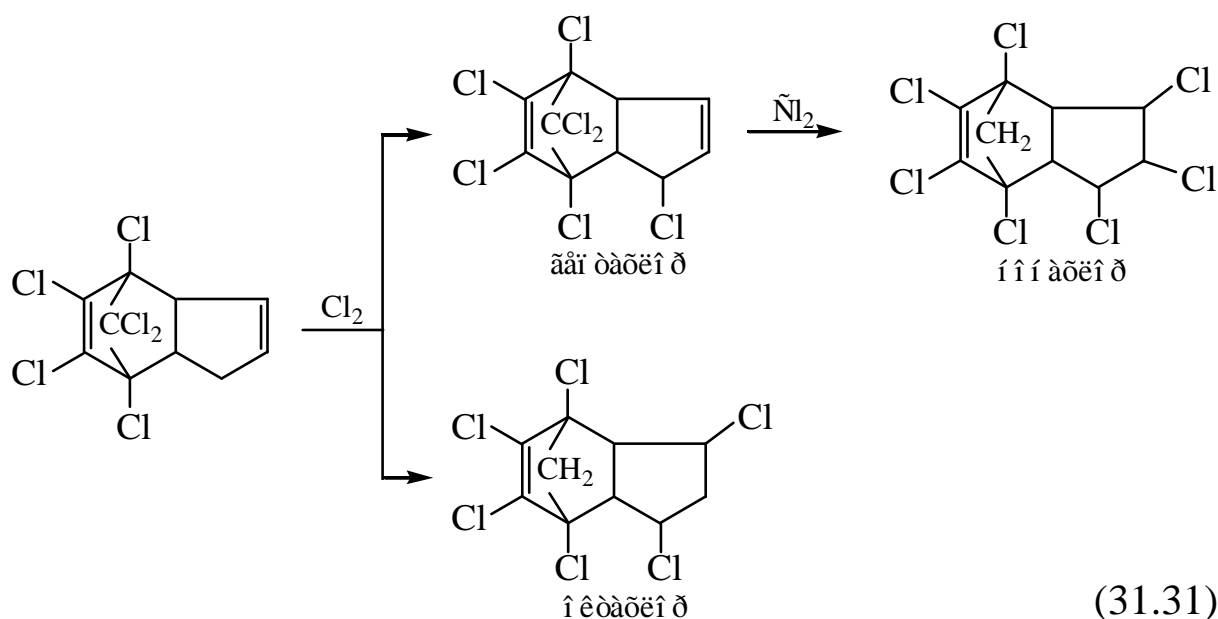


На першій стадії реакцію між гексахлорциклопентадієном і циклопентадієном проводять при температурах, вищій ніж 100°C і надлишковому тиску до 0,3 МПа. Мольне співвідношення $\text{C}_5\text{Cl}_6:\text{C}_5\text{H}_6 = 1:1$. Для зниження температури кристалізації реакційної маси (хлорден плавиться при $+155^{\circ}\text{C}$) реакцію проводять в присутності чотирехлористого вуглецю (15–25 % від маси гексахлорциклопентадієну).

На другій стадії хлоруванню піддають 20–25-відсотковий розчин хлордену в чотирехлористому вуглеці. Завантаження катализатора складає 3–5 % від маси хлордену. Процес хлорування проводять при $0 - +20^{\circ}\text{C}$, з підвищенням температури збільшується вихід побічних продуктів – октахлору й нонахлору. Домішками в технічному продукті є хлорден, октахлор (хлоріндан), нонахлор, чотирехлористий вуглець.

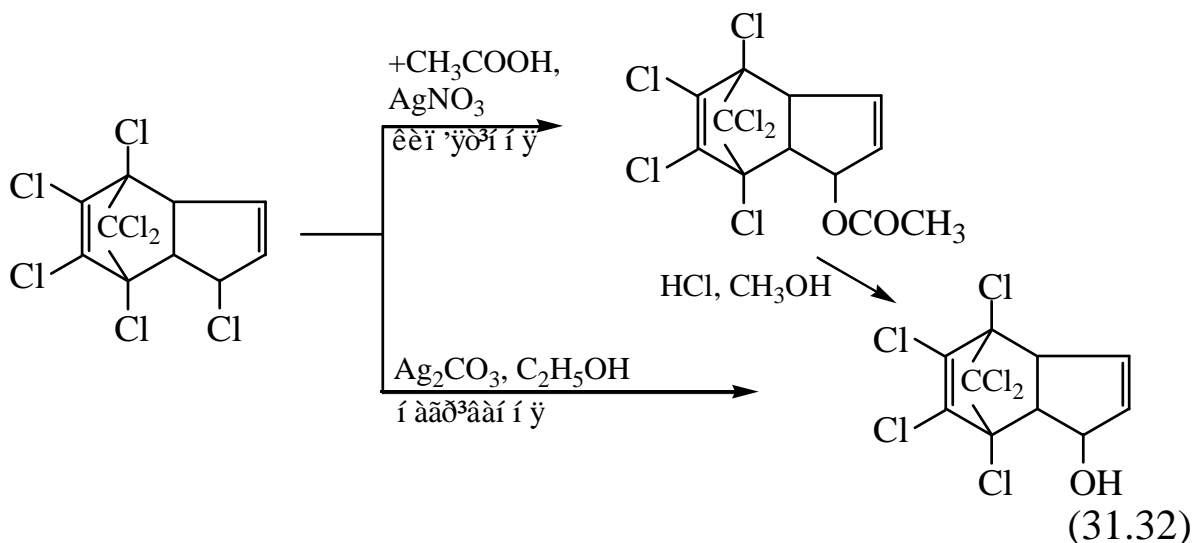


Хімічні властивості гептахлору

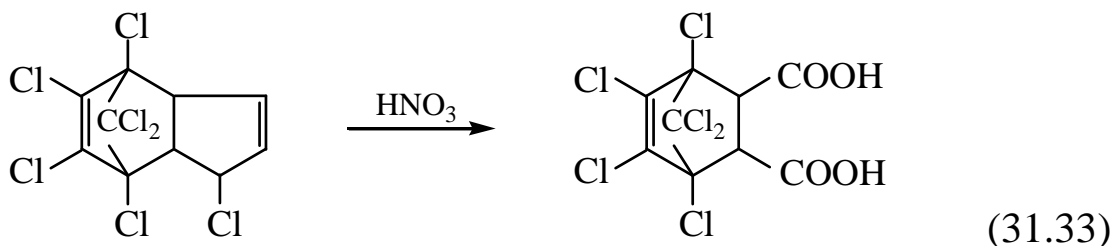
Для гептахлору характерні реакції двох типів: зумовлені рухливістю хлору в положенні 1-екзо (алільного атома хлору) і реакційною здатністю подвійного зв'язку нехлорованого кільця. Нижче подано приклади цих реакцій.

1. **Реакції алільного атома хлору.** Атом хлору в положенні 1-екзо відносно легко вступає в реакції заміщення. Найбільш характерним прикладом є реакція гідролізу, що специфічна для гепта-

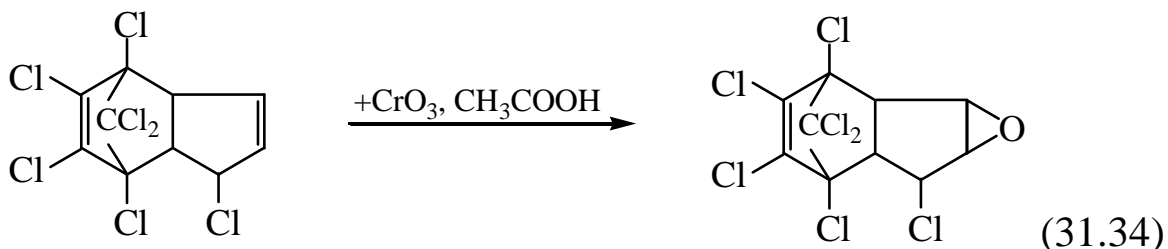
хлору й використовується при його визначенні; гідроліз може бути здійснений двома способами:



2. Дія окисників. При окисненні міцною азотною кислотою з невеликим виходом утворюється 1,4,5,6,7,7-гексахлорбіцикло[2,2,1]гептен-5-дикарбонова-2,3 кислота (хлорендікова кислота):

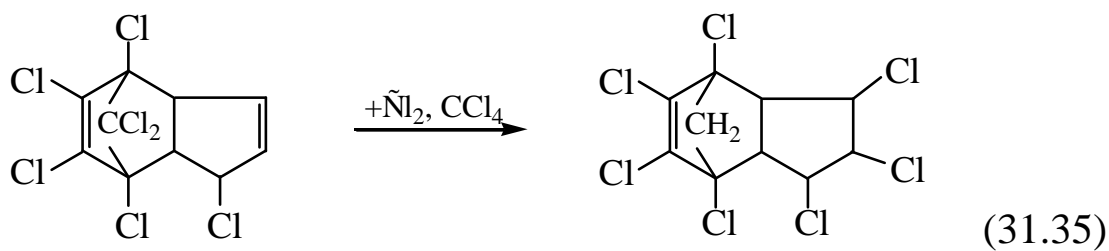


Триоксид хрому в крижаній оцтовій кислоті чи біхромат калію в суміші сірчаної і крижаної оцтової кислот окиснює подвійний зв'язок нехлорованого кільця з утворенням епоксиду гептахлору (епоксигептахлору):

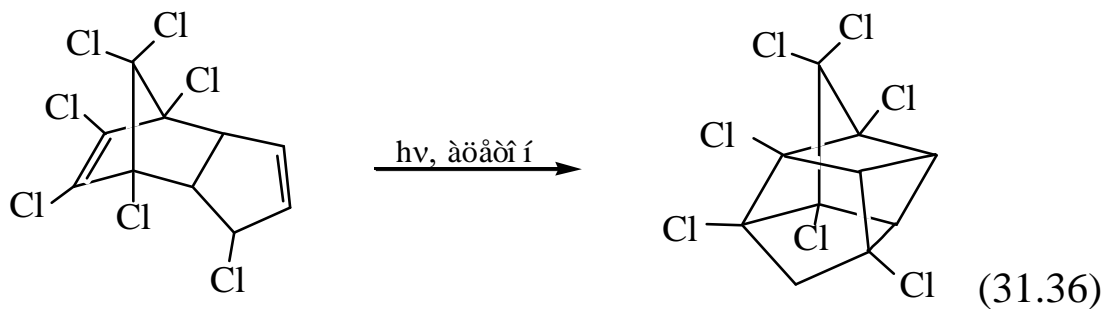


Аналогічне перетворення гептахлору протікає в ґрунті під впливом мікроорганізмів, а також в організмі тварин.

3. Дія хлору. Подвійний зв'язок нехлорованого кільця легко приєднує хлор, утворюючи нонахлорпохідне (нонахлор):



4. **Фотоліз.** Опромінення розчинів гептахлору сонячним чи УФ-світлом приводить до внутрішньомолекулярної циклізації з утворенням ізомеру гептахлору, що одержав назву фотогептахлору:



РОЗДІЛ 32. ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

Гетероциклічні сполуки – циклічні сполуки (циклоалкани або арени), у яких один або більше атомів карбону замінені на *гетероатоми* (O, S, N, P та інші). Такі сполуки умовно класифікують за величиною циклу, кількістю, природою та місцем знаходження гетероатомів.

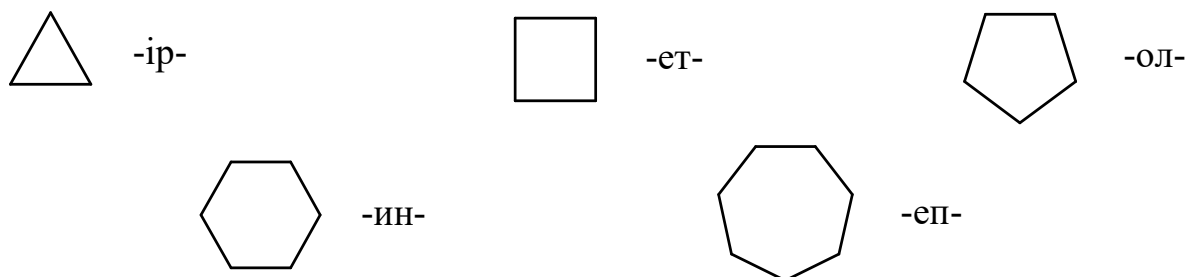
У зв'язку з великою кількістю і різноманітністю будови гетероциклічних сполук для них характерна досить складна номенклатура. Так, правила IUPAC дозволяють використовувати 47 тривіальних і напівтривіальних назв для побудови на їх основі складніших.

Назва = префікс + корінь + суфікс.

Префікс позначає природу гетероатома:

- O- – окса-; окс-
- S- – тіа-; ті-
- N- – аза-; аз-
- P- – фосфа-; фосф-

Корінь (основа) позначає розмір циклу:

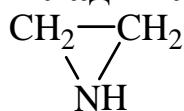


Суфікс (закінчення) позначає ступінь насиченості циклу:

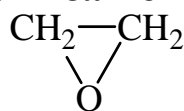
Насичений: -ідин (з атомом N); -ан (без атома N).

Ненасичений: -ин.

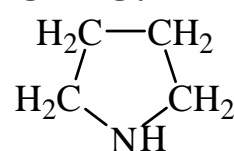
Приклади назв гетероциклів за номенклатурою IUPAC:



азирідин
етиленімін

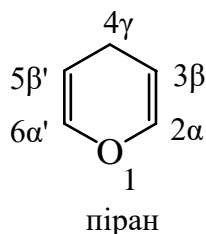
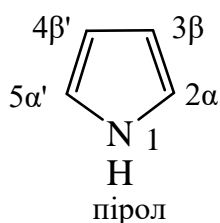


оксиран
етиленоксид

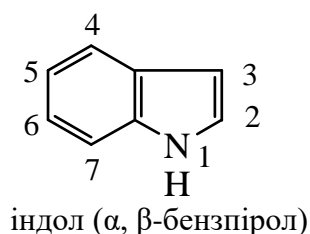
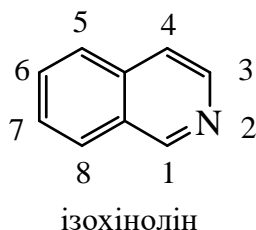


азолідин
тетраметиленімін

Нумерація в циклі починається з гетероатома. Якщо їх кілька, то в такому порядку: O, S, NH, N, P. Використовується позначення положення замісників: α , β , γ тощо:



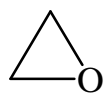
Нумерація в конденсованих циклах починається від місця конденсації циклів, щоб гетероатом отримав мінімальне значення:



Для багатьох гетероциклічних сполук збережені тривіальні назви.

