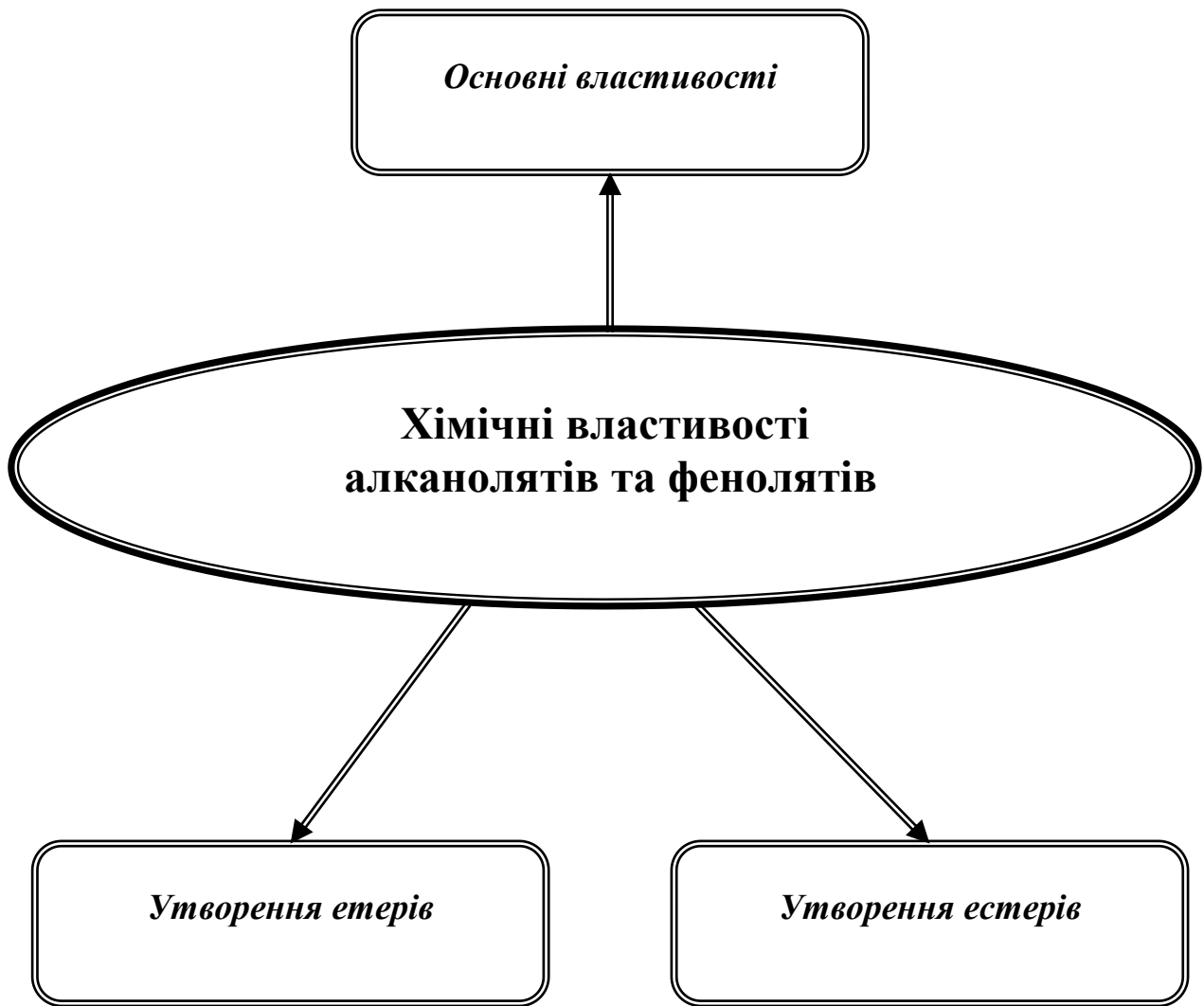
Розчиняються в спиртах та рідкому амоніаку

Алколяти

**Фізичні властивості
алколятів та фенолятів**

Феноляти

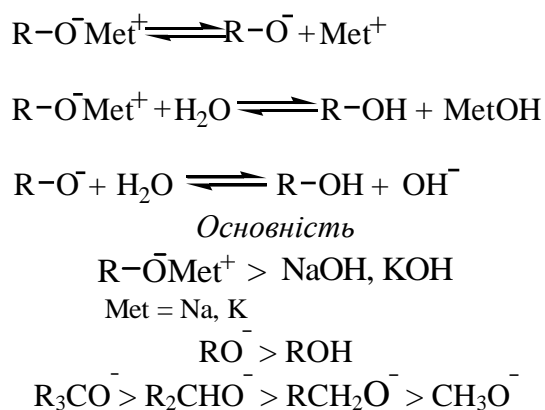
Тверді речовини, розчиняються у воді, не гідролізуючись, нерозчинні в органічних розчинниках, нелеткі, мають високу $T_{пл}$.



Хімічні властивості алканолятів та фенолятів

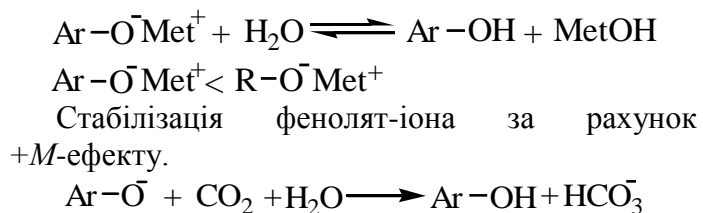
Основні властивості (основність)

Алканоляти



Натрій *трет*-бутилалканолят – найсильніша органічна основа

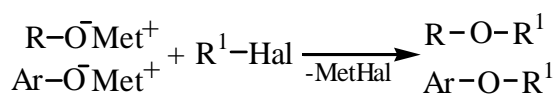
Феноляти



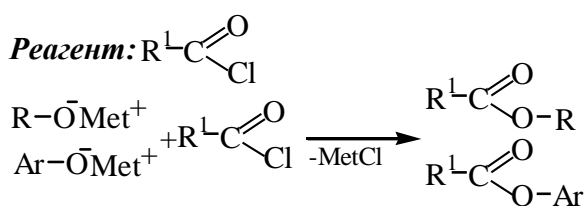
Нуклеофільні властивості

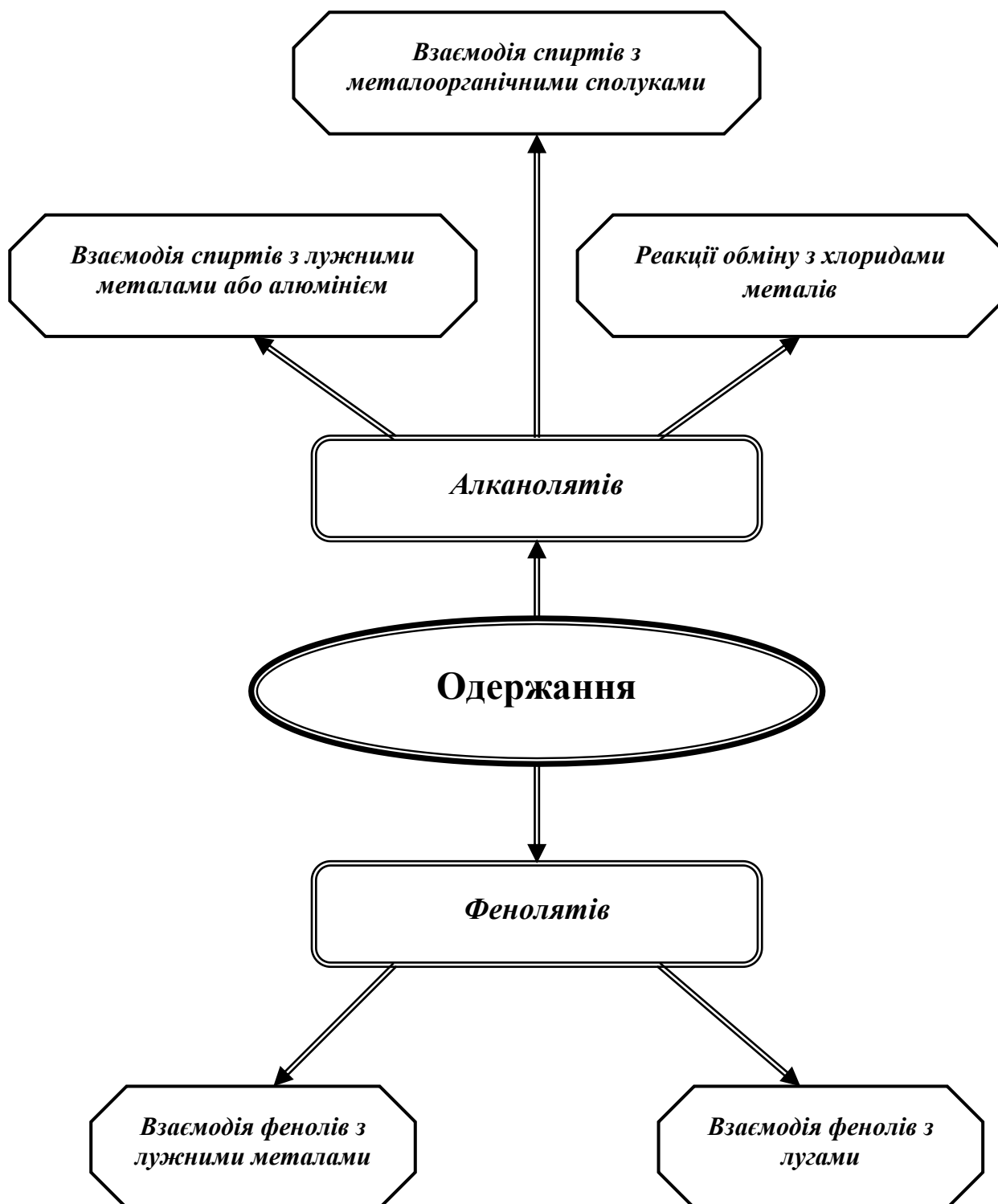
Утворення етерів (реакція Вільямсона)

Реагент: R^L-Hal.



Утворення естерів

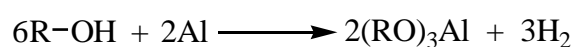
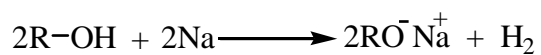




Одержання алканолятів

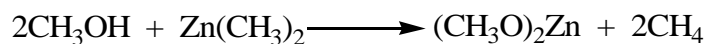
Взаємодія спиртів з лужними металами або алюмінієм

Реагент: Na, K, Al.



Взаємодія спиртів з металоорганічними сполуками

Реагент: металоорганічні сполуки Mg, Zn, Cd, Al.

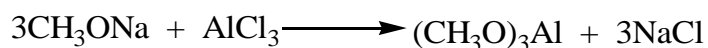


Реакції обміну з хлоридами металів

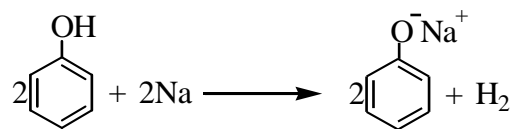
Вихідна речовина: алканоляти.

Реагент: хлориди металів.

Умови: безводне середовище.



Реагент: Na, K.

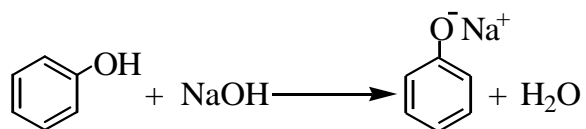


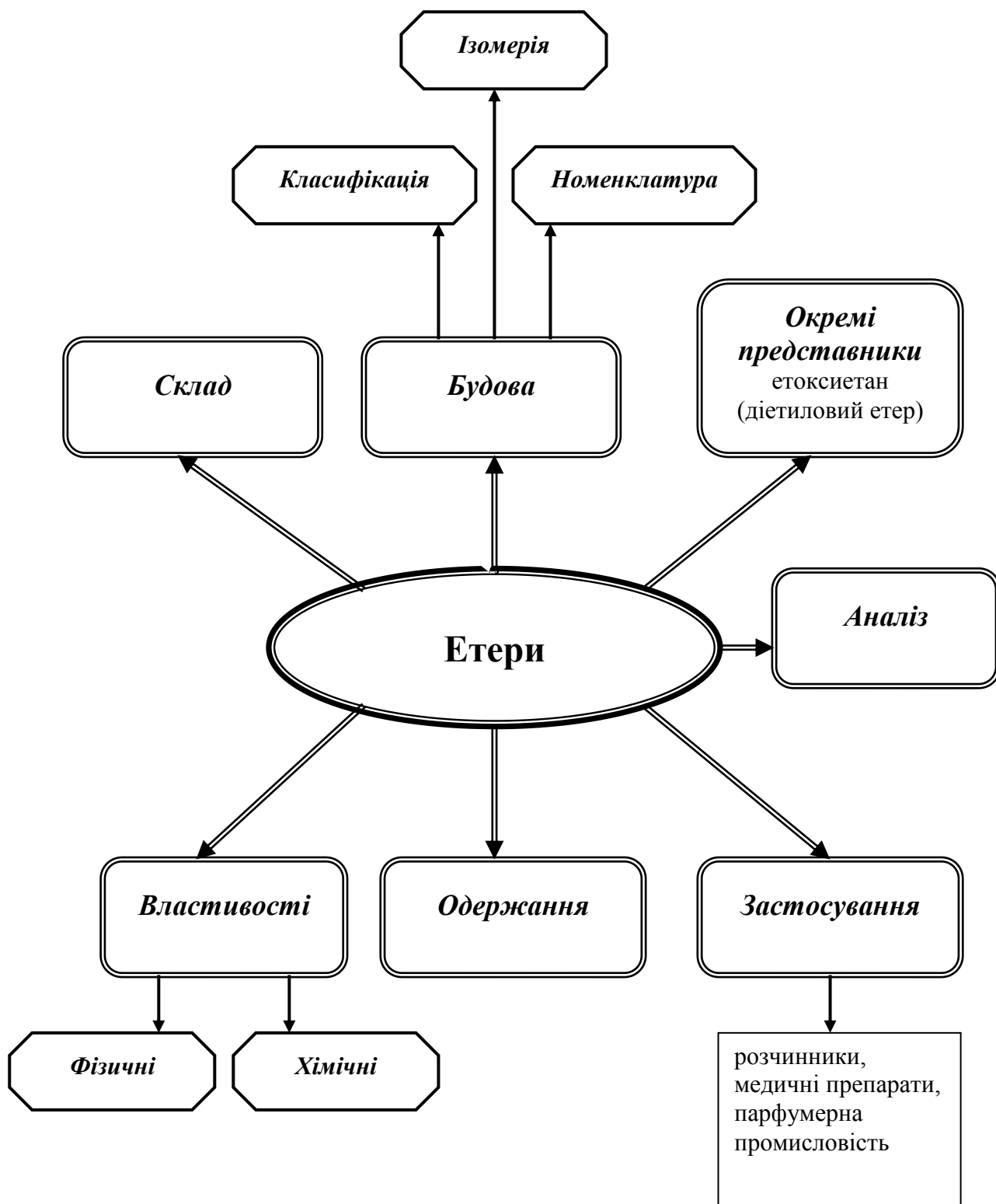
Взаємодія фенолів з лужними металами

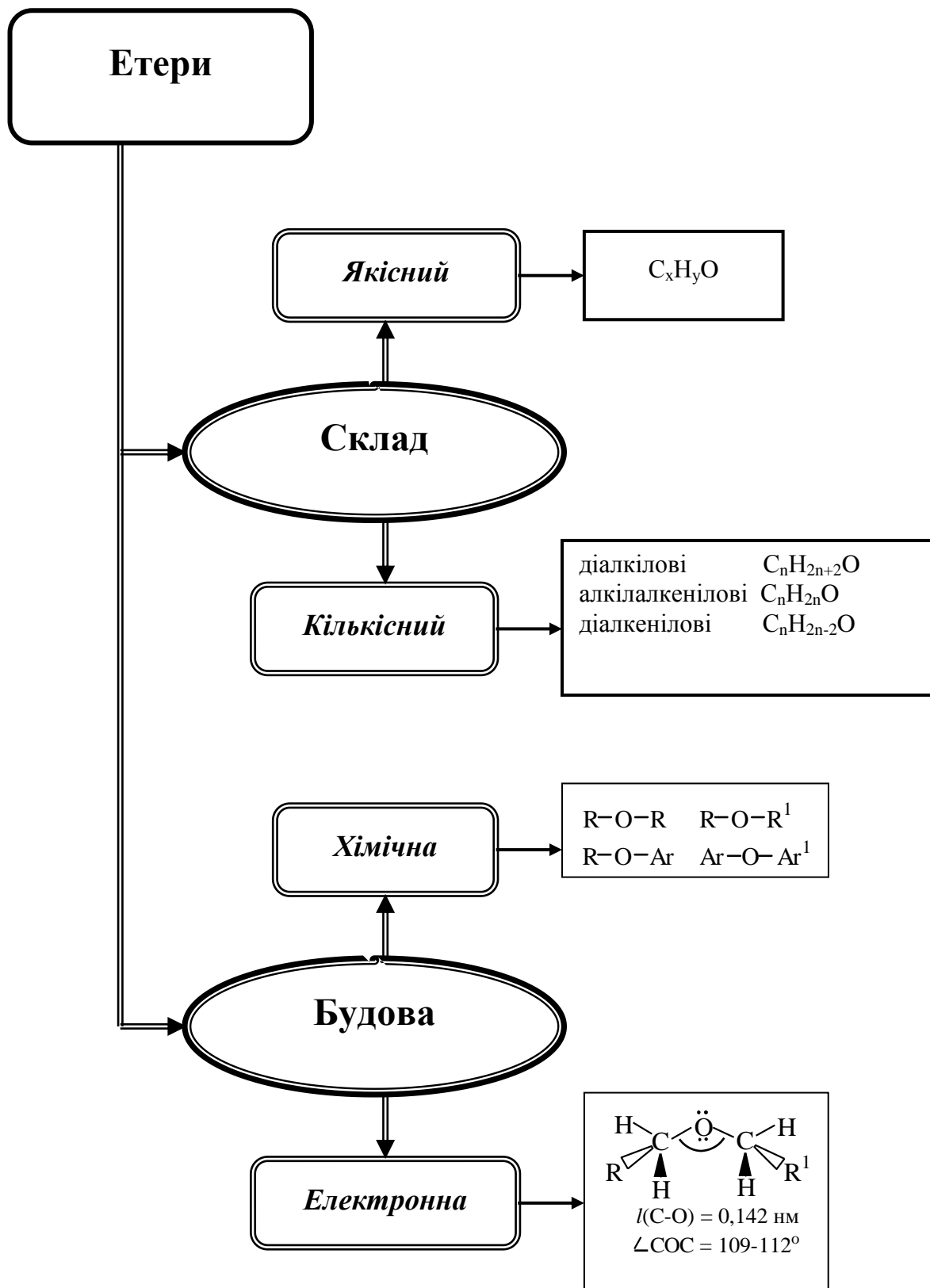
Одержання фенолятів

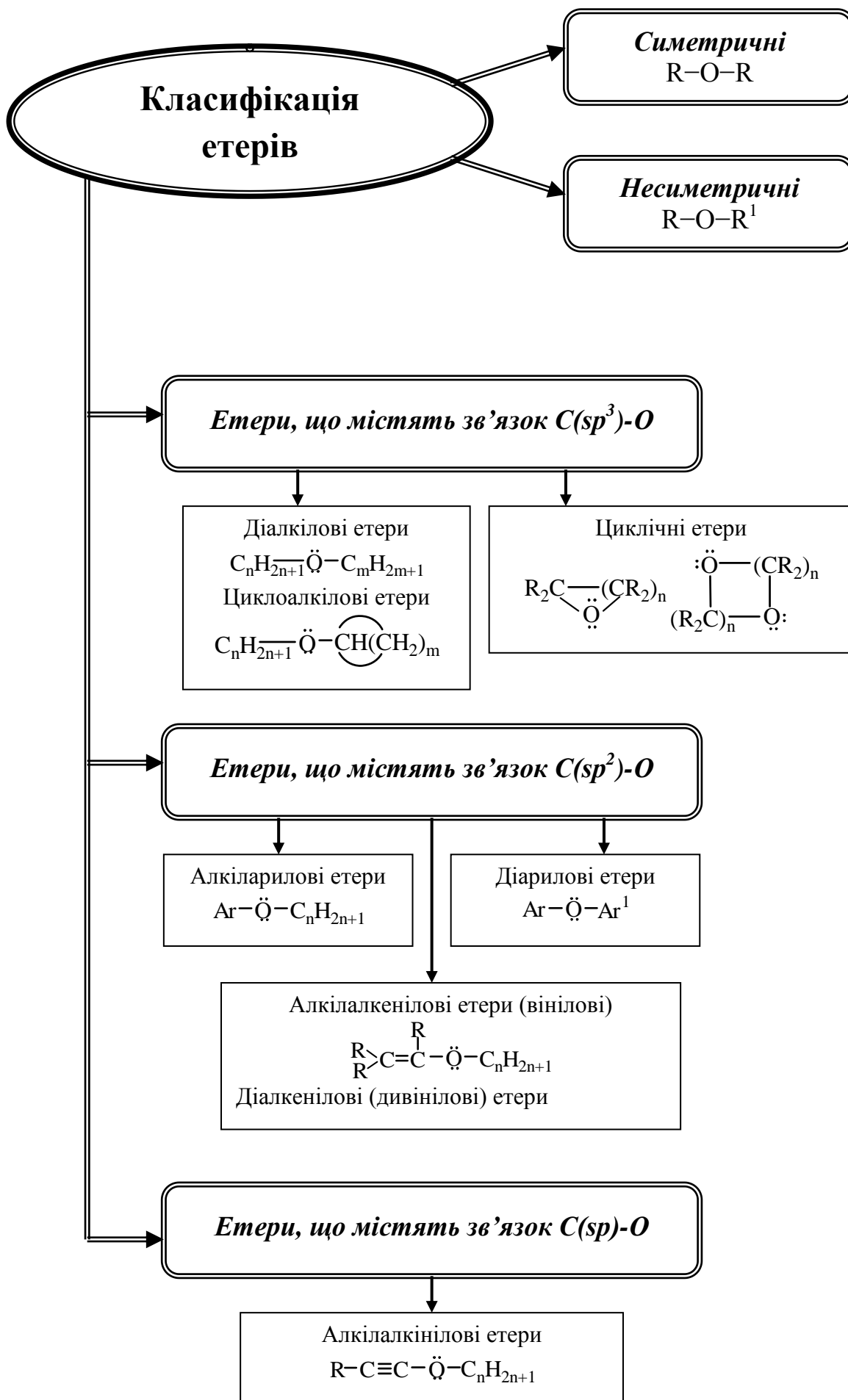
Взаємодія фенолів з лугами

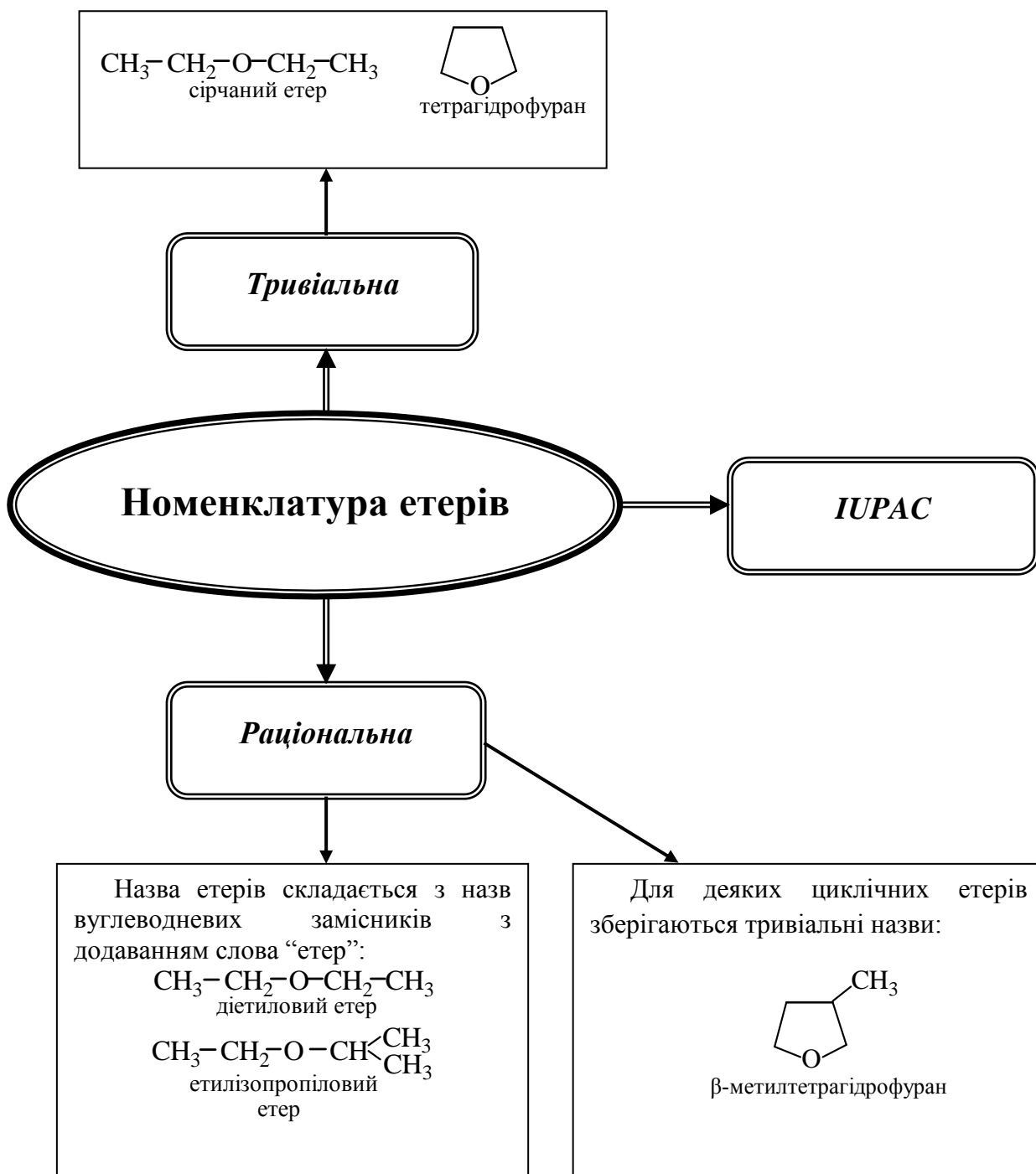
Реагент: NaOH, KOH.