32.1 Три- і чотиричленні гетероцикли

Три- і чотиричленні гетероцикли можна розглядати як продукти заміщення атомів карбону відповідно в циклопропані й циклобутані на гетероатоми. Основні представники тричленних гетероциклів:



оксиран



тііран



азирідин



оксазиран

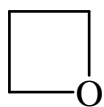


діазиридин

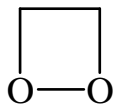


діазирин

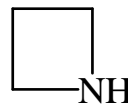
Основні представники чотиричленних гетероциклів:



оксетан

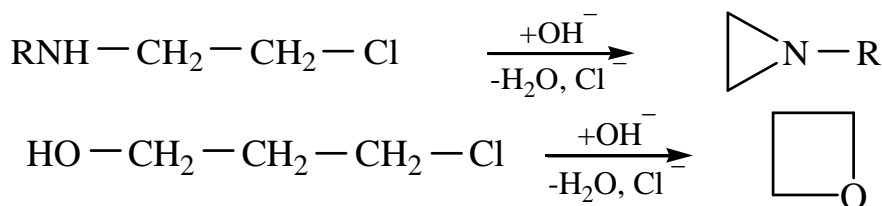


1,2-діоксетан



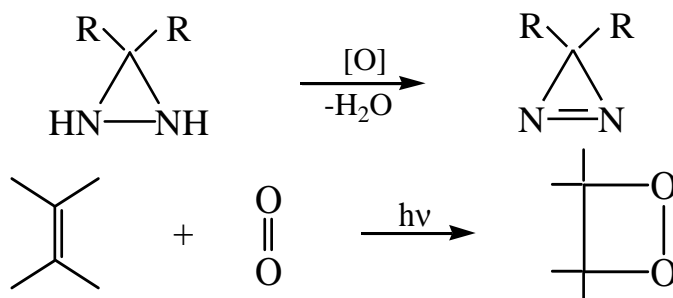
азетидин

Три- та чотиричленні гетероцикли зручно отримувати з відповідних галогенопохідних:



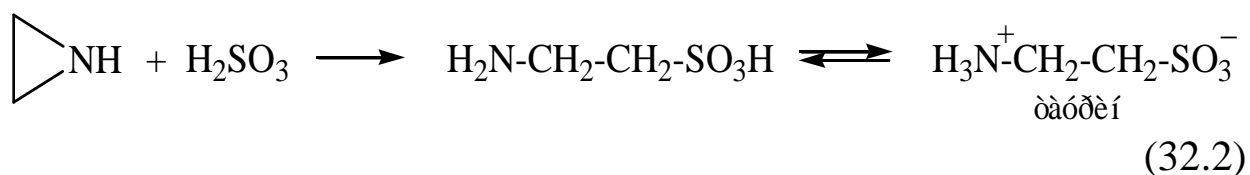
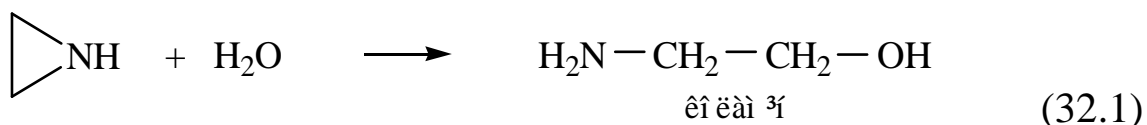


і реакцією окиснення:

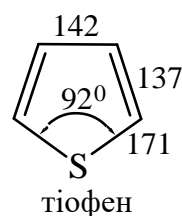
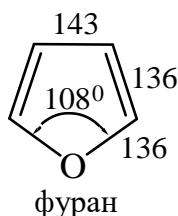
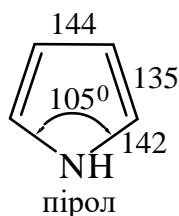


Методи отримання та хімічні властивості оксирану наведені в розділі 10.2.

Три- і чотиричленні цикли легко розщеплюються під дією нуклеофілів.



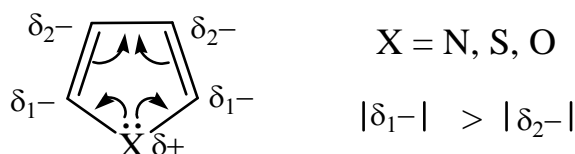
32.2 П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом



П'ятичленні гетероцикли можна розглядати як продукт заміщення в бензеновому ядрі групи $-\text{CH}=\text{CH}-$ на гетероатом з неподіленою парою електронів (N, O, S, P, Se, Te). Указані гетероцикли мають необхідну для стійкості енергію резонансної стабілізації, хоч і меншу, ніж у бензену, на 30 кДж/моль для тіофену, 40 кДж/моль для піролу й 70 кДж/моль для фурану. Це вказує на їх "ароматичний" характер. Дійсно, молекули піролу, фурану та тіофену мають плоску будову, а пара електронів на p -орбіталі sp^2 -гібризованого гетероатома використовується в них для доповнення ароматичного секстету. Інші вільні електронні пари розташовані на орбіталях, які перпендикулярні π -системі й лежать у площині мо-

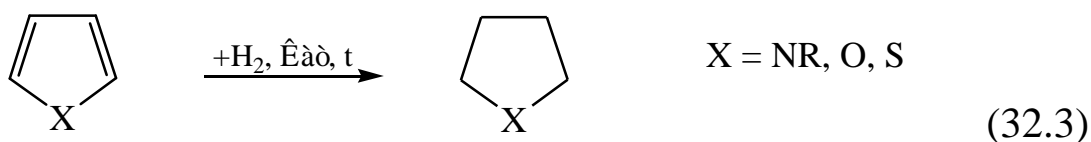
лекули. Довжини С-С зв'язків для таких сполук коротші від одинарного С-С зв'язку, але довші від подвійного.

У такій циклічній системі є 6 спряжених електронів (4p-електрони від двох подвійних зв'язків і два від гетероатома), що відповідає *правилу Хюккеля*. Неподілена електронна пара, задіяна в спряженні, проявляє донорні властивості, викликає зміщення електронної густини в молекулі й появу негативних зарядів на атомах карбону циклу.



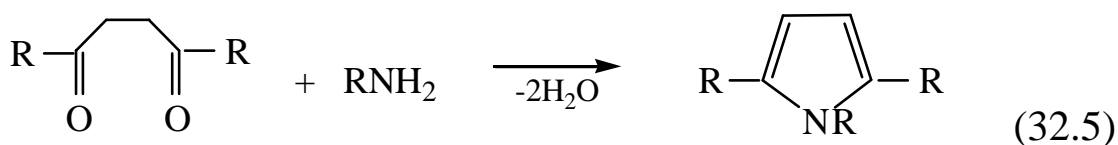
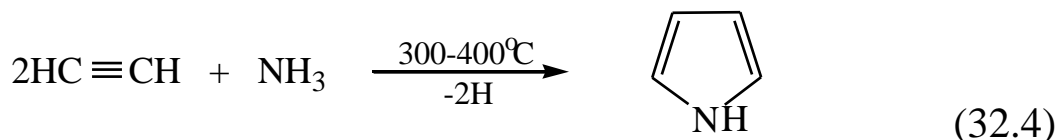
Указані сполуки не проявляють властивостей аміну (у випадку піролу), етеру (у випадку фурану) і сульфіді (у випадку тіофену). Так, *пірол* проявляє слабкі кислотні властивості, *тіофен* не окиснюється як сульфід. Вони легко вступають у реакції електрофільного заміщення, а їх активність зростає в ряду тіофен < фуран < пірол. Крім того, особливо для фурану, для них можливі реакції приєднання.

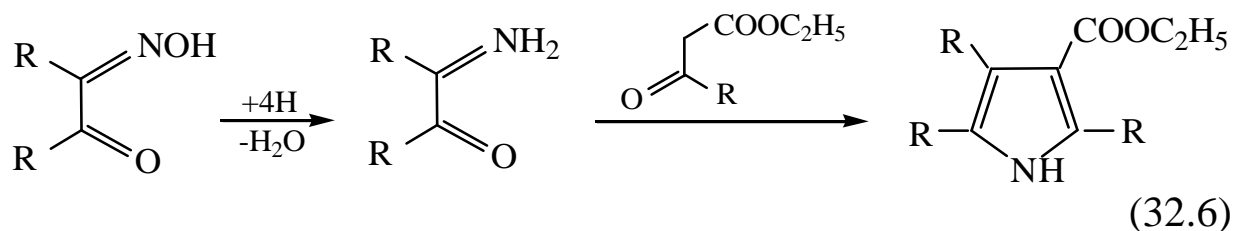
За взаємодії з воднем у присутності каталізаторів утворюються відповідні тетрагідропохідні:



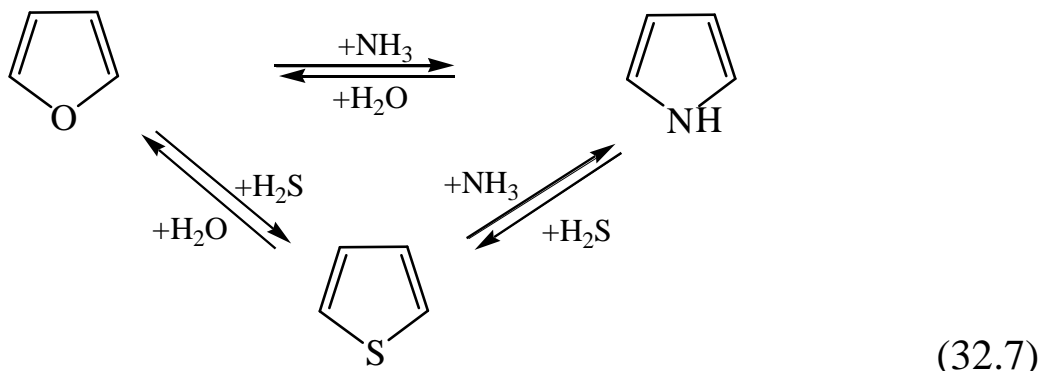
32.2.1 Пірол і його похідні

Методи отримання. Пірол отримують дією амоніаку на ацетилен, дією амоніаку, первинних амінів або гідразину на 1,4-дикарбонільні сполуки, відновленням суміші монооксимів α-дикарбонільних сполук з естерами β-кетокислот цинковим порошком в оцтовій кислоті:



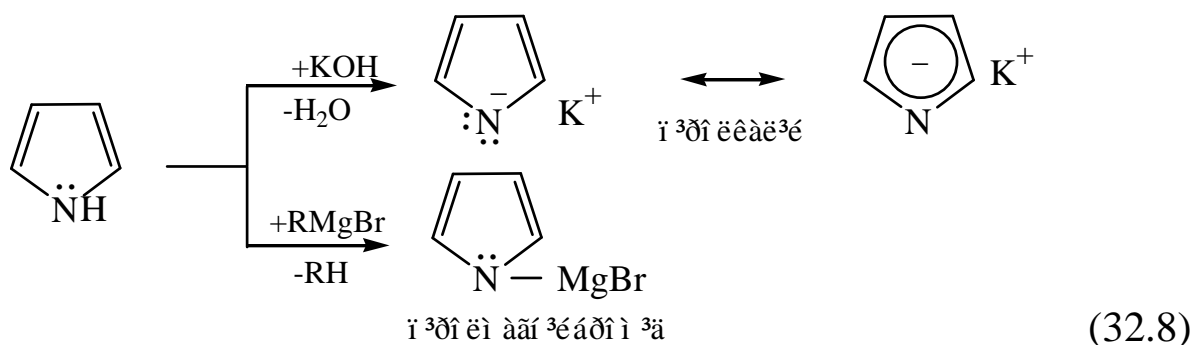


Дією відповідного реагента в присутності Al_2O_3 вдається замінити один гетероатом на інший (взаємне перетворення циклів – Ю. Юр'єв, 1936 р.):

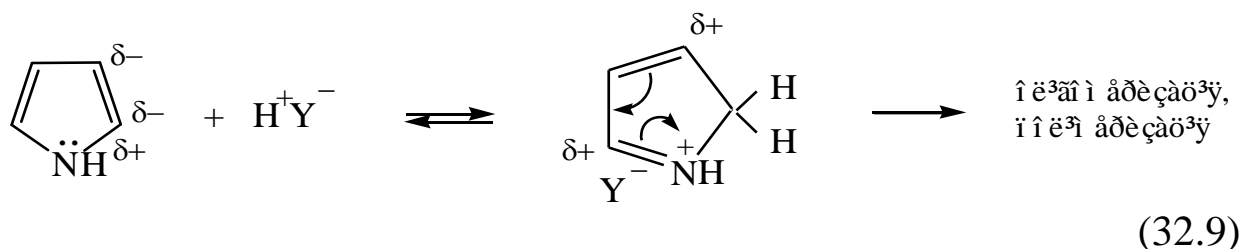


1. Хімічні властивості. Завдяки участі неподіленої пари електронів атома нітрогену в спряженні, пірол є дуже слабкою основою і слабкою кислотою (за силою кислоти подібний до етанолу), тобто проявляє кислотно-основні властивості.