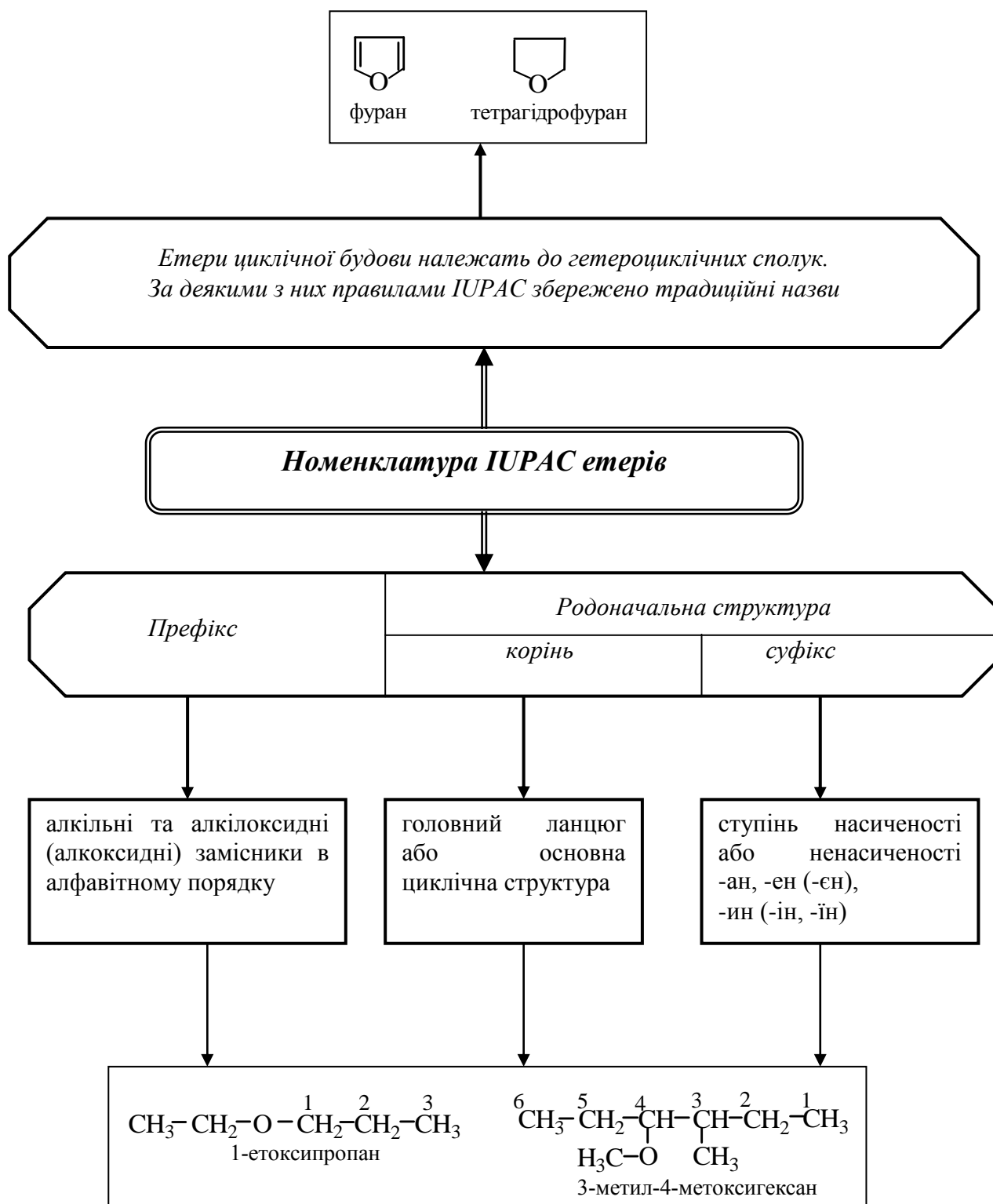








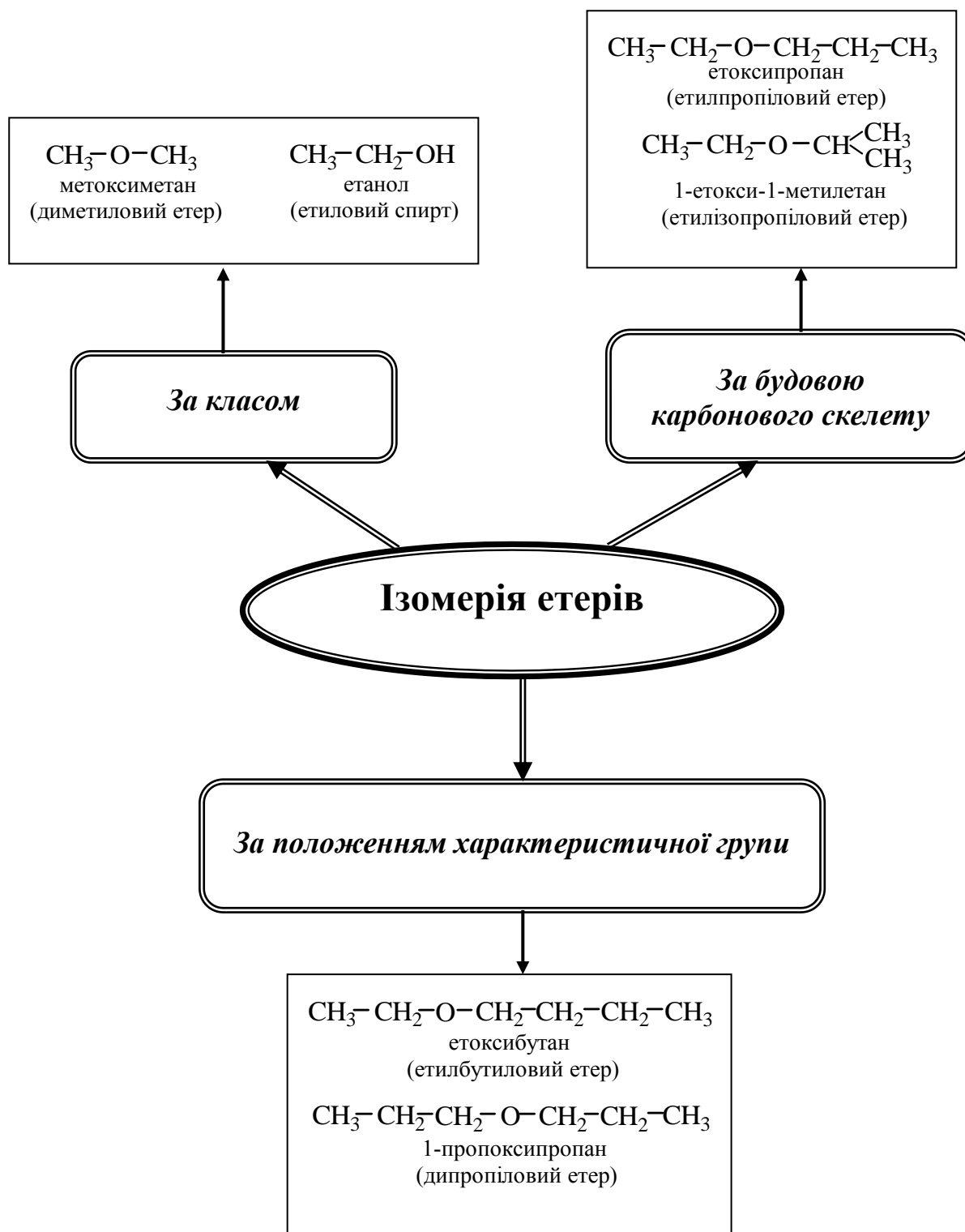


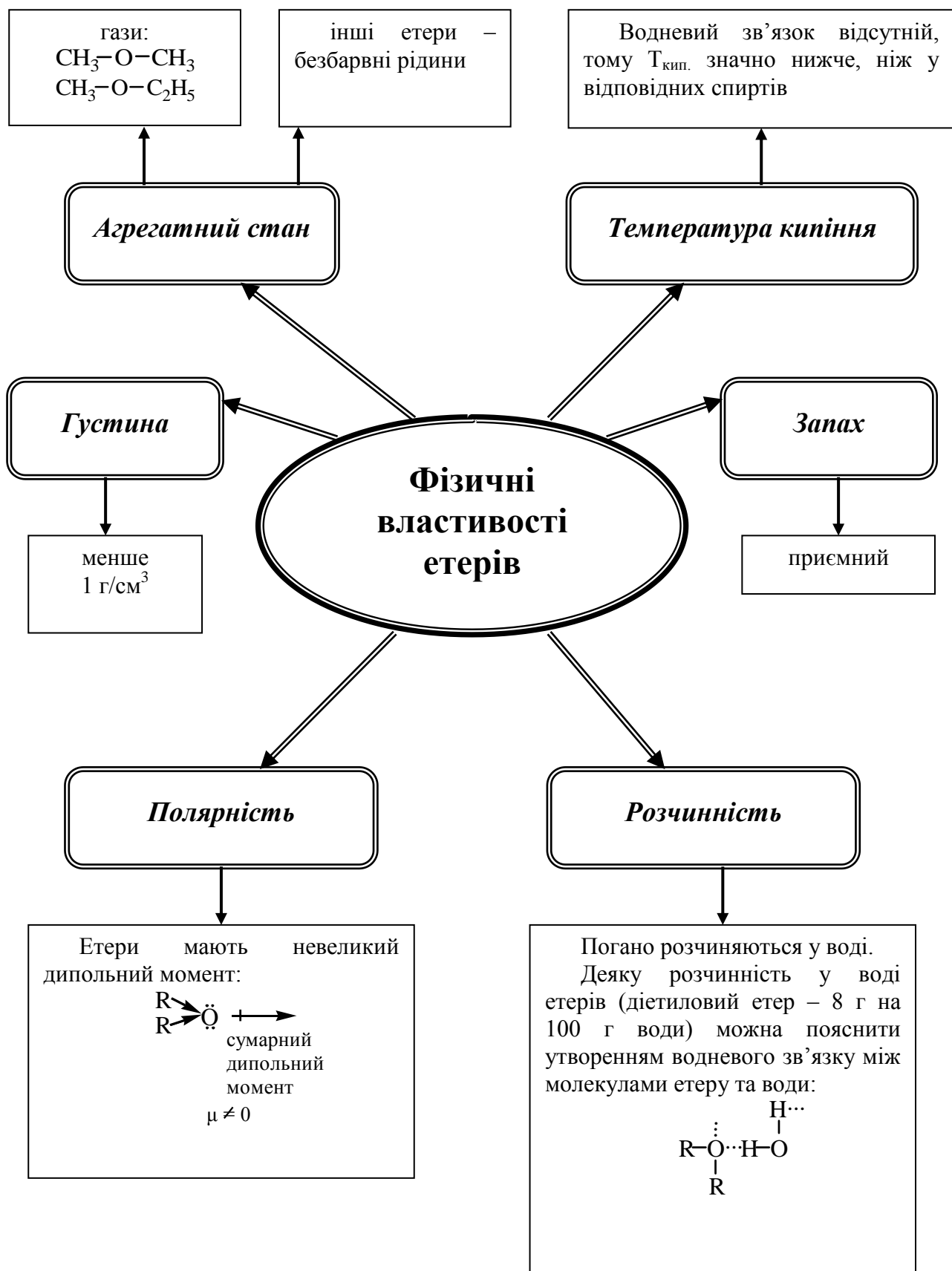


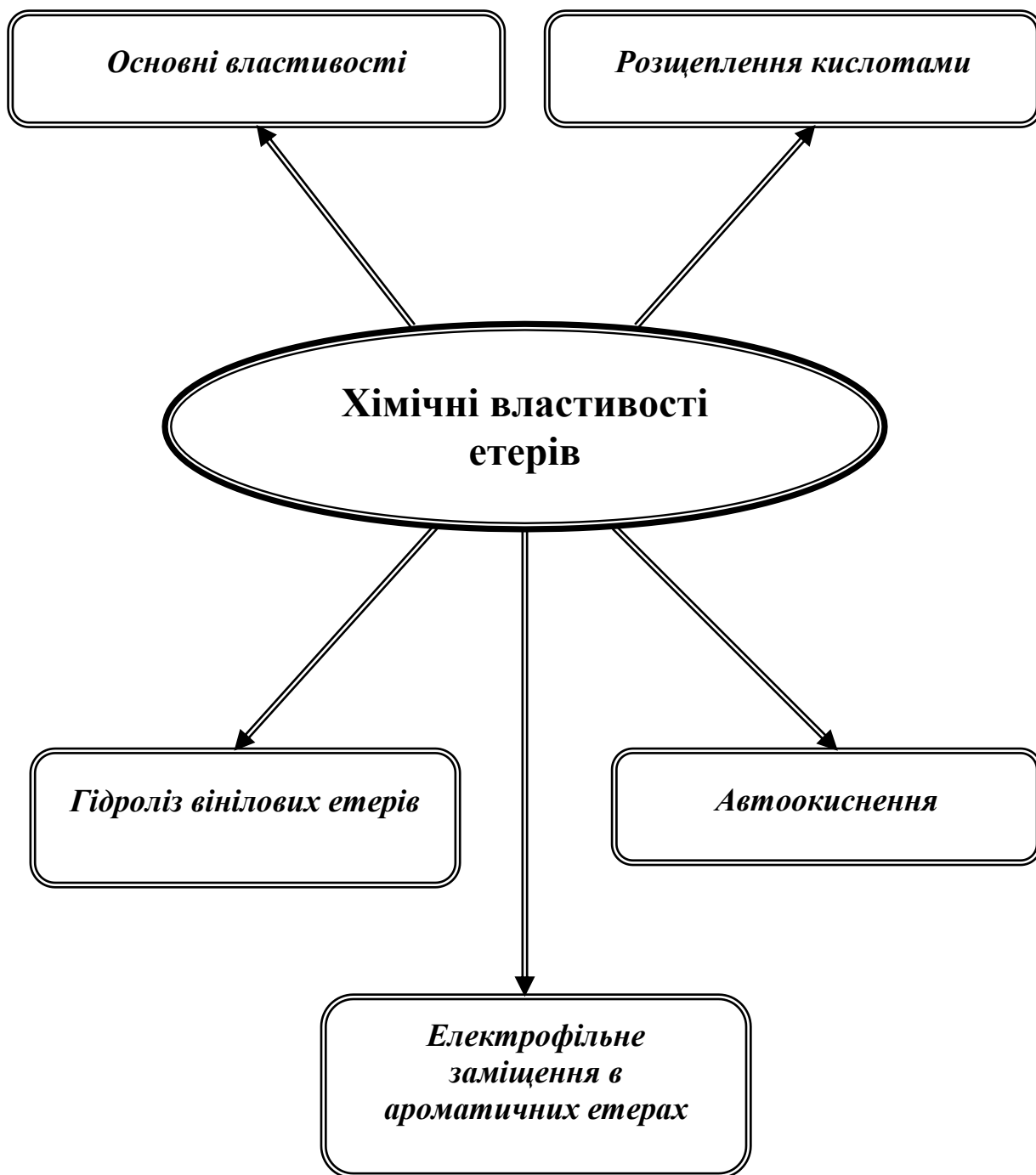
Формули та назви етерів [36]



Структурна формула	Систематична назва
$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	метоксиметан
$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	метоксиетан
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	етоксиетан
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	1-пропоксипропан
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	1-ізопропоксипропан
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	1-бутоксипропан
$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C-CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$	1-втор-бутоксипропан
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	1-трет-бутоксипропан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{-O-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$	1-(пентилокси)пентан
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH=CH}_2$	етоксиетен
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	3-етоксипроп-1-ен





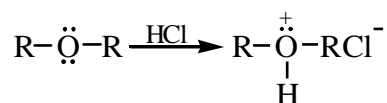


Хімічні властивості етерів

Основні властивості

Етери – слабкі основи

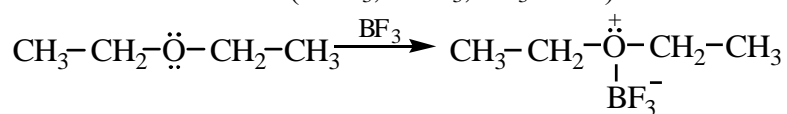
Етери розчиняються в сильних кислотах (H_2SO_4 , HClO_4 , HCl , HI) з утворенням вторинних оксонієвих солей:



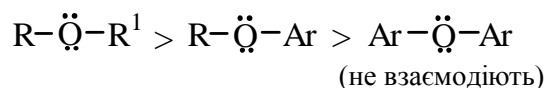