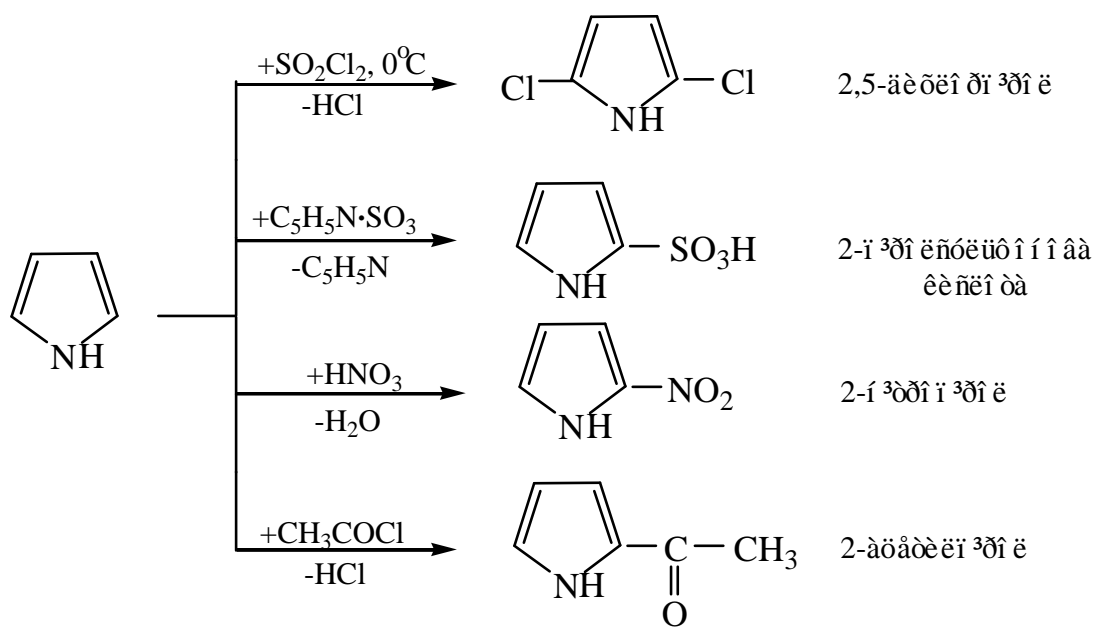
Утворення солей:



2. Ацидофобні властивості. Пірол легко протонується. У результаті руйнується стабілізована замкнута спряжена система, і надалі така активна дієнова система олігомеризується й полімеризується (тобто має місце осмолення):

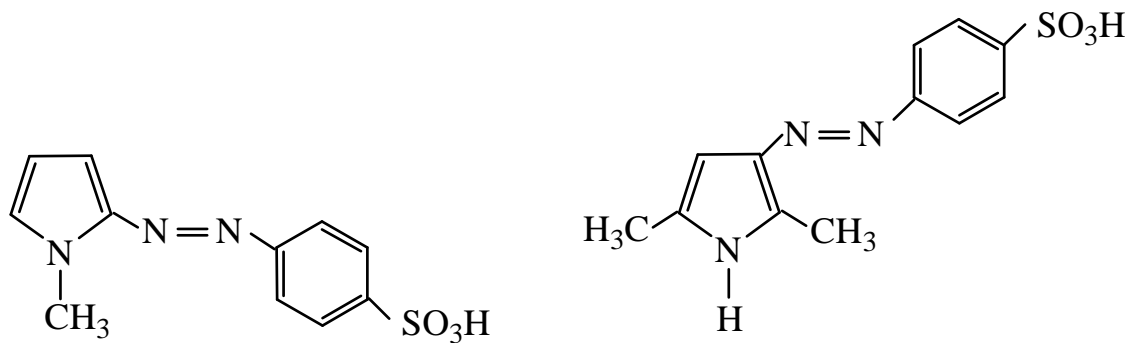


3. Реакції електрофільного заміщення

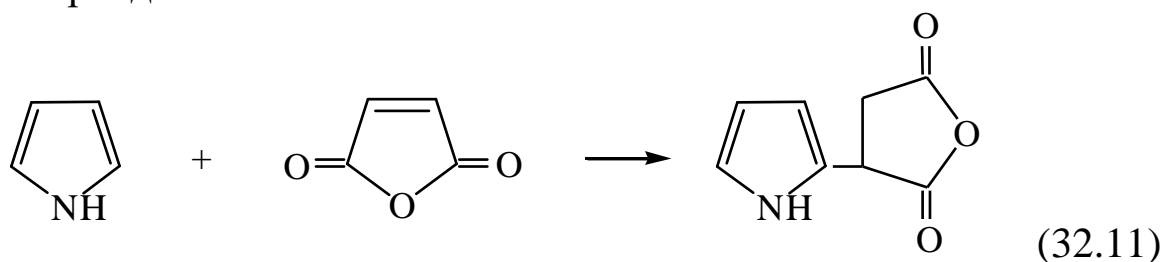


У разі дії ангідридів або галогенангідридів карбонових кислот утворюються 1-ацилпіроли, які за підвищеної температури перегруповуються у 2-ацилпіроли. Піролкалій реагує з карбон діоксидом з утворенням пірол-2-карбонової кислоти. Піролмагнійбромід реагує з алкілгалогенідами з утворенням 2- і 3-алкілпіролів.

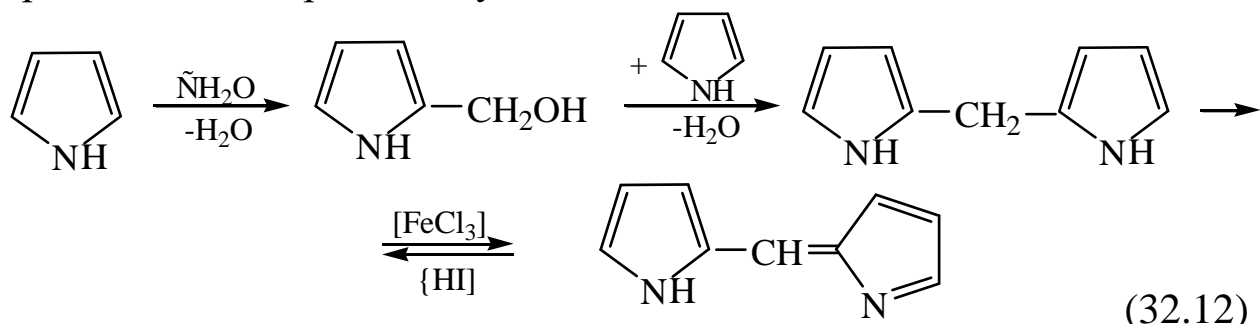
1-Метил- і 2,5-диметилпірол реагує з діазотованою сульфаніловою кислотою з утворенням продуктів α - і β -заміщення відповідно.



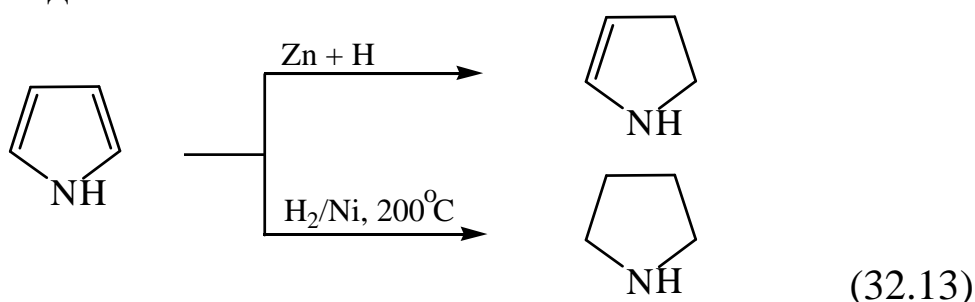
Пірол реагує з малеїновим ангідридом за механізмом заміщення-приєднання:



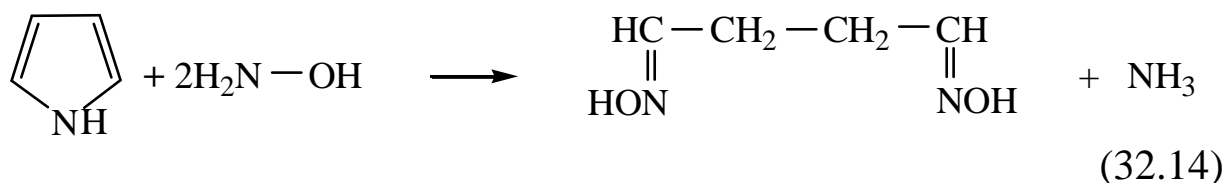
Пірол вступає в реакцію конденсації з формальдегідом з утворенням безбарвного дипірилметану, який легко окиснюється до оранжевого дипірилметену:



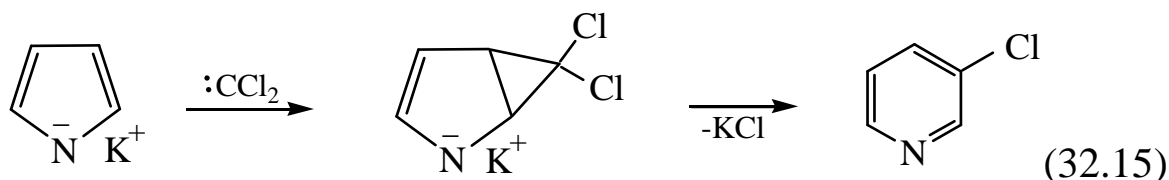
4. Реакції відновлення:



5. Реакції розщеплення пірольного кільця. Гідроксиламін легко розщеплює пірольне кільце:



6. Реакції розширення гетероциклів. Пірол у сильнолужному середовищі реагує з хлороформом (дихлоркарбенем) з утворенням 3-хлорпіридину:



Гетероциклічна система піролу входить у структуру багатьох сполук природного походження: хлорофіл, гемоглобін і т. д.

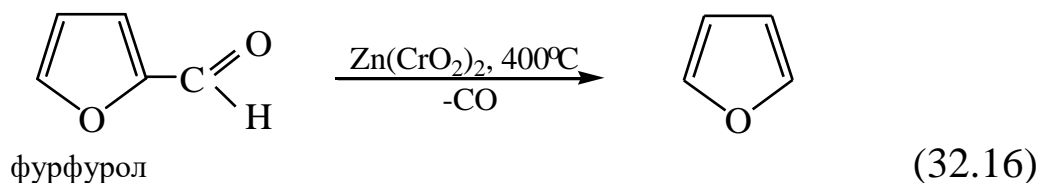
Насичений аналог піролу – піролідін – є сильною основою.

32.2.2 Фуран і його похідні

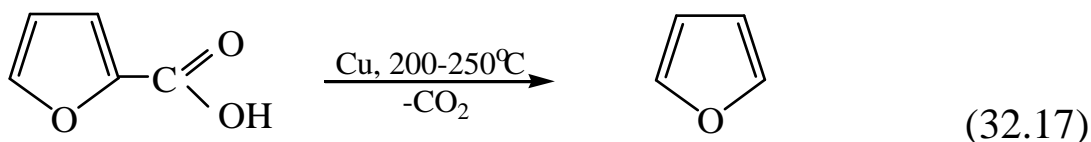
Фуран – безбарвна рідина із запахом хлороформу.

Методи отримання

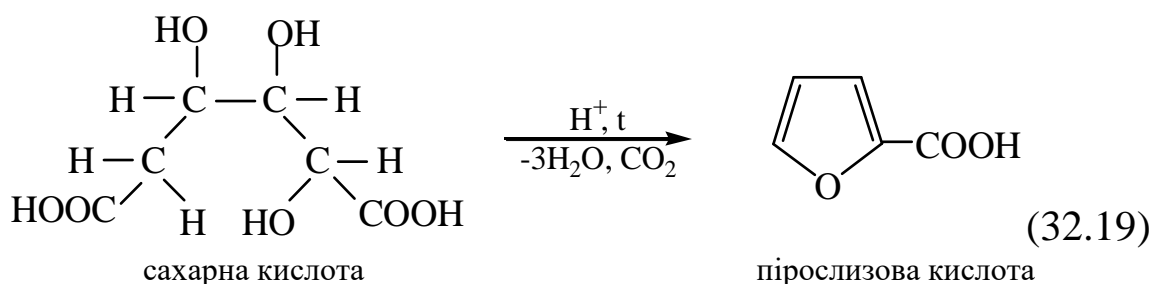
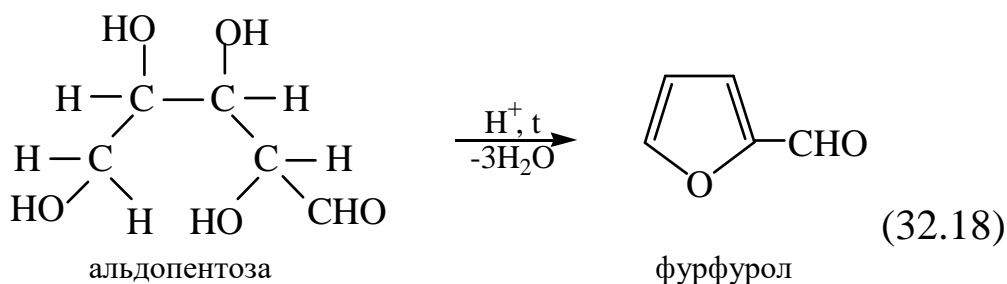
1. Декарбонілювання фурфуролу (промисловий метод):



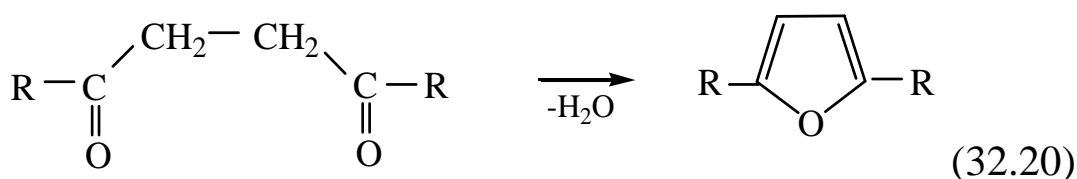
2. Декарбоксилювання пірослизової (2-фуранкарбонової) кислоти:



Фуфурол і пірослизову кислоту, у свою чергу, отримують, відповідно, з альдопентоз і сахарної кислоти:

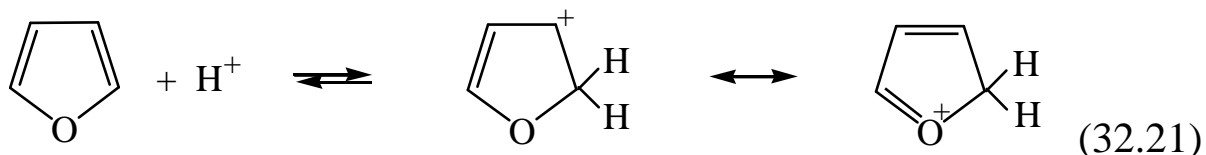


Похідні фурану отримують дегідратацією 1,4-дикарбонільних сполук:



Хімічні властивості

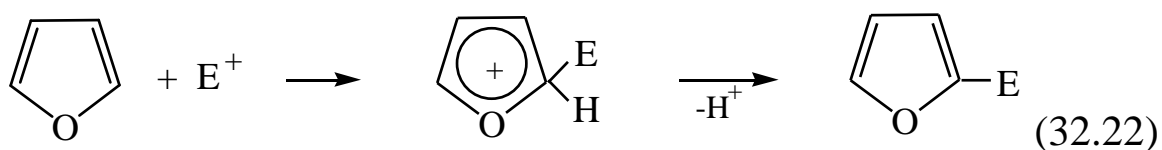
1. Ацидофобні властивості. Фуран під дією кислот легко протонується по α -атомі карбону, утрачаючи при цьому ароматичні властивості. Руйнування структури під дією кислот називається *ацидофобністю*:



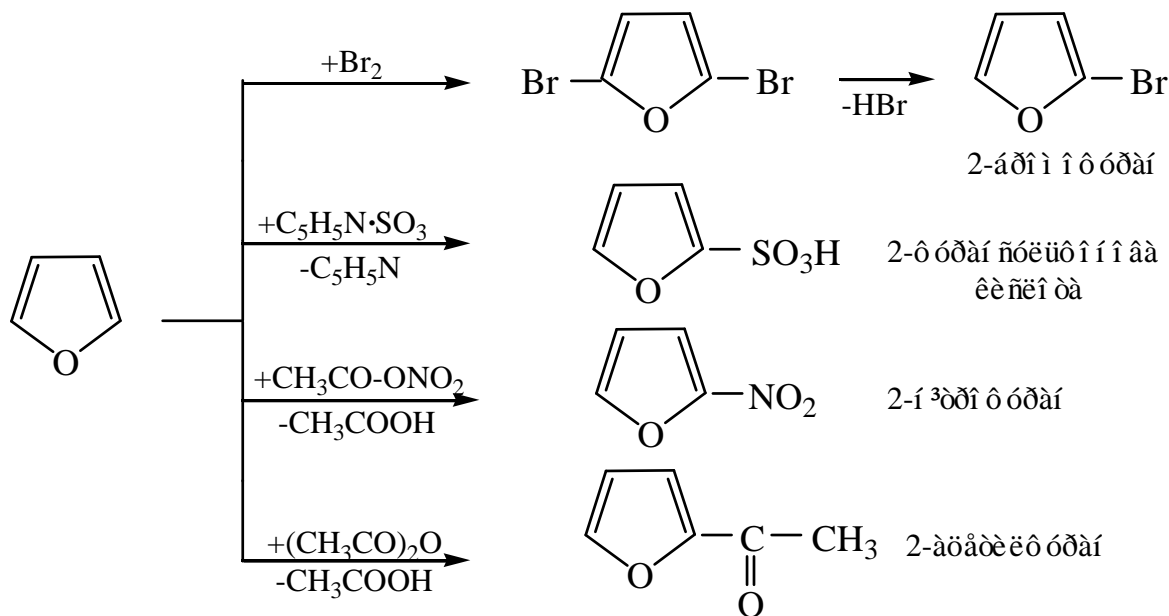
Надалі така активна дієнова система, зображена двома резонансними структурами, осмолюється або полімеризується із розривом циклу.

У разі введення у фурановий цикл електроноакцепторних замісників стійкість гетероциклу до дії кислот збільшується.

2. Реакції електрофільного заміщення. Як уже зазначалося, в α , α' -положеннях у фурану спостерігається підвищена електронна густина, тому він легко вступає в реакції електрофільного ароматичного заміщення:



За таким механізмом проходять реакції галогенування, сульфування, нітрування, ацетилювання та інші:

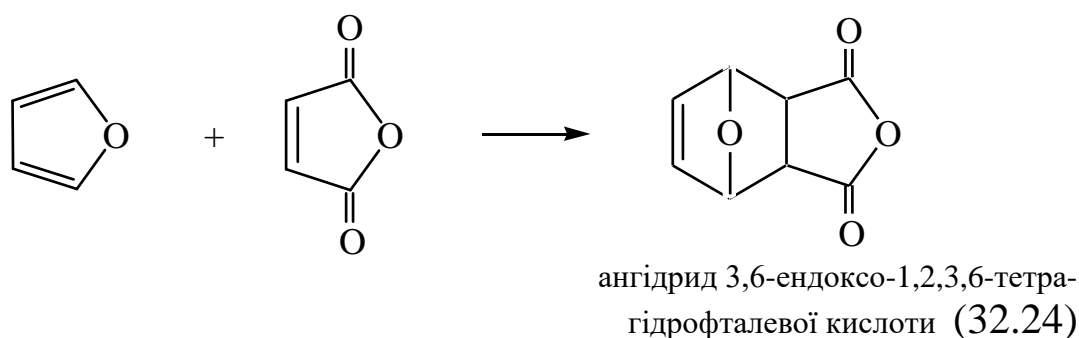


(32.23)

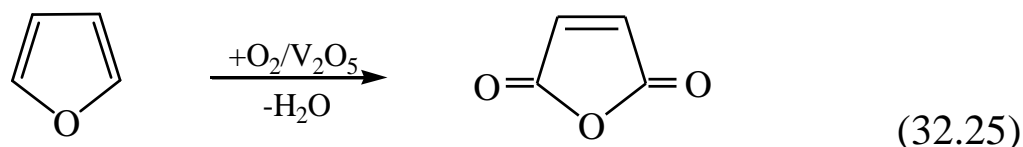
Ураховуючи ацидофобні властивості фурану, його сульфування і ацилювання проводять у м'яких умовах. Сульфування здійснюють комплексом піридину й оксиду сульфуру (VI) (піридинсульфотриоксид), а нітрування – ацетилнітратом.

У реакціях азосполучення фуран веде себе по-різному. 2,5-диметилфуран у водній оцтовій кислоті зазнає нормального заміщення в положення 3, але в середовищі оцтовий ангідрид-ацетат натрію заміщення йде в положення 2.

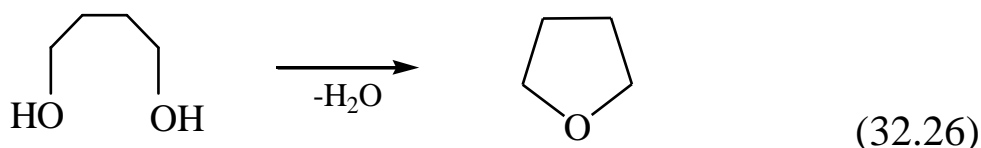
3. Реакції приєднання (дієнового синтезу). Фуран може реагувати як 1,3-дієн, тому що він проявляє проміжні властивості між ароматичними і дієновими сполуками:



4. Реакції окиснення. Під час окиснення фурану отримують *малеїновий ангідрид*:



Під час дегідратації 1,4-діолів одержують гідратоване похідне фурану – тетрагідрофуран:

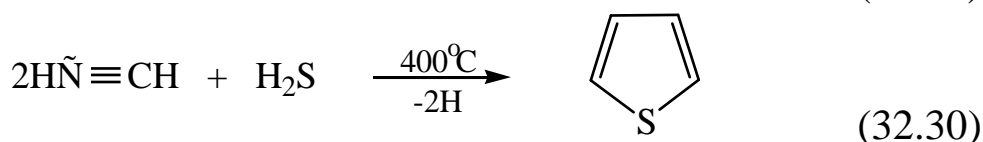
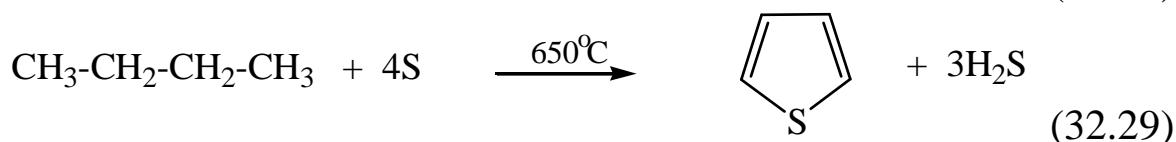
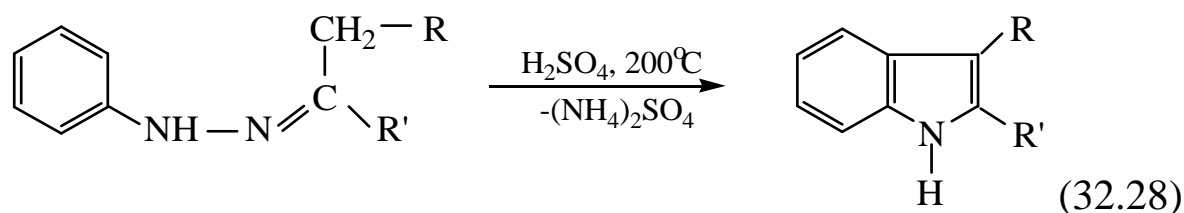
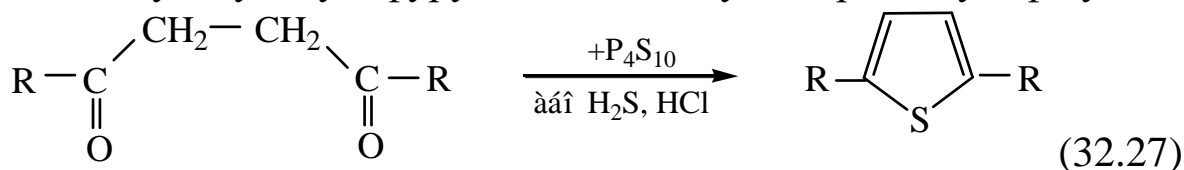


Тетрагідрофуран за властивостями нагадує етери.

32.2.3 Тіофен і його похідні

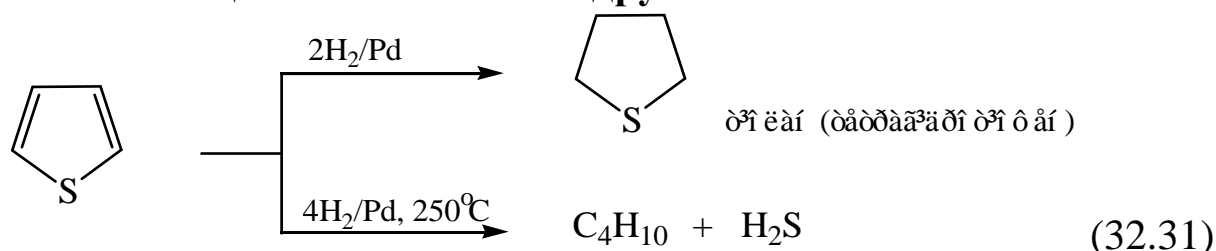
Тіофен є найстійкішим із п'ятичленних циклів. Він не володіє ацидофобними властивостями (“не боїться кислот”). Підвищена стабільність тіофену пояснюється здатністю атома сульфуру надавати вакантні *d*-орбіталі для делокалізації π -електронів, а також великим атомним радіусом атома сульфуру, завдяки чому утворюється цикл з меншим спотворенням валентних кутів (з меншим напруженням циклу).

Методи отримання. Тіофен виділяють із кам'яновугільної смоли, синтезують дією PCl_5 на 1,4-дикарбонільні сполуки, конденсацією 1,3-дикарбонільних сполук з похідними тіоглікової кислоти, з бутану й сульфуру або ацетилену й гідрогенсульфіду:



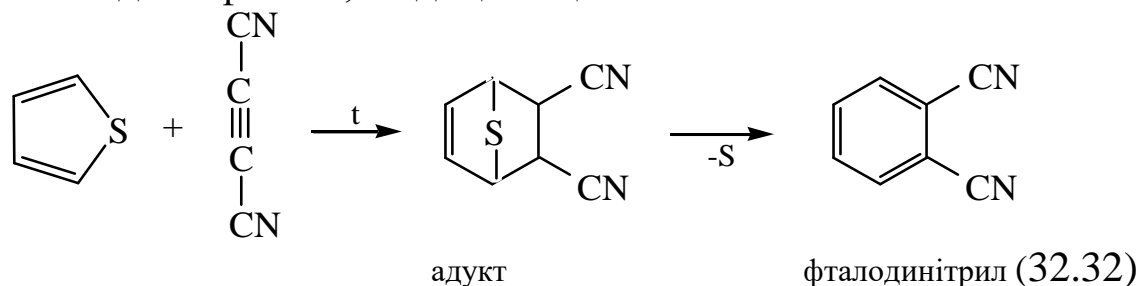
Хімічні властивості

1. Реакції каталітичного гідрування:

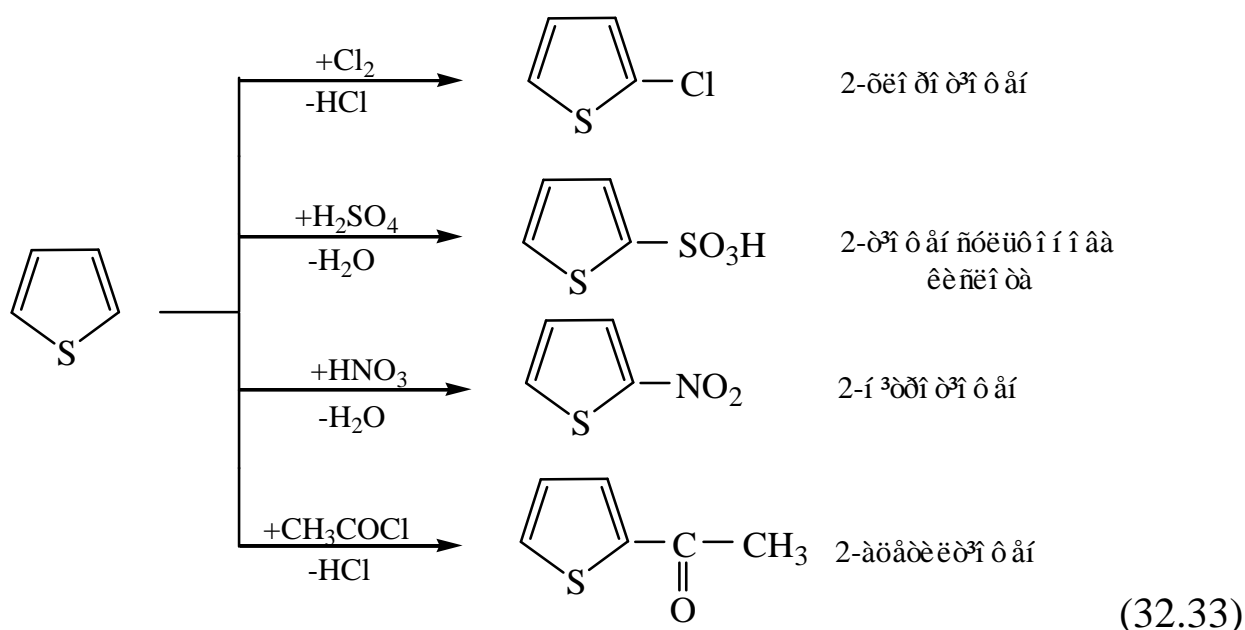


Реакцію десульфування використовують для очистки сульфуровмісних домішок, які є отрутами для каталізаторів процесу крекінгу.