При дії води ці солі гідролізуються

З кислотами Льюїса утворюють комплекси.

Реагенти: кислоти Льюїса (AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 та ін.)



Активність етерів



Хімічні властивості етерів

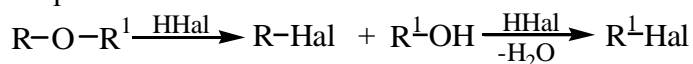
Розщеплення кислотами

Етери – інертні сполуки. Етерний зв'язок дуже стійкий до дії основ, окисників, відновників

Етери вступають тільки в одну реакцію – розщеплення концентрованими розчинами кислот HHal . Розрив зв'язку C-O відбувається в жорстких умовах.

Реагент: HI , HBr (концентровані розчини).

Умови: нагрівання.



Реакційна здатність HHal :



Внаслідок низької реакційної здатності зв'язку O-Ar алкіларилові етери розщеплюються за зв'язком O-R :

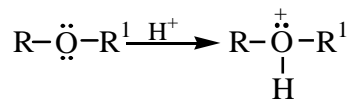


Реакційна здатність етерів:

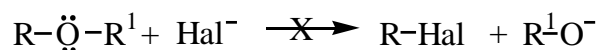
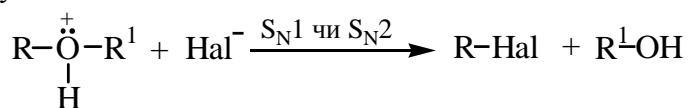
розгалужені етери > нерозгалужені етери

Механізм

1. Протонування етеру:



2. Нуклеофільне заміщення алкоксильної групи аніоном галогену:

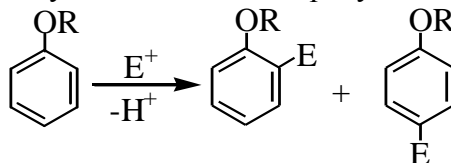


Хімічні властивості етерів

Електрофільне заміщення в ароматичних етерах

Алкоксигрупа замісник I роду: орієнтує другий замісник в *орто*- та *пара*-положення.

Алкоксигрупа активуючий замісник за рахунок +M-ефекту.

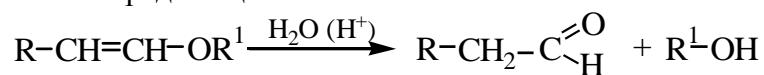


Гідроліз вінілових етерів

Вінілові етери дуже легко гідролізуються до альдегідів та кетонів.

Реагент: H₂O.

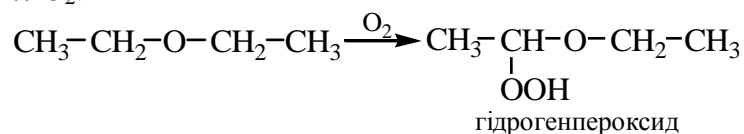
Умови: кисле середовище.



Автоокиснення

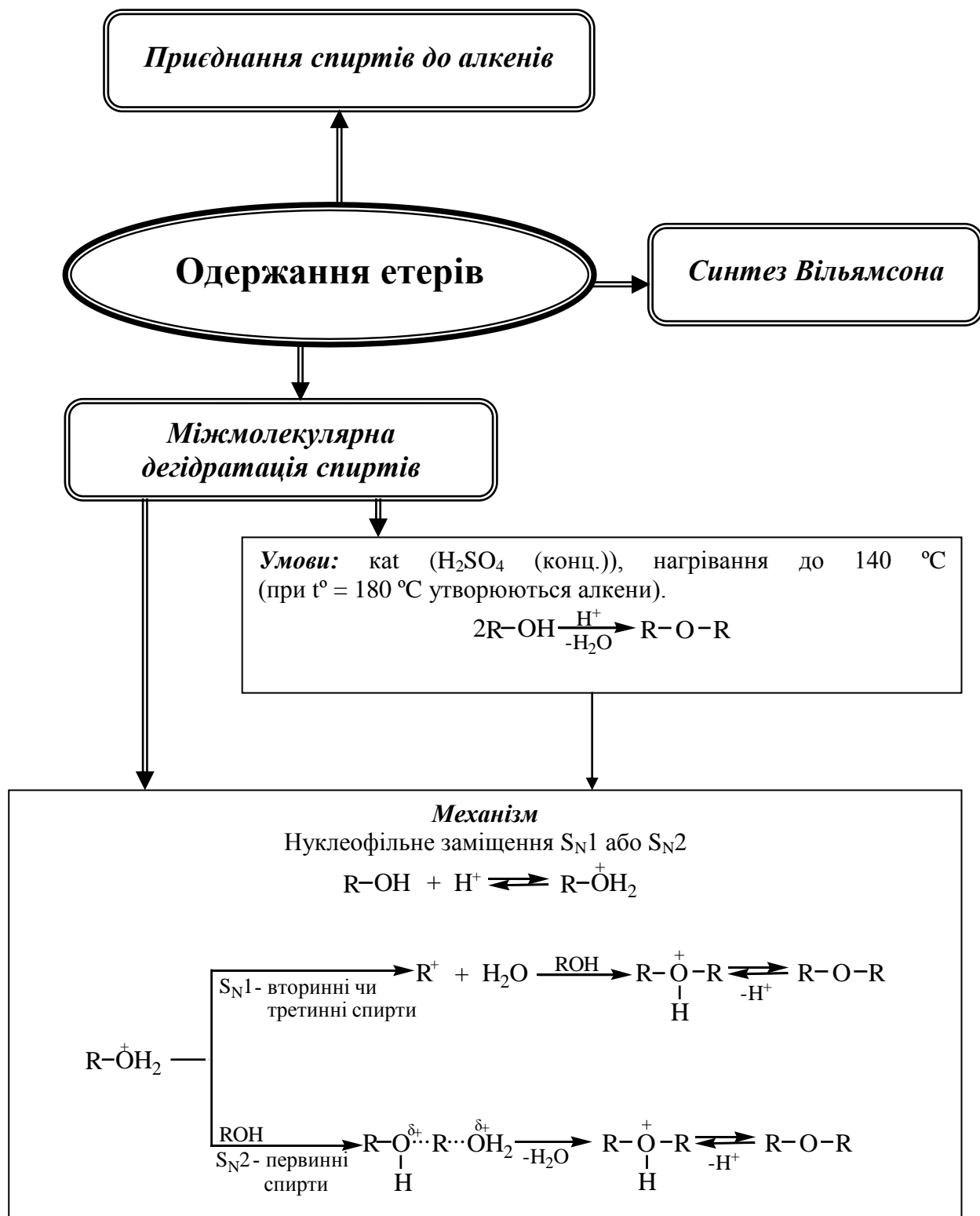
При довгому зберіганні на повітрі етери утворюють гідрогенпероксиди та пероксиди.

Реагент: O₂.



Реакція, як правило, відбувається біля α-атома карбону.

Гідрогенпероксиди нестабільні та вибухонебезпечні речовини

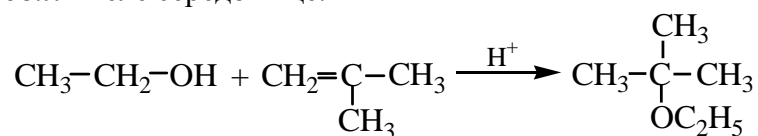


Одержання етерів

Приєднання спиртів до алкенів

Спосіб одержання несиметричних алкенів.

Умови: кисле середовище.

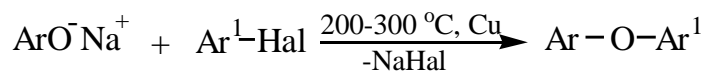
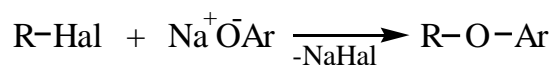
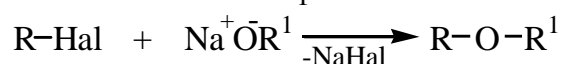


Синтез Вільямсона

Синтез симетричних та несиметричних етерів, а також алкіларилових та діарилових етерів.

Вихідна речовина: алкілгалогенід або арилгалогенід.

Реагент: алканоліат або феноліат.

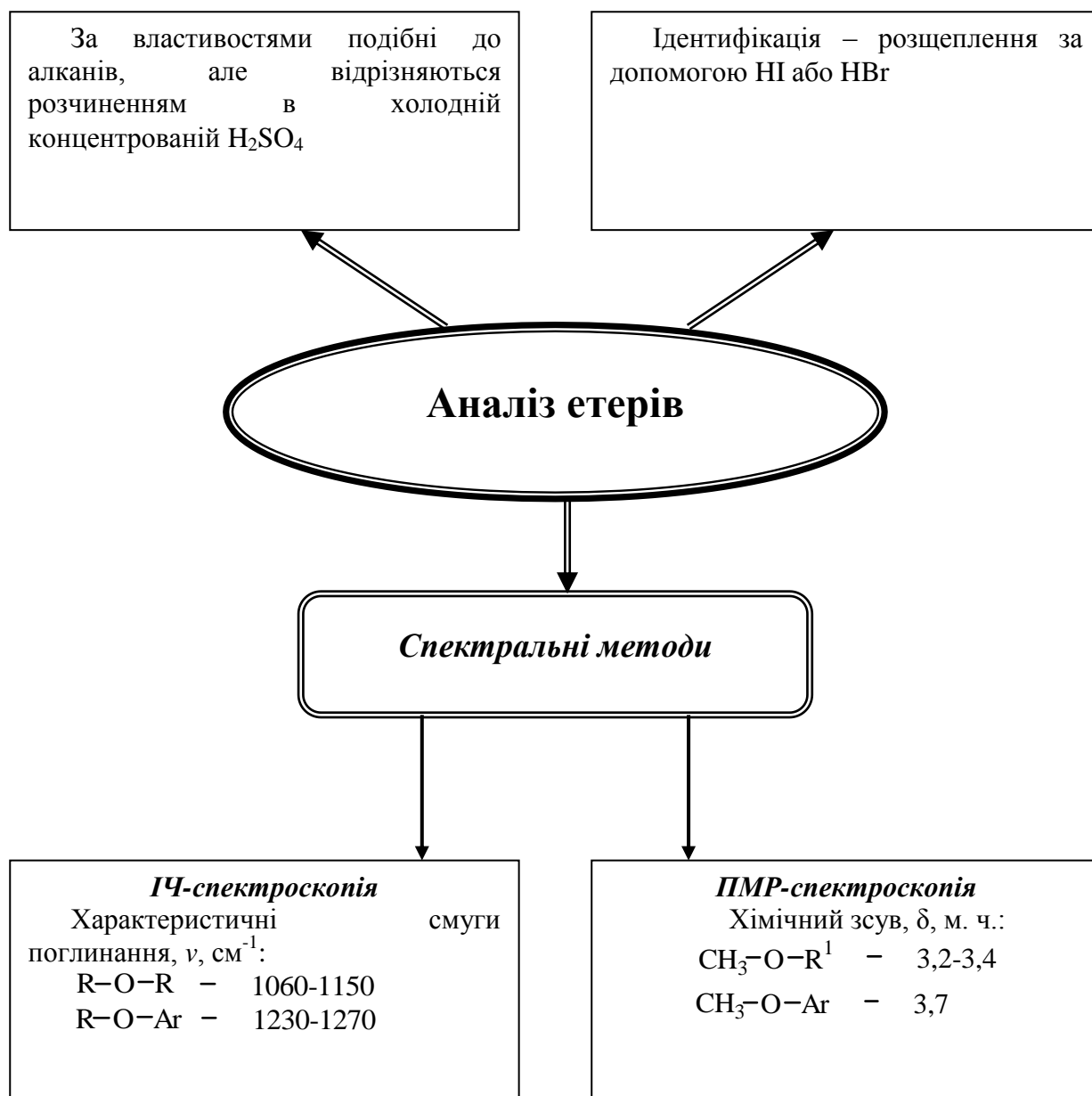


Легкість відщеплення $\text{Hal} - \text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$.

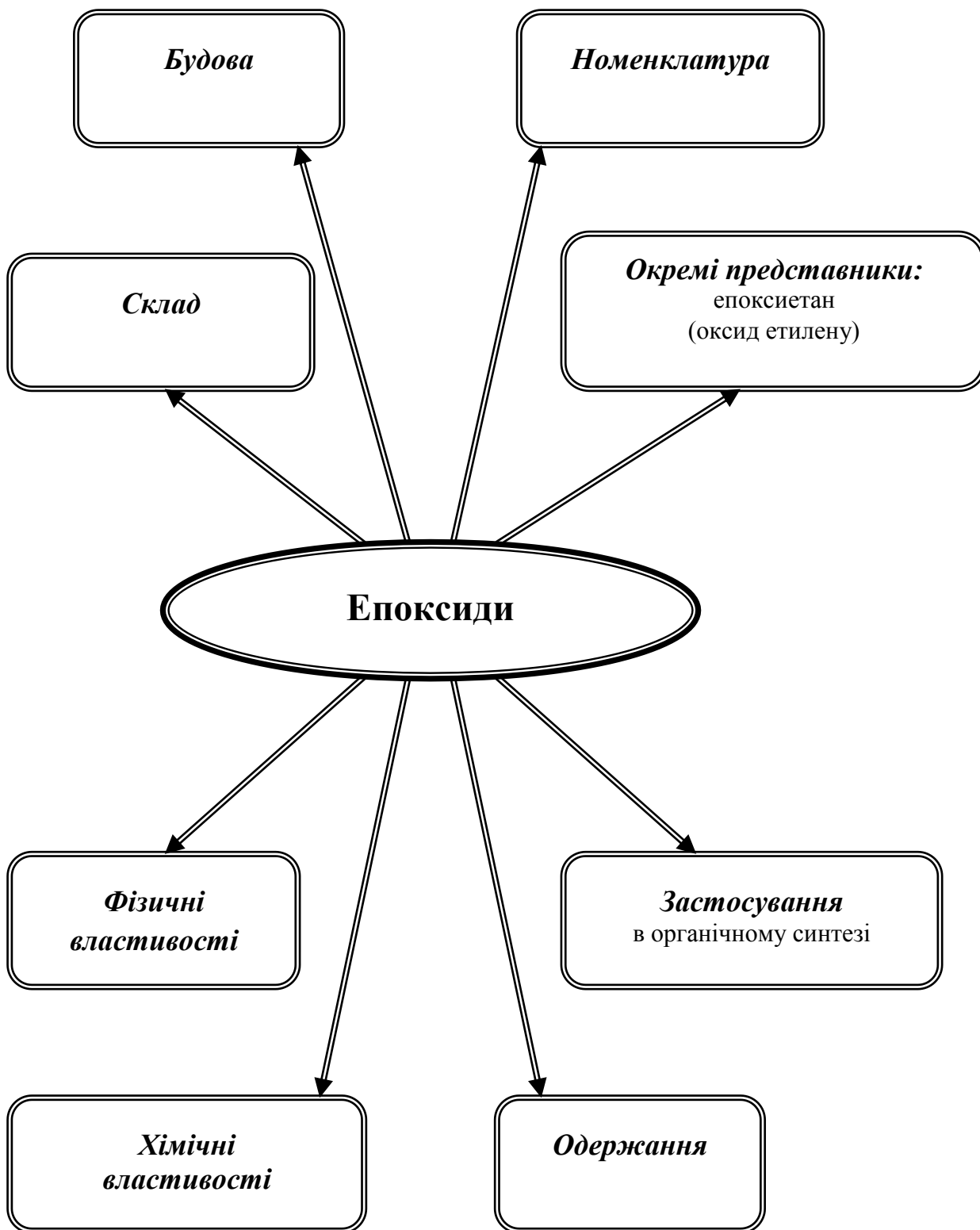
Синтез Вільямсона – це нуклеофільне заміщення йона галогену на алканоліат- або феноліат-іони.