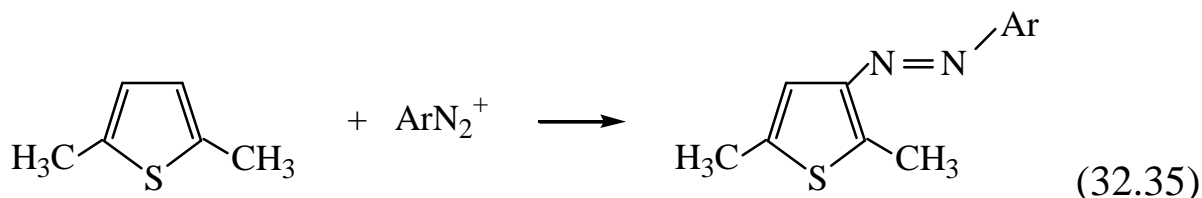
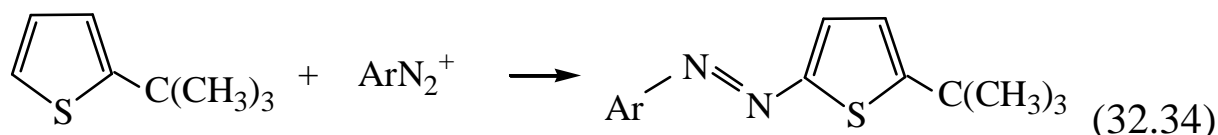
2. Реакції приєднання (дієнового синтезу) проходять тільки із сильними дієнофілами, як диціанацетиленом:



3. Реакції електрофільного заміщення:



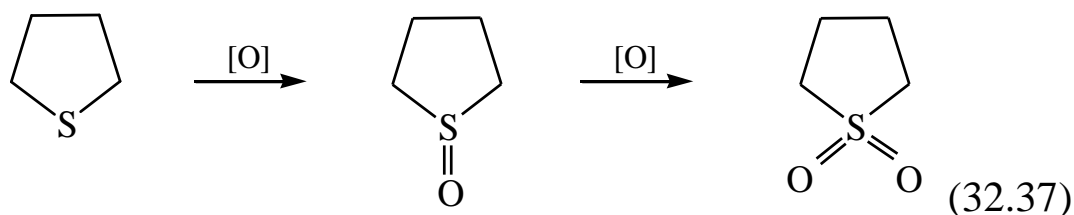
Тіофен та його похідні вступають у реакцію азосполучення подібно до піролу:



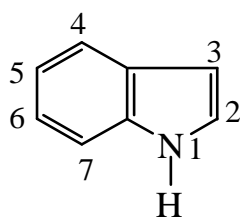
Насичений аналог тіофену – тіолан – можна отримати взаємодією 1,4-дигалогеналканів із сульфідом натрію:



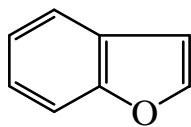
Тіолани легко окиснюються у відповідні сульфоксиди або сильфони (цінні біполярні апротонні розчинники):



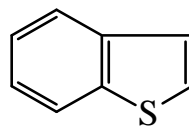
32.3 П'ятичленні гетероцикли з конденсованими ядрами



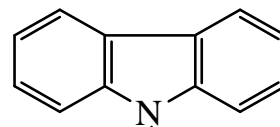
індол
(α,β-бензопірол)



кумарин
(α,β-бензофуран)

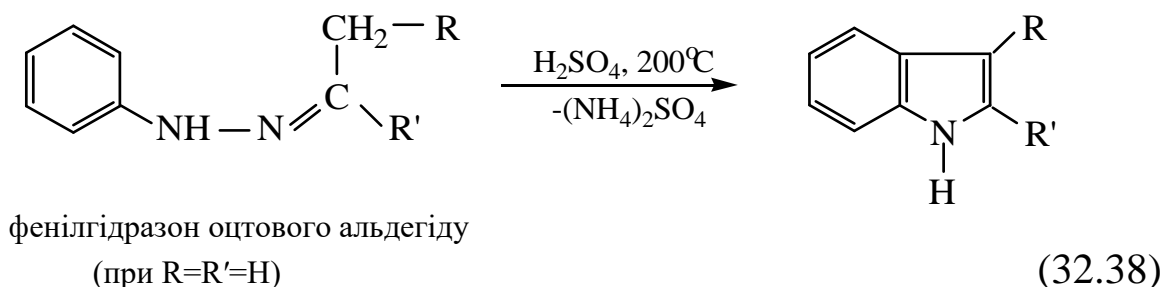


тіонафтен
(α,β-бензотіофен)



карбазол

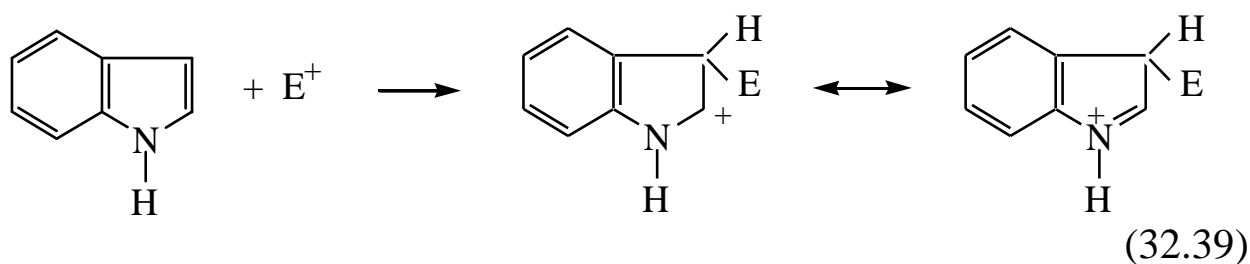
Індол. Індол міститься в кам'яновугільній смолі. Його отримують реакцією циклізації фенілгідрозонів:



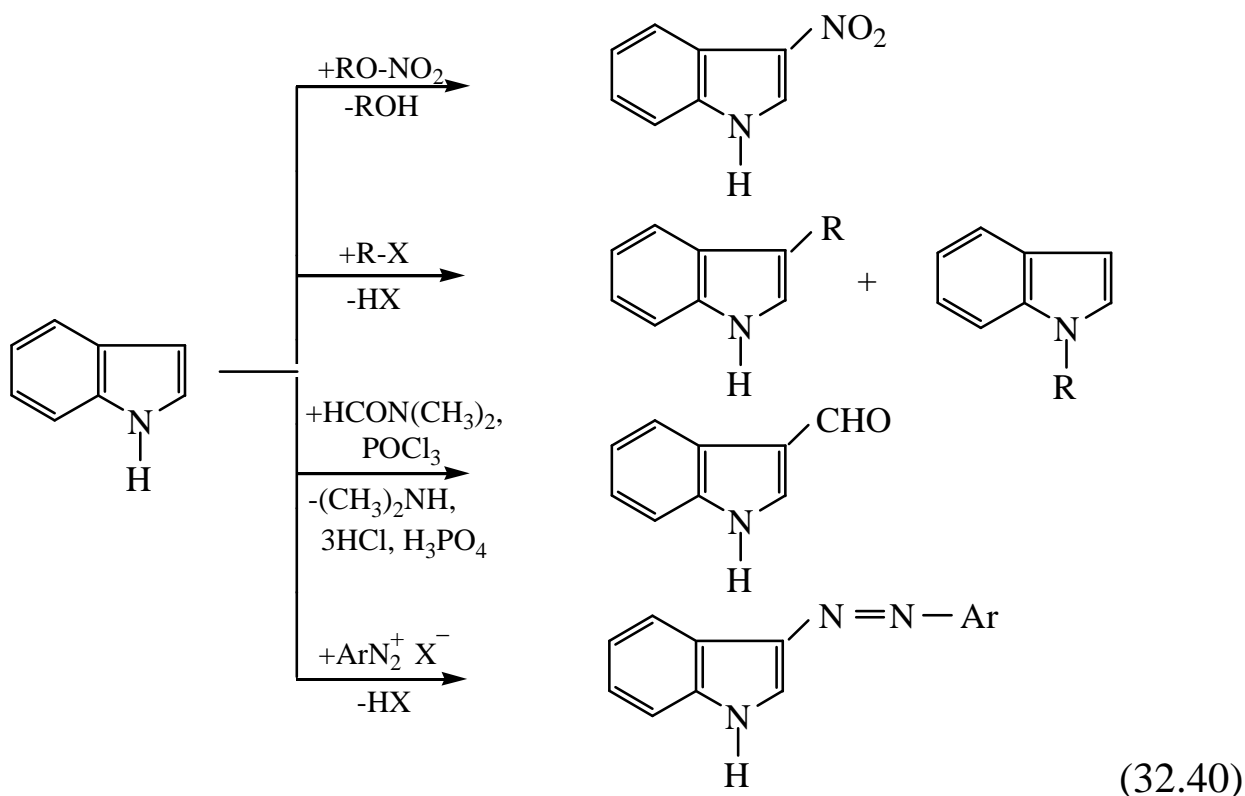
За своєю будовою і властивостями індол нагадує нафтален.

Хімічні властивості. Індол проявляє ацидофобні властивості й під дією кислот полімеризується. У разі дії лугів утворюються металеві похідні індолу.

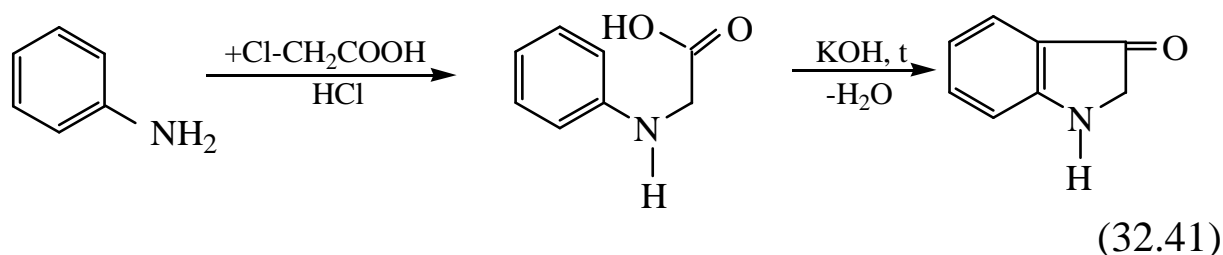
На відміну від піролу в індолі реакційним центром є атом карбону 3, що зумовлено впливом бензенowego кільця.



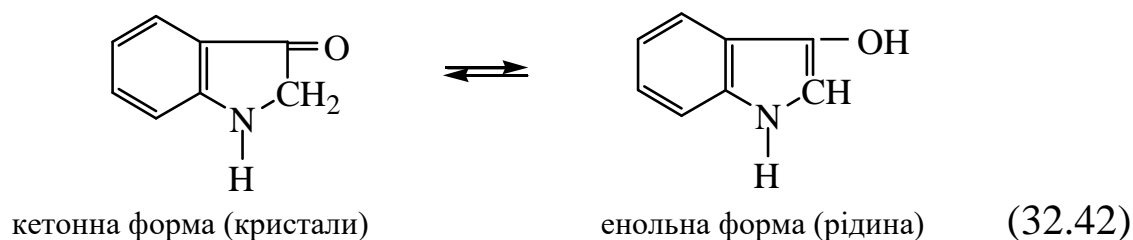
У реакціях S_E у випадку сильних електрофілів індол, як правило, утворює продукти окиснення і олігомеризації (полімеризації). З більш м'якими електрофілами реакція протікає в положенні 3 (реакції нітрування, алкілювання, формілювання, азосполучення та інші):



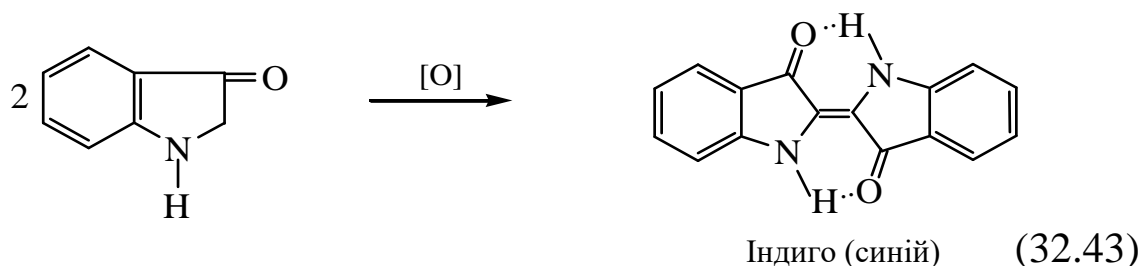
Викликає цікавість *індоксил* (3-гідроксиіндол), який отримують з аніліну та хлороцтової кислоти:



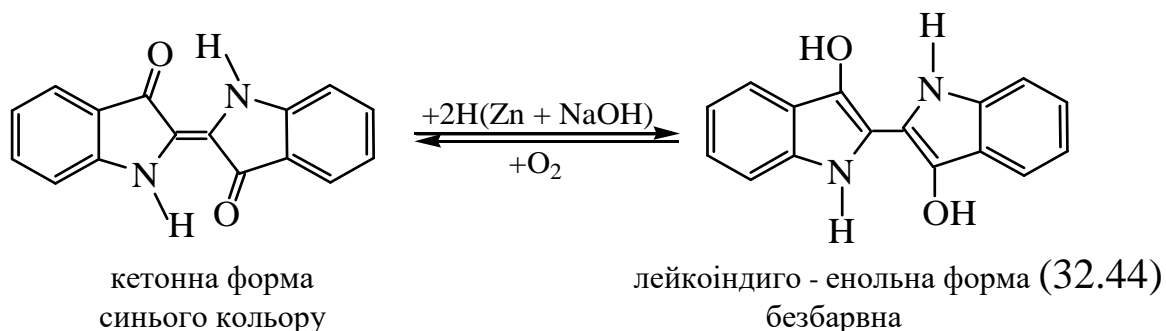
Індоксил у розчинах здатний до кето-енольної таутомерії:



У разі окиснення індоксилу утворюється барвник – *Індиго*:



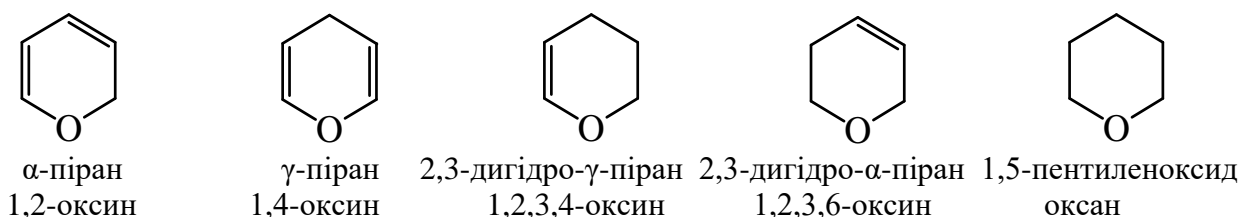
Індиго у воді не розчиняється і щоб надати йому водорозчинності для процесу кубового фарбування проводять реакцію відновлення:



Після нанесення барвника на тканину, він легко окиснюється киснем повітря і знову переходить у нерозчинну форму.