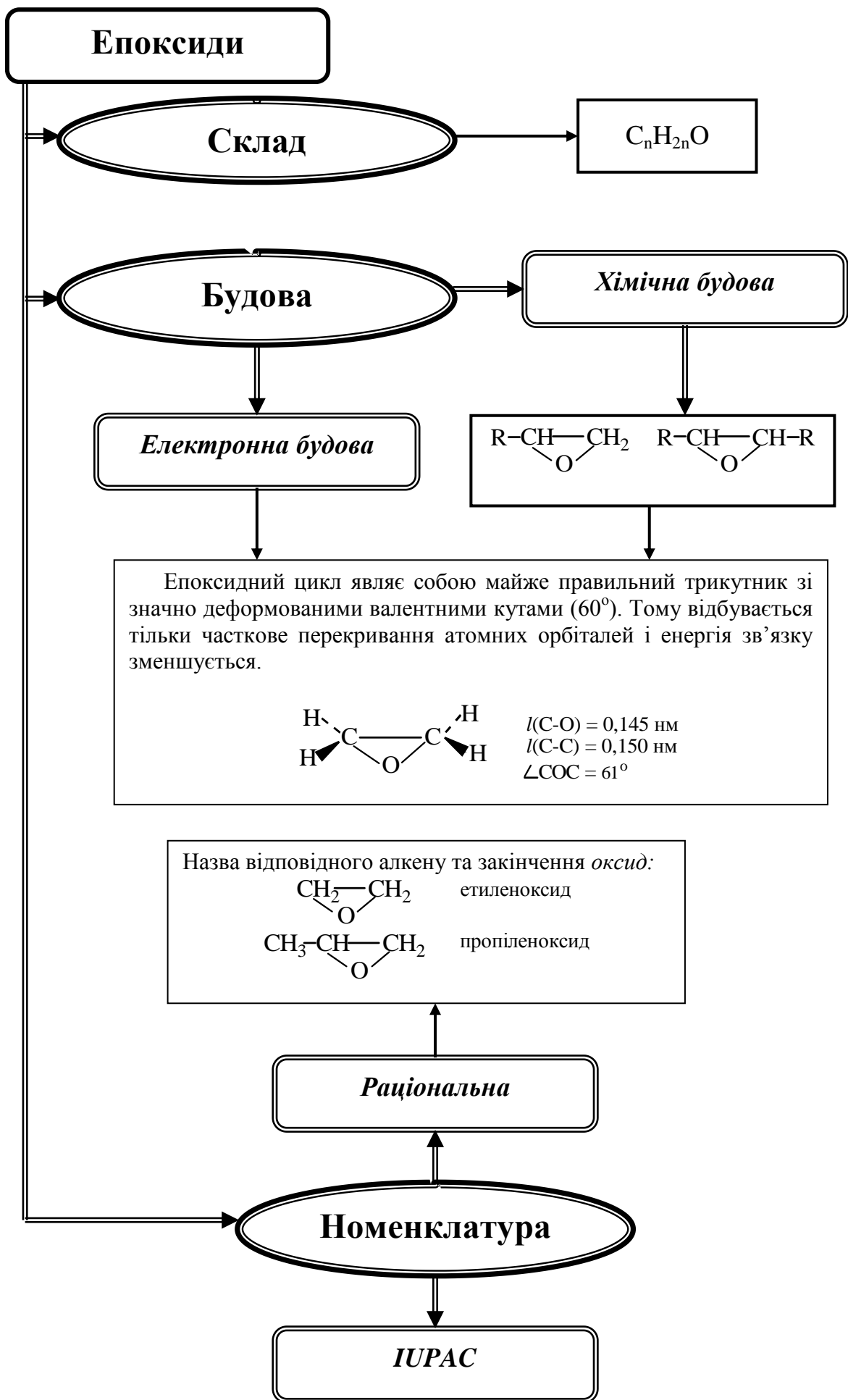
Арилгалогеніди не можливо використовувати внаслідок їх незначної реакційної здатності. Щоб підвищити реакційну здатність арилгалогенідів в кільці повинні міститися електроніоакцепторні замісники (наприклад, NO_2 -група).

Побічна реакція – елімінування. Щоб її запобігти, необхідно використовувати первинний алкілгалогенід, а алканоліати – вторинні чи третинні



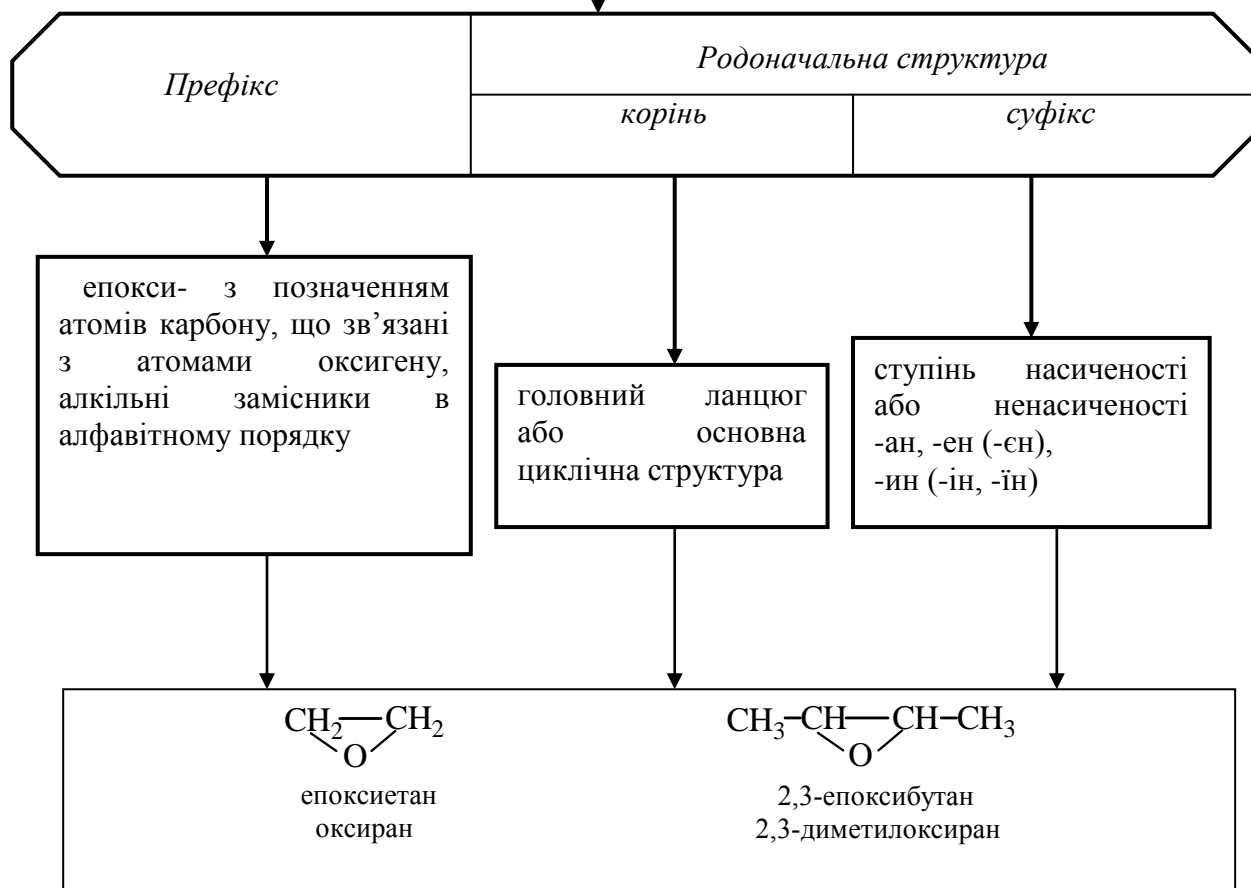


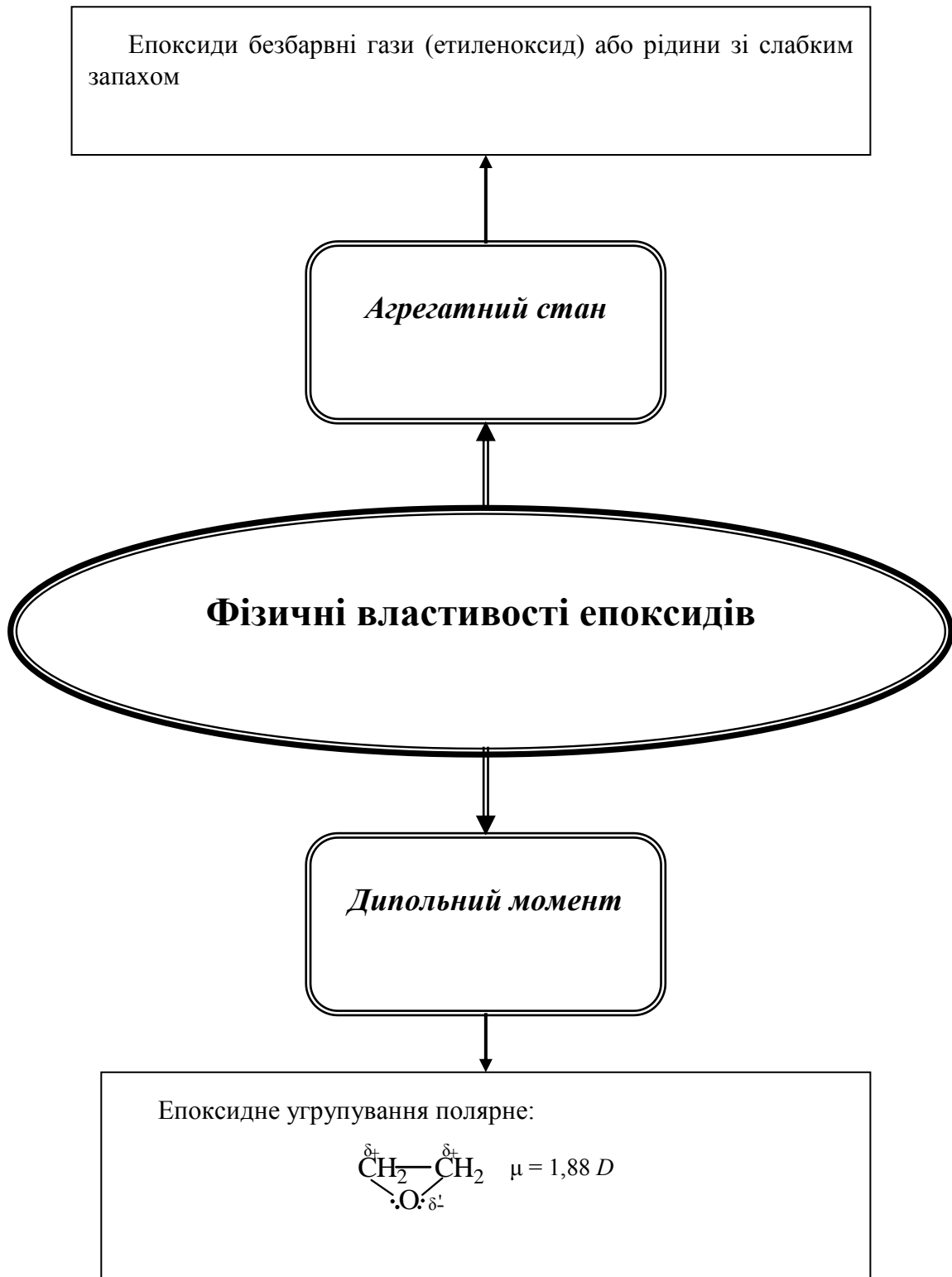




Номенклатура IUPAC епоксидів

Використовується
назва гетероциклічних
сполук

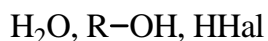




Хімічні властивості епоксидів

Хімічні властивості епоксидів визначаються тим, що в молекулі є полярні зв'язки C–O і атом кисню з неподіленими парами електронів. Висока реакційна здатність обумовлена легкістю розкриття дуже напруженого цикла

Розкриття кільця, що каталізується кислотами

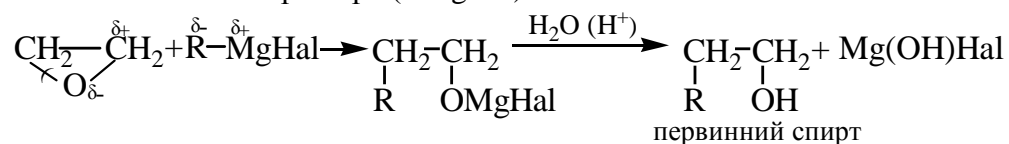


Розкриття кільця, що каталізується основами



Взаємодія з реактивами Грін'єра

Реагент: Реактив Грін'єра (RMgHal).



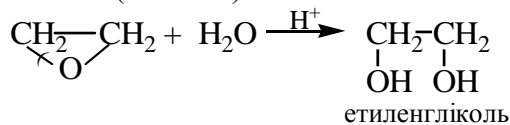
Використанню вищих спиртів перешкоджає перегрупування та утворення суміші продуктів

Хімічні властивості епоксидів

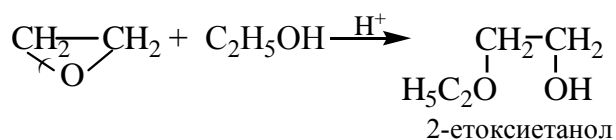
**Розкриття
кільця, що
каталізуються
кислотами**

Реагент: H₂O.

Умови: kat (кислота).



Реагент: ROH.

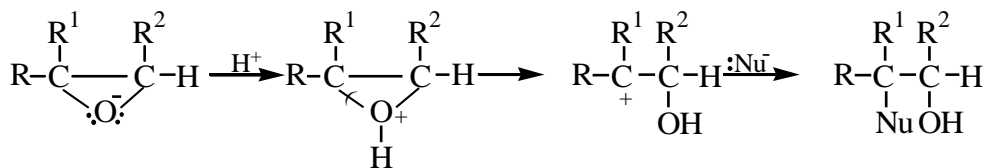


Реагент: HHal.

Умови: kat (кислота).

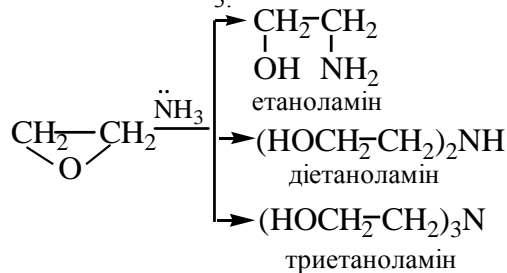


Механізм

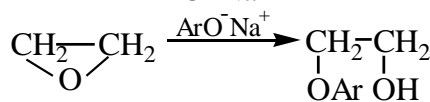


**Розкриття
кільця, що
каталізуються
основами**

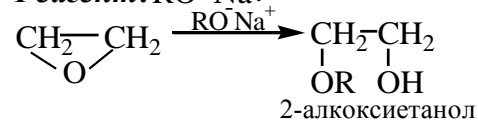
Реагент: NH₃.



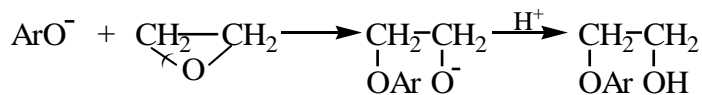
Реагент: ArO⁻ Na⁺.



Реагент: RO⁻ Na⁺.



Механізм



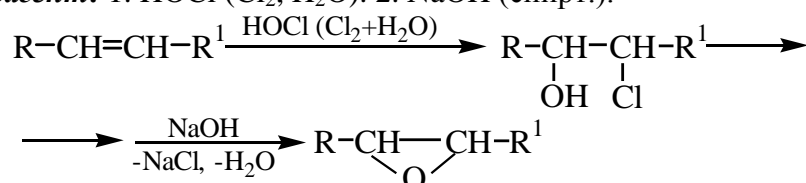
Основну роль відіграють просторові фактори

Одержання епоксидів

Дегідрохлорування галогеногідринів

Вихідна речовина: алкен.

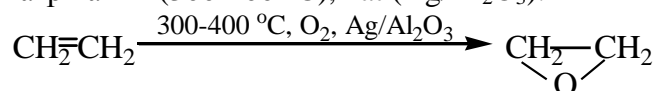
Реагент: 1. HOCl (Cl₂, H₂O). 2. NaOH (спирт.).



Каталітичне окиснення (етилену)

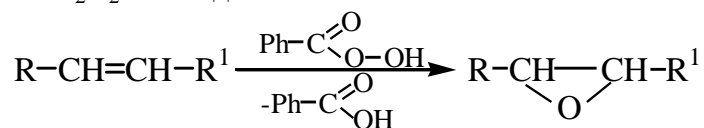
Реагент: O₂.

Умови: нагрівання (300-400 °C), kat (Ag/Al₂O₃).



Окиснення алкенів пероксидними сполуками

Реагент: H₂O₂ або надбензойна кислота.



Навчальне видання

Речицький О.Н., Решнова С.Ф.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ В СХЕМАХ

Частина I

Навчальний посібник

ISBN

Підписано до друку .
Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.
Друк цифровий. Гарнітура Times New Roman.
Умовн. друк. арк. 25,34. Наклад 300.

Видруковано в Херсонському державному університеті.
Свідоцтво серія ХС № 69 від 10 грудня 2010 р.
Видано Управлінням у справах преси та інформації облдержадміністрації.
73000, Україна, м. Херсон, вул. 40 років Жовтня, 4.
Тел. (0552) 32-67-95.