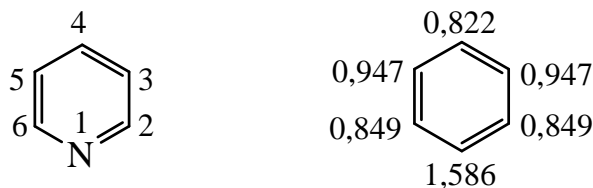
32.4 Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом

Кількість шестичленних гетероциклів з одним гетероатомом достатньо велика. Наприклад, може бути 5 гетероциклічних сполук з одним атомом оксигену:



Для гетероциклічних сполук з нітрогеном може бути 9 сполук.

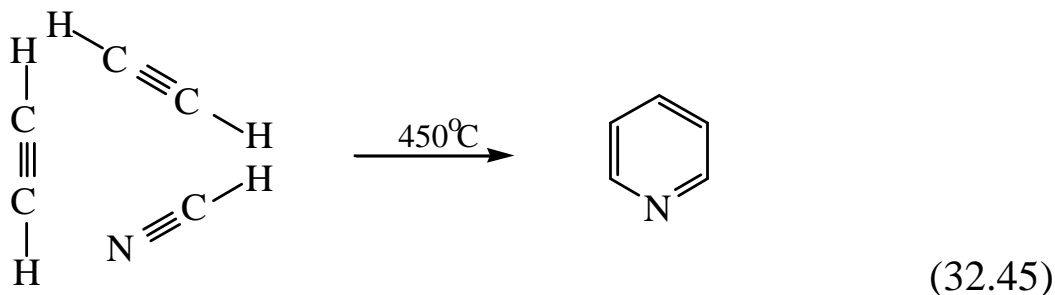
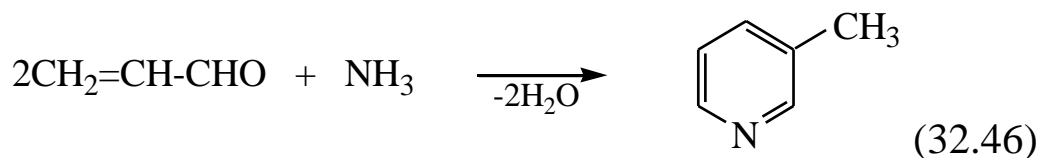
Одним із головних представників шестичленних гетероциклів є *піридин (азин)*:



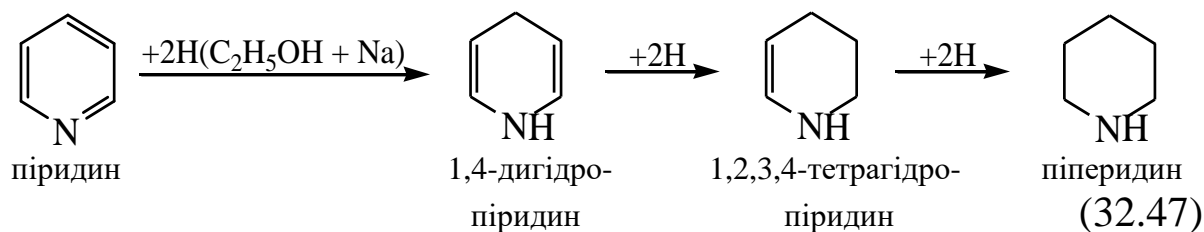
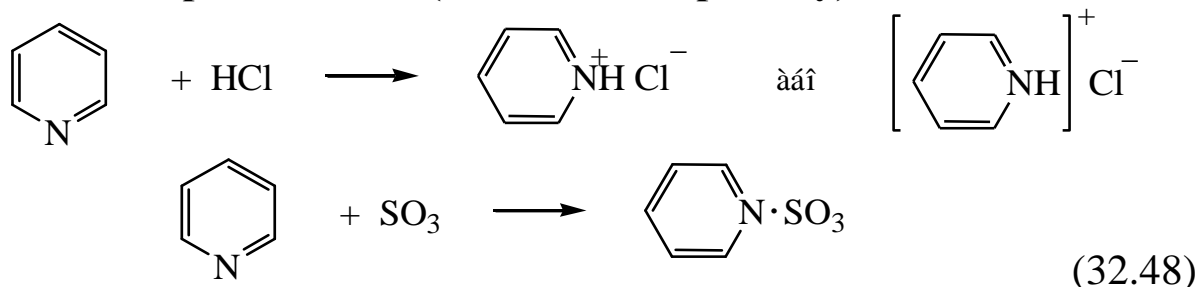
У молекулі піридину неподілена пара електронів атома не бере участі в ароматичному секстеті. π-Електронна густина в різних положеннях піридинового ядра неоднакова. Велика електронегативність нітрогену приводить до того, що електронна густина на атомі нітрогену максимальна, а в положеннях 2, 4, і 6 мінімальна. Тому для піридину характерні основні властивості за атомом нітрогену, він легко утворює донорно-акцепторні комплекси, електрофільне заміщення буде важко проходити в положення 3 і 5, нуклеофільне – у положення 2 і 6.

Методи отримання

1. Піридин одержують із продуктів сухої перегонки кам'яного вугілля.

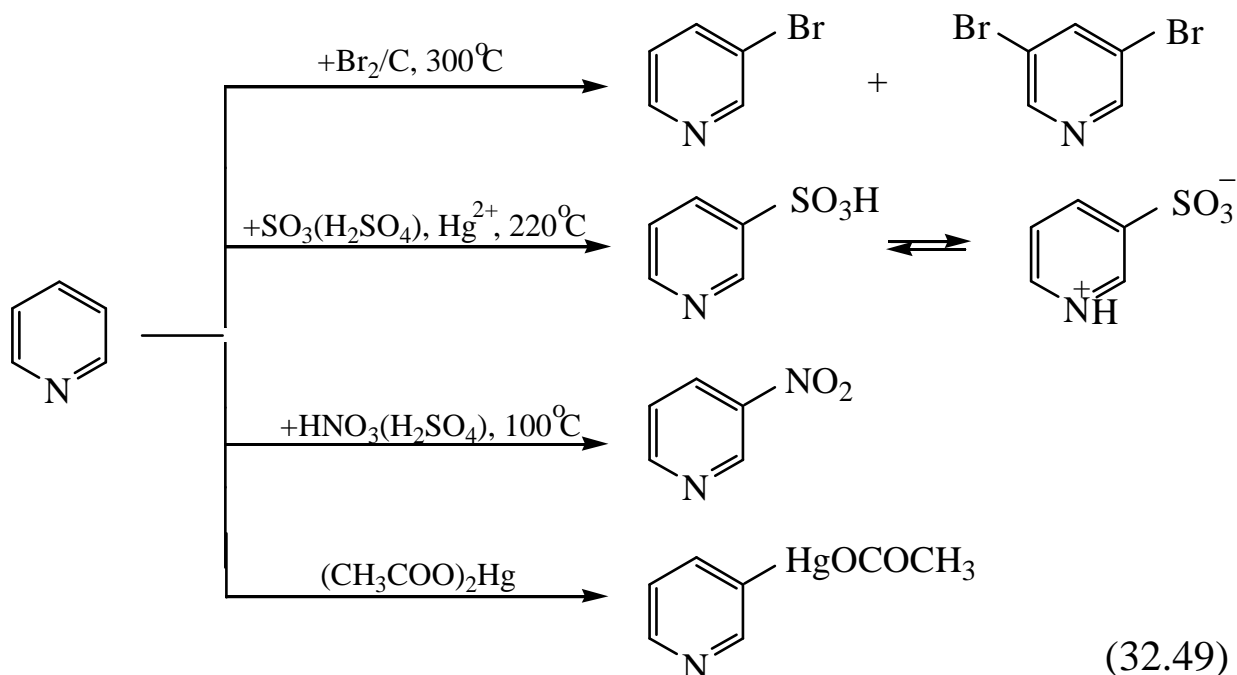
2. Конденсація ацетилену із ціанідною кислотою:**3. Конденсація α,β -ненасичених альдегідів з амоніаком:****Хімічні властивості**

1. Гідрування піридину. Піридин гідрується легше, ніж бензен:

**2. Утворення солей (основність піридину):**

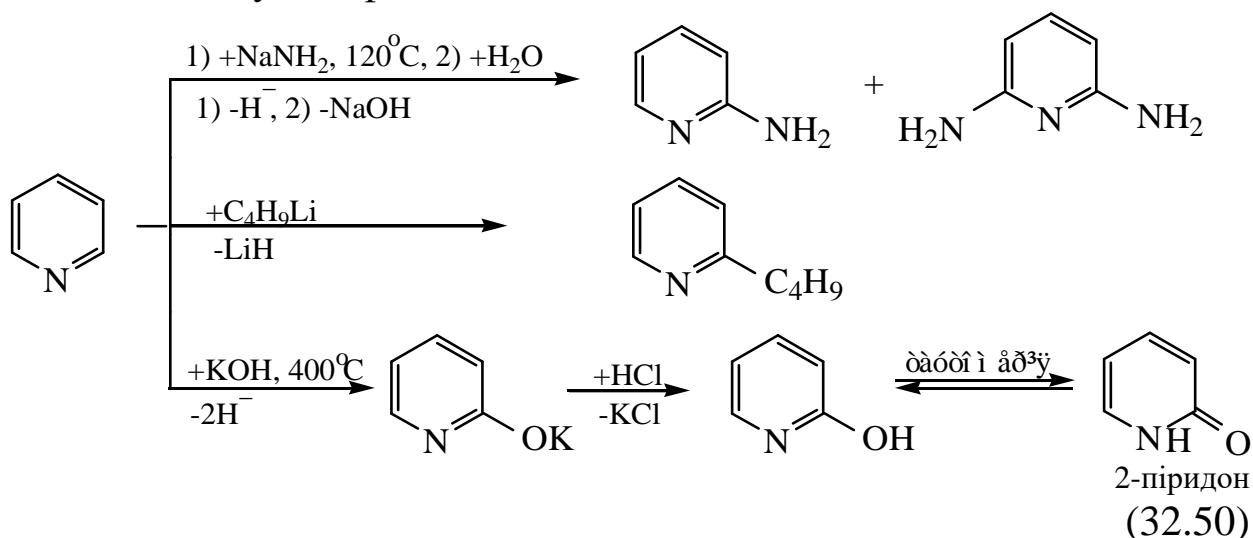
Основність піридину схожа з основністю аніліну.

3. Реакції електрофільного заміщення. Електрофільне заміщення в піридину в положенні 3 протікає тільки в жорстких умовах (300°C), згідно з розподілом електронної густини в молекулі.

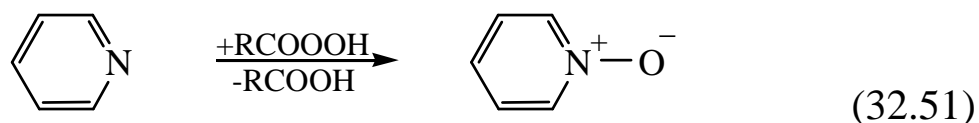


За швидкістю реакцій, а також за напрямком заміщення реакцій електрофільного та нуклеофільного заміщення піридин схожий з нітробенzenом.

4. Реакції нуклеофільного заміщення. Піридин реагує тільки із сильними нуклеофілами в положення 2 і 4:

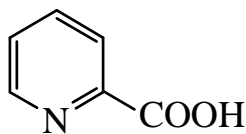


5. Реакції окиснення. Під час дії на піридин надкислот отримують піридин-*N*-оксид:

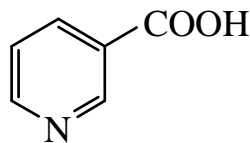


Піридин-*N*-оксид відносно легко вступає в реакції електрофільного заміщення у 2, 4 і 6 положення.

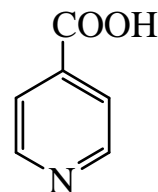
Похідні піридину



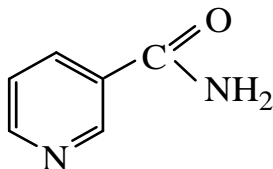
2-піридинкарбонова
(нікотінова) кислота



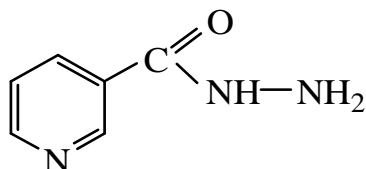
3-піридинкарбонова
(ізонікотінова) кислота



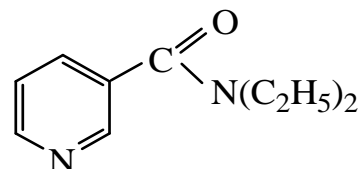
4-піридинкарбонова
(нікотінова) кислота



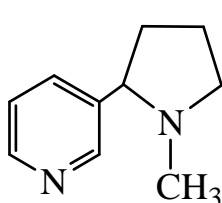
амід нікотінової
кислоти (вітамін PP)



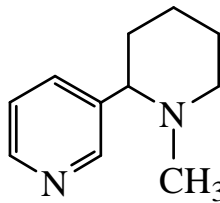
ізонікотингідрозид
(засіб проти туберкульозу)



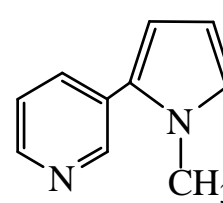
діетиламід нікотінової кислоти
(засіб для збудження серцевої
діяльності)



алкалоїд – нікотин

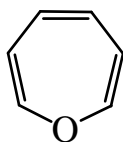


алкалоїд – анабазин

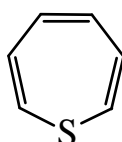


алкалоїд – нікотин

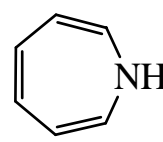
До семичленних гетероциклів з одним гетероатомом належать сполуки:



оксепін



тієпін



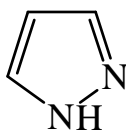
азепін

Такі сполуки не мають плоскої будови, не є ароматичними, тому ведуть себе як полієни.

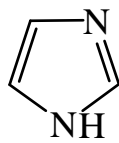
32.5 Гетероцикли з кількома гетероатомами

Гетероциклічні сполуки можуть мати в циклі два і більше гетероатомів. Але і в цьому випадку найбільш важливими є п'яти- і шестичленні гетероцикли, що містять у циклі атом нітрогену.

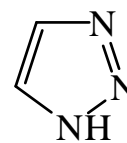
Серед п'ятичленних гетероциклів слід виділити системи з кількома атомами нітрогену:



імідазол

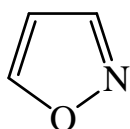


піразол

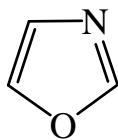


1,2,3-триазол

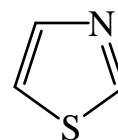
та різними гетероатомами:



ізоксазол

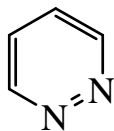


ізоксазол

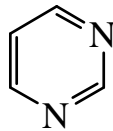


тиазол

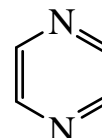
Найважливіші шестичленні цикли:



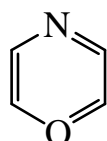
піридин



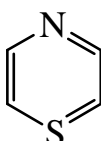
піримідин



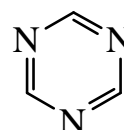
піримідин



піридин



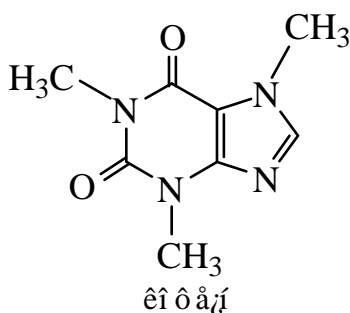
тіопіридин



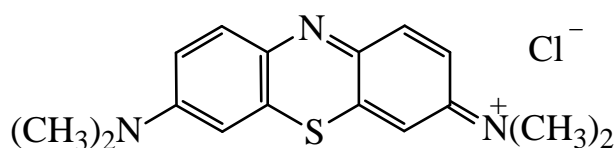
пуридин

Для циклічних полігетероатомних систем, які містять атоми нітрогену, характерним є підвищення кислотності N-гідрогенів для п'ятичленних циклів і зростання схильності для п'яти- і шестичленних циклів до реакцій нуклеофільного заміщення і приєднання. Натомість реакції електрофільного заміщення в циклі та приєднання до атому нітрогену протікають важче.

Гетероциклами з кількома гетероатомами є кофеїн та барвник – Метиленовий синій:



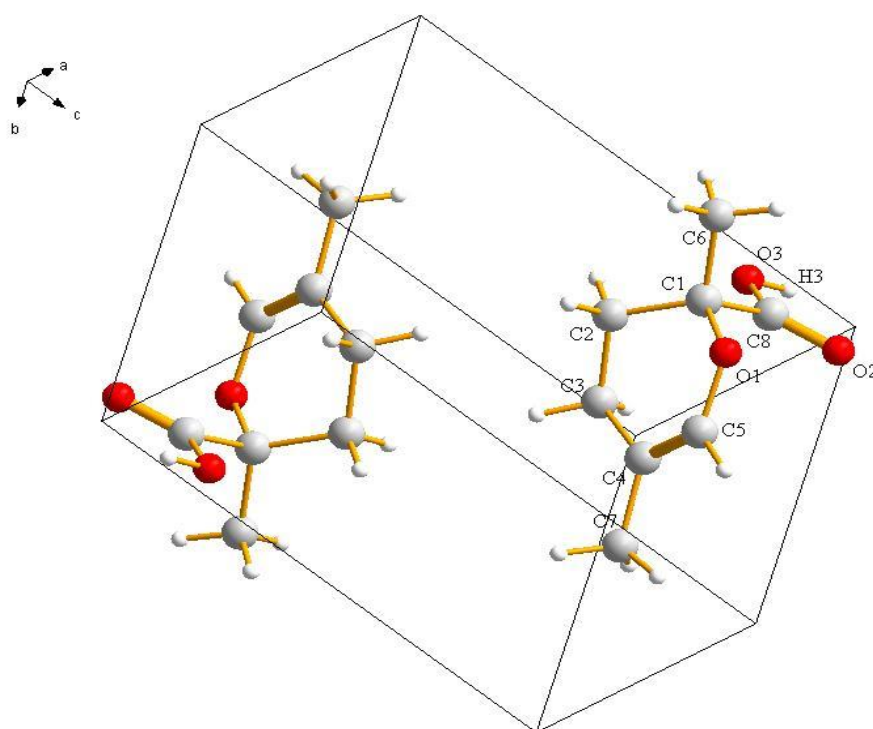
кофеїн



метиленовий синій

ЧАСТИНА IV

Теоретичні та практичні завдання з хімії органічних сполук



РОЗДІЛ 33. ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРАКТИЧНІ ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ З КУРСУ “ХІМІЯ ОРГАНІЧНИЙ СПЛУК”

33.1 Теоретичні й практичні завдання для самоконтролю з теоретичних основ органічної хімії

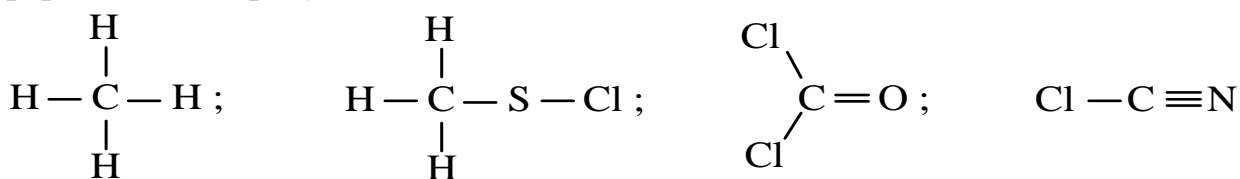
1. Предмет органічної хімії. Основні етапи розвитку, сировинні джерела органічних сполук, методи одержання.
2. Методи синтезу основних видів органічних продуктів. Сировина й продукти її переробки в органічному синтезі.
3. Продукти основного органічного синтезу, їх характеристика й використання: мономери, пластифікатори, розчинники, ПАР, бензин, паливо, мастильні матеріали, пестициди.
4. Парафіни, технічні властивості, використання, синтези на основі парафінів.
5. Способи одержання нижчих і вищих парафінів із газу й нафтопродуктів.
6. Смолисто-асфальтові сполуки нафти.
7. Хімічні властивості нафтових вуглеводнів нафти.
8. У чому суть і практичне значення процесу крекінгу? Які хімічні реакції характеризують його?
9. Ароматизація нафтопродуктів шляхом піролізу термічного й каталітичного крекінгу та реформінгу.
10. Оксид карбону й синтез-газ. Технічні властивості, використання і синтези на основі оксиду карбону.
11. Способи одержання оксиду карбону та синтез-газу. Конверсія вуглеводнів.
12. Теорія хімічної будови О.М. Бутлерова. Структурна ізомерія, метамерія, енатомерія – просторова будова органічних сполук.
13. Електронні уявлення в органічній хімії. Типи хімічних зв'язків, вплив природи зв'язку на фізичні та хімічні властивості.
14. Електронні уявлення про ковалентні σ - та π -зв'язки, характеристики одинарних і кратних зв'язків: довжина, енергія, валентні кути, полярність, sp -, sp^2 - і sp^3 -гібридизація.
15. Визначте поняття: атомна орбіталь, молекулярна орбіталь, метод резонансу, енергія резонансу.
16. Визначте поняття: sp^3 -орбіталь, sp^2 -орбіталь, sp -орбіталь, σ -зв'язок, π -зв'язок.

17. Типи хімічних зв'язків в органічних сполуках, ковалентний, донорно-акцепторний, водневий. Гібридизація, спряження, індукційний ефект у побудові органічних речовин.

18. Порівняйте і вкажіть відмінності в електронних конфігураціях карбону й силіцію.

19. Елементоорганічні сполуки. Характер зв'язку елемент-карбон та властивості елементоорганічних сполук залежно від положення елементу в періодичній системі.

20. Запишіть наведені формули у вигляді структур Льюїса, позначивши, де це необхідно, неподілені пари електронів. Жоден з атомів не повинен мати формального заряду.



21. Напишіть структури й покажіть, які зі зв'язків у структурах належать до σ - або π - зв'язку:

- а) етан б) ацетилен в) ацетон
г) метанол д) мурашина кислота

22. Напишіть структури й покажіть, які зі зв'язків у структурах належать до σ - або π - зв'язку:

- а) метан б) етилен в) етаналь
г) ціанідна кислота д) диметиловий етер

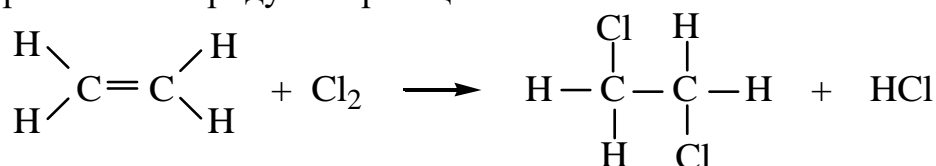
23. Намалюйте для приведених сполук структури Льюїса. Які із цих сполук містять донорно-акцепторний (семіполярний) зв'язок:

- а) CH_3OH б) CH_3NO_2 в) HCOOH
г) $(\text{CH}_3)_2\text{PO}$ д) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$ (кетен)

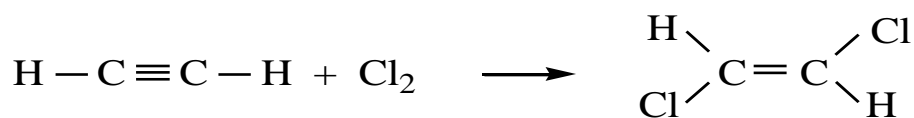
24. У сполуках: а) $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$; б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ укажіть гібридизацію атомів і типи зв'язків.

25. У сполуках: а) $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{NH}$; б) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ укажіть гібридизацію атомів і типи зв'язків.

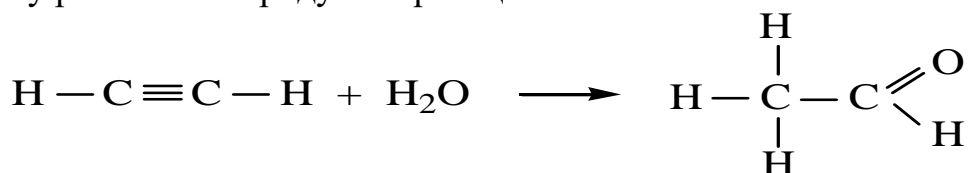
26. Визначіть гібридизацію атомів карбону й загальну кількість σ - та π -зв'язків у реагентах і продуктах реакції:



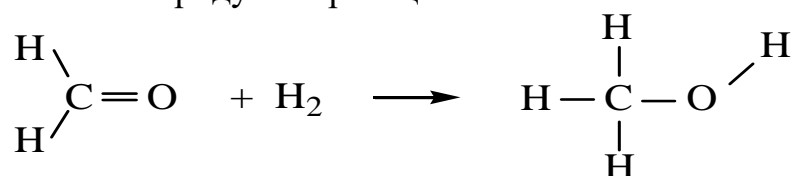
27. Визначіть гібридизацію атомів карбону й загальну кількість σ - та π -зв'язків у реагентах і продуктах реакції:



28. Визначіть гібридизацію атомів карбону й загальну кількість σ - та π -зв'язків у реагентах і продуктах реакції:



29. Визначіть гібридизацію атомів карбону й загальну кількість σ - та π -зв'язків у реагентах і продуктах реакції:



30. Усі види ізомерії в органічній хімії: структурна, просторова, дзеркальна, таутомерія.

31. Поняття про оптичну та геометричну просторові ізомерії.

32. Таутомерія (рівноважна ізомерія). Цикло-оксо-таутомерія глюкози, кето-енольна таутомерія ацетооцтового естеру, нітро-ацинітро-таутомерія фенілнітрометану.

33. Види просторової ізомерії. Оптичні енантіомери та діастереоізомери. Правила віднесення молекул до D,L- та R,S-конфігурацій. D- і L-глюкози й винні кислоти.

34. Поняття про поворотну оптичну ізомерію (атропізомерію).

35. Поняття про конфігурації та конформації молекул. D- та L-конфігурації молочної кислоти. Конформації циклогексану та D-глюкози. Аксиальні й екваторіальні зв'язки.

36. Напишіть усі можливі структурні формули й назвіть речовини, які відповідають молекулярним формулам: а) C_3H_4 ; б) $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3$; в) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

37. Напишіть усі можливі структурні формули й назвіть речовини, які відповідають молекулярним формулам: а) C_4H_8 ; б) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$; в) $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$.

38. Напишіть усі можливі структурні формули й назвіть речовини, які відповідають молекулярним формулам: а) C_3H_4 ; б) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$; в) $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$.

39. Напишіть усі можливі структурні формули й назвіть речовини, які відповідають молекулярним формулам: а) $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClF}$; б) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

40. Напишіть усі можливі структурні формули й назвіть речовини, які відповідають молекулярній формулі $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$, які містять подвійні зв'язки.

41. Не враховуючи конформерів, напишіть і назвіть усі можливі ізомери сполук: а) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$; б) $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$; в) $\text{C}_4\text{H}_8\text{ClBr}$. Укажіть кожний хіральний центр. Які сполуки будуть оптично неактивні?

42. Циклопарафіни. Відносна стійкість три-, чотири-, п'яти- та шести-членних циклів. Поняття про зігнуті ("банановидні") зв'язки та їх вплив на властивості молекул.

43. Порівняйте величини спорідненості до електрона й енергії іонізації атома. Відповідь обґрунтуйте.

44. Мовиться, що для одного квантового рівня *s*-орбіталь більш електронегативна, ніж відповідна *p*-орбіталь. Обґрунтуйте цю різницю, використовуючи електронегативність орбіталей.

45. Намалюйте тримірне зображення для таких сполук і визначіть, які з них будуть мати сумарний молекулярний дипольний момент і куди він спрямований:

- а) CHCl_3 б) CH_2CClBr в) CCl_4
г) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ д) BrCN

46. Намалюйте тримірне зображення для таких сполук і визначіть, які з них будуть мати сумарний молекулярний дипольний момент і куди він спрямований:

- а) CH_2Cl_2 б) CFCl_3 в) CH_4
г) $\text{CH}_2=\text{CBr}_2$ д) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$

47. Електронна характеристика хімічних реагентів: вільні радикали, іони, нуклеофіли, електрофіли, приклади реакцій з ними.

48. Поняття про органічні іони: карбаніон, карбокатион – електронна будова, направленість, фактори стабілізації.

49. Активні проміжні сполуки реакції: вільні радикали, карбаніони, карбокатиони, карбени, стійкість і реакційна здатність.

50. Вільні радикали. Залежність стабільності від будови. Поняття про ініціатори й інгібітори. Стабільні триарилметильні радикали.

51. Яку електронну конфігурацію має атом карбону в метильному карбокатионі й карбаніоні?

52. Зобразіть просторову будову карбокатионів: метильний карбокатион, ізопропільний карбокатион, *трет*-бутильний карбокатион.

53. Розташуйте карбокатиони в порядку збільшення їх стабільності: метильний, пропільний, алільний, *трет*-пентильний. Відповідь обґрунтуйте.

54. Утворіть карбокатиони, приєднуючи протон до таких алкенів: пропілен, ізобутилен, етилен, триметилетилен. Розташуйте їх у ряд, відповідно до легкості їх утворення. Відповідь обґрунтуйте.

55. Наведіть резонансні структури для карбонат-іону та бензену.

56. Наведіть резонансні структури для аліл-аніону й етилену.

57. Напишіть набір резонансних структур таких сполук і відмітьте формули з найбільшою вагою, що беруть участь у гібридній структурі:

- а) CH_3CONH_2 б) $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ в) нафтален

58. Напишіть набір резонансних структур таких сполук і відмітьте формули з найбільшою вагою, що беруть участь у гібридній структурі:

а) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ б) $\text{CH}_2=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ в) 1-нафтол

59. Напишіть набір резонансних структур таких сполук і відмітьте формули з найбільшою вагою, що беруть участь у гібридній структурі:

а) CH_3CN б) $\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$ в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$

60. Напишіть набір резонансних структур таких сполук і відмітьте формули з найбільшою вагою, що беруть участь у гібридній структурі:

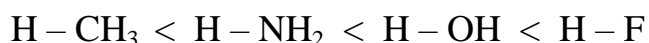
а) CH_3COCl б) $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$

61. Напишіть набір резонансних структур таких сполук і відмітьте формули з найбільшою вагою, що беруть участь в гібридній структурі:

а) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

62. Поняття про кислотно-основні властивості органічних сполук. Протолітична теорія кислот і основ Бренстеда–Лоурі. Кислоти Льюїса, приклади цих сполук.

63. Сполуки, які наведено нижче, розташовані в порядку збільшення їх кислотності. Як можна пояснити цей порядок:



64. Дайте пояснення, чому оцтова кислота більш сильна кислота, ніж етанол.

65. Розташуйте в порядку збільшення кислотності сполуки: а) мурашина кислота; б) бензойна кислота; в) хлорооцтова кислота; г) бутанова кислота. Відповідь обґрунтуйте.

66. Розташуйте в порядку збільшення кислотності сполуки: а) метан; б) етан; в) етилен; г) ацетилен. Відповідь обґрунтуйте.

67. Розташуйте в порядку збільшення кислотності сполуки: а) етанол; б) фенол; в) *n*-крезол; г) 1,3,5-тринітрофенол. Відповідь обґрунтуйте.

68. У концентрованій сульфатній кислоті оцтова кислота веде себе як основа. Напишіть, яка структура основи, спряженої з оцтовою, і доведіть правильність вибраної вами структури порівняно з будь-якими альтернативними структурами.

69. Дайте пояснення, чому метиламін більш сильна основа, ніж анілін.

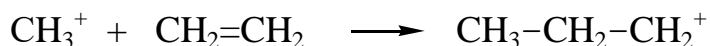
70. Розташуйте в порядку збільшення основності сполуки: а) анілін; б) 4-нітроанілін; в) 3-нітроанілін; г) 4-метиланілін. Відповідь обґрунтуйте.

71. Розташуйте в порядку збільшення основності сполуки: а) анілін; б) метиламін; в) тетраметиламоній гідроксид; г) *N,N*-диметиланілін. Відповідь обґрунтуйте.

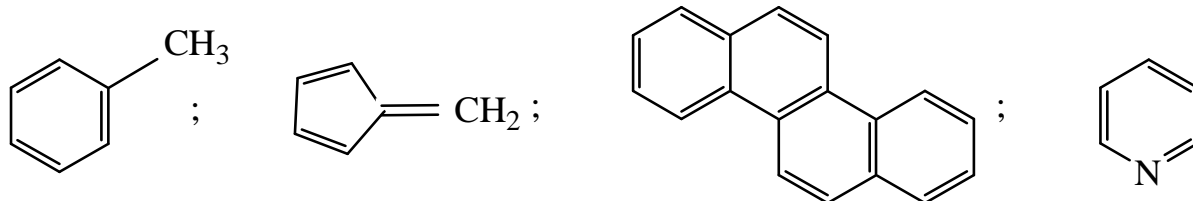
72. Які з наведених похідних можуть діяти, як кислоти або як основи Льюїса:

| | | |
|-------------------------|------------------|--------------------|
| а) H_2O | б) NH_3 | в) CH_3^- |
| г) H^+ | д) H^+ | е) AlCl_3 |

73. Дану реакцію можна розглядати як кислотно-основну. Укажіть кислоту Льюїса й основу Льюїса. Укажіть стан гібридизації кожного атома карбону в продукті реакції:



74. Які з указаних сполук є ароматичними ?



75. Класифікація органічних реакцій за напрямком, механізмом і молекулярністю: реакції заміщення, приєднання, відщеплення, ізомеризації.

76. Вільнорадикальні реакції. Хлорування толуену та полімеризація стирулу як приклади вільнорадикальних реакцій. Поняття про ініціатори й інгібітори.

77. Стереохімія реакцій нуклеофільного заміщення за механізмами S_N1 , S_N2 та S_Ni . Вальденівське обернення під час одержання похідних яблучної кислоти.

78. Стереохімія реакцій електрофільного приєднання (*цис-транс*-приєднання) до подвійних $\text{C}=\text{C}$ -зв'язків.

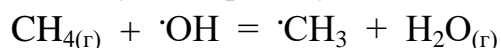
79. Поняття про реакції полімеризації і поліконденсації. Вільнорадикальний, іонний і стереорегулярний механізми полімеризації.

80. Поняття про взаємний вплив атомів у молекулі. Вплив нітрогрупи на реакційну здатність атомів галогену та інших замісників у нітробенzenах.

81. Взаємний вплив атомів у молекулі. Поняття про кількісні залежності. Кореляційний аналіз (Гаммет) і його практичне значення. Поясніть, чому диметилсульфоксид [ДМСО, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$] значно краще розчиняється у воді, ніж диметилсульфід $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]$.

82. Деякі органічні речовини частково розчинні у воді. Для того щоб їх виділити з розчину, можна наситити водну фазу сіллю (висолити), а потім проекструвати відповідним розчинником. Чому висолювання сприяє екстрагуванню? Які речовини можна використовувати як екстрагент?

83. Наведена нижче реакція є важливою стадією в процесі згорання природного газу. Оцініть величину ΔH процесу.



84. Розрахуйте константу рівноваги для реакції окислення метану в карбон діоксид і воду. Прийміть, що $\Delta G = \Delta H$ і $T = 25^\circ\text{C}$.

85. Перетворення етану в етилен є важливою промисловою реакцією, яка характеризується $\Delta H = 134 \text{ кДж/моль}$ і $\Delta S = 125 \text{ Дж/моль}^\circ\text{C}$. Визначіть зміну вільної енергії для цієї реакції та величину константи рівноваги при 25°C .

86. Теплоти згорання бутану й ізобутану дорівнює 2870 і 2860 кДж/моль відповідно. Який із цих ізомерів більш стабільний? Відповідь обґрунтуйте.

87. У якому процентному співвідношенні знаходяться карбон, гідроген і бром у сполуці бромпропан?

88. Відомо, що сполука містить 87,8 % карбону і 12,2 % гідрогену. Яка емпірична формула цієї сполуки. Напишіть і назвіть можливі ізомери цієї сполуки.

89. При спалюванні 3,898 г речовини утворилося 3,172 г води і 12,969 г карбон(IV) оксиду. Яка емпірична формула цієї сполуки?

90. При спалюванні 3,493 г речовини утворилося 2,817 г води і 9,394 г карбон(IV) оксиду. Яка емпірична формула цієї сполуки?

91. При спалюванні 10,02 г речовини, яка містить кисень, утворилося 10,82 г води і 26,46 г карбон(IV) оксиду. Яка емпірична формула цієї сполуки?

92. Відомо, що речовина містить 10 атомів карбону, що складає 60,5 %, 5,55 % гідрогену, 16,1 % кисню і 17,9 % хлору. Обчисліть молекулярну формулу сполуки.

93. Відомо, що речовина містить 4 атоми карбону, що складає 31,4 %, 5,9 % гідрогену, 10,5 % кисню і 52,2 % броду. Обчисліть молекулярну формулу сполуки, напишіть і назвіть можливі ізомери.

94. Відомо, що речовина містить 6 атомів карбону, що складає 77,4 %, 7,5 % гідрогену, 15,1 % нітрогену. Обчисліть молекулярну формулу сполуки, напишіть і назвіть можливі ізомери.

95. Відомо, що речовина містить 3 атоми карбону, що складає 38,9 %, 5,4 % гідрогену, 17,3 % кисню і 38,4 % хлору. Обчисліть молекулярну формулу сполуки.

33.2 Теоретичні й практичні завдання для самоконтролю з II частини “Аліфатичні сполуки та їх похідні”

33.2.1 Алкани

1. Гомологічний ряд алканів. Будова, ізомерія, номенклатура. Методи одержання, фізичні й хімічні властивості. Переробка нафти та газу в індивідуальні парафіни, їх технічне використання.

2. Назвіть геометричну форму та вкажіть значення валентного кута для чотирьох еквівалентних sp^3 -орбіталей.

3. Які орбіталі беруть участь в утворенні σ -зв'язків у молекулах таких сполук: водню, гідроген хлориду, амоніаку, хлору, пропану?

4. Покажіть структури молекул етану, пропану, бутану за допомогою октетних формул і вкажіть характер зв'язку.

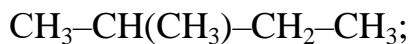
5. Покажіть просторову будову метильного радикалу.

6. Яку електронну конфігурацію має атом карбону з неспареним електроном в етильному, ізопропільному й *трет*-бутильному радикалах?

7. Укажіть можливі конформації в проекціях Ньюмена для етану, пропану й бутану (за зв'язком C1-C2 і C2-C3).

8. Напишіть проекціями Ньюмена 2,3-диметилбутан в *анти*-конформації і скошеній конформації.

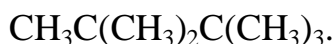
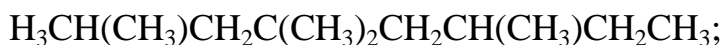
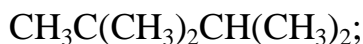
9. Назвіть за систематичною номенклатурою такі вуглеводні:



10. Назвіть за систематичною номенклатурою такі вуглеводні:



11. Назвіть за систематичною номенклатурою такі вуглеводні:



12. Назвіть за систематичною номенклатурою такі вуглеводні:



13. Укажіть помилки в таких назвах, наведіть структурні формули й назвіть правильно кожну сполуку: а) метилбутан; б) 4-бутилпентан; в) 4-метилпентан; г) 2-ізопропілгексан.

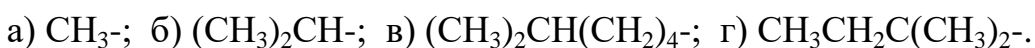
14. Укажіть чи правильно названі вуглеводні: 3-метил-2-пропілпентан, 2,2-диметил-4-етилпентан. Якщо назва не правильна, укажіть правильну назву.

15. Визначіть первинні, вторинні й третинні атоми карбону та гідрогену в таких сполуках: а) *n*-гептан; б) 2,2,4-триметилпентан; в) тетраметилметан; г) ізооктан.

16. Напишіть структурні формули одновалентних радикалів: $\text{—C}_3\text{H}_7$, $\text{—C}_4\text{H}_9$. Радикали назвіть.

17. Напишіть структурні формули всіх одновалентних радикалів складу $\text{—C}_3\text{H}_5$ і назвіть їх.

18. Назвіть за систематичною номенклатурою такі алкільні групи:



19. Назвіть за систематичною номенклатурою такі алкільні групи:
а) C_2H_5- ; б) $CH_3CH_2CH(CH_3)-$; в) $(CH_3)_2CH(CH_2)_7-$; г) $(CH_3)_3C-$.
20. Напишіть структурні формули й назвіть за системою IUPAC такі алкільні групи: *трет*-бутил; *ізобутил*; *втор*-бутил; *н*-бутил; *ізононіл*.
21. Напишіть структурні формули наступних вуглеводнів: метилметилетилізобутилметан; триметил-*втор*-бутилметан; 2,5-диметилгексан; 3-етил-3-метилпентан.
22. Напишіть структурні формули ізомерних вуглеводнів складу C_6H_{14} ; укажіть ізомери, які містять третинні атоми карбону. Назвіть вуглеводні.
23. Напишіть структурні формули ізомерних вуглеводнів складу C_7H_{16} , головний ланцюг яких складається з п'яти атомів карбону, і назвіть їх.
24. Напишіть структурні формули всіх вуглеводнів, які ізомерні триметилпропілметану, і назвіть їх.
25. Напишіть структурну формулу найбільш багатого метильними групами вуглеводню складу C_8H_{18} і назвіть його.
26. Напишіть структурні формули вуглеводнів складу C_8H_{18} , які мають в головному ланцюзі шість атомів карбону, назвіть їх і вкажіть вторинні й третинні атоми карбону.
27. Напишіть структурні формули й назвіть усі ізомери, які мають формулу: а) C_7H_{16} ; б) $C_5H_{11}Cl$; в) $C_6H_{10}Cl_2$.
28. Напишіть структурні формули за назвами сполук: а) 2,3-диметилпентан; б) 2,4,5-триметилгептан; в) 2,4-диметил-3-етилгептан; г) 2,2,4-триметилгексан; д) 3-бромо-2-хлоропентан.
29. Розташуйте такі вуглеводні в порядку зростання їх температури кипіння: гексан, ізогексан, пентан, 2,3-диметилбутан.
30. Коротко поясніть, що означають такі терміни: а) фракційна перегонка; б) піроліз; в) каталітичний крекінг; г) детонація бензину; д) октанове число.
31. Хімічна суть детонації в карбюраторних двигунах. Октанове число.
32. Шляхи підвищення октанового числа. Синтез оксигеновмісних добавок до бензинів.
33. Автомобіль за певний час проходить 200 000 км. Одного літра бензину вистачає на 15 км шляху. Яка кількість плюмбуму буде викинена в атмосферу за той час, коли автомобіль пройде цих 200 000 км, якщо вміст тетраетилплюмбуму в 1 л складає 0,8 г? В які сполуки перетворюється тетраетилплюмбум? Напишіть рівняння реакцій.
34. Хімічний склад: властивості дизельних палив. Цетанове число.
35. Хімічний склад мастильних фракцій нафти.
36. Синтез штучного рідкого палива та мастил.