

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Ишбердина Р.Р.

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Уфа
Башкирский ГАУ
2019

УДК 547 (07)

ББК 74

И 97

Рецензенты:

И.Б. Абдрахманов, академик, доктор химических наук БашГУ

Л.А. Ибатуллина, доцент, кандидат биологических наук
кафедра технологии мясных, молочных продуктов и химии Башкир-
ского государственного аграрного университета

Ишбердина Р.Р.

И 97 Основы органической химии : учебное пособие / Р. Р. Ишбердина.
– Уфа : Башкирский ГАУ, 2019. – 111 с.

В учебном пособии изложен теоретический материал, включающий вопросы по основным типам химических реакций и реагенты органической химии, используемые в органическом синтезе. В помощь обучающимся изложены методические указания к решению сложных задач по синтезу органических соединений, по изучению генетической связи между основными классами органических веществ. Дополнительно предложены задачи по основным разделам органической химии для самостоятельного решения, которые могут быть использованы при подготовке домашнего задания бакалавров, также непосредственно на практических занятиях органической химии.

Учебное пособие предназначено для обучающихся высших и средних специальных учебных заведений для подготовки бакалавров следующего направления:

19.03.02 Продукты питания из растительного сырья

19.03.03 Продукты питания животного происхождения

19.03.04 Технология продукции и организации общественного питания

УДК 547 (07)
ББК 74

© ФГБОУ ВО Башкирский ГАУ, 2019

© Ишбердина Р.Р. 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| 1. ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ | 4 |
| ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ. Введение | 5 |
| 2. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАГЕНТОВ | 9 |
| 3. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ | 10 |
| 4. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ | 12 |
| 4.1. Электрофильное присоединение к алкенам | 12 |
| 4.2. Нуклеофильное присоединение по карбонильной группе | 14 |
| 4.2.1. Взаимодействие карбонильных соединений с азотсодержащими нуклеофильными реагентами | 15 |
| 4.2.2. Присоединение С-нуклеофилов к карбонильным соединениям | 16 |
| 4.2.2.1. Взаимодействие оксосоединений с металлоорганическими соединениями | 16 |
| 4.2.2.2. Реакции конденсации | 17 |
| 4.2.3. Присоединение О-нуклеофилов | 19 |
| 4.3. Реакции свободнорадикального присоединения | 20 |
| 5. РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ | 22 |
| 6. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ | 24 |
| 7. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ | 28 |
| 7.1. Реакции нуклеофильного замещения | 28 |
| 7.2. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду | 29 |
| 7.3. Реакции свободнорадикального замещения | 31 |
| 8. РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ | 34 |
| 9. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ | 36 |
| 9.1. Окисление алифатических углеводородов | 36 |
| 9.1.1. Окисление алкенов | 36 |
| 9.1.2. Окисление алкинов | 39 |
| 9.1.3. Окисление алканов | 39 |
| 9.2. Окисление спиртов | 42 |
| 9.3. Окисление оксосоединений | 43 |
| 9.4. Окисление углеводов | 46 |
| 9.5. Окисление ароматических соединений | 47 |
| 9.5.1. Окисление ароматических углеводородов | 47 |
| 9.5.2. Окисление пирокатехина, гидрохинона, анилина | 49 |
| 10. РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ | 50 |
| 10.1. Восстановление алкенов, алкадиенов | 50 |
| 10.2. Восстановление алкинов | 51 |
| 10.3. Гидрирование алкил- и алкенилбензолов | 52 |

| | |
|--|-----|
| 10.4. Восстановление альдегидов и кетонов | 52 |
| 10.5. Восстановление углеводов | 53 |
| 10.6. Восстановление карбоновых кислот и их функциональных производных | 54 |
| 10.7. Восстановление нитросоединений | 54 |
| 11. РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ | 56 |
| 12. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ | 59 |
| 13. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ | 78 |
| 13.1 Алифатические углеводороды | 78 |
| 13.2 Ароматические углеводороды | 88 |
| 13.3 Галогенопроизводные углеводородов | 93 |
| 13.4 Спирты | 95 |
| 13.5 Альдегиды и кетоны | 97 |
| 13.6 Карбоновые кислоты и их производные | 100 |
| 13.7 Оксикислоты | 102 |
| 13.8 Углеводы. Моносахариды | 103 |
| 13.9 Нитросоединения. Амины | 105 |
| 13.10 Аминокислоты и полипептиды | 107 |
| 13.11 Гетероциклические соединения | 108 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК | |

1. Общие методические рекомендации по изучению дисциплины

1.1 Цели и задачи дисциплины. Введение

Органическая химия выявляет взаимосвязь строения и реакционной способности веществ, раскрывает механизмы органических реакций, служит «научным языком» и тонким инструментом при изучении живой материи. Поэтому учебная дисциплина «Органическая химия» является одной из важнейших фундаментальных дисциплин в подготовке специалистов сельского хозяйства, для которых объектом профессиональной деятельности является производство и технология продуктов питания из сырья как растительного происхождения так и животного происхождения.

Цель дисциплины «Органическая химия» в подготовке специалистов состоит в том, чтобы дать обучающимся теоретические, методологические и практические знания, формирующие современную химическую основу для освоения профилирующих учебных дисциплин как биохимия, биоорганическая химия, пищевая химия.

К целям и задачам дисциплины «Органическая химия» относятся также следующие направления в ее преподавании:

- показать связь дисциплины «Органическая химия» с другими дисциплинами учебного плана следующих направлений 19.03.02, 19.03.03, 19.03.04 показать роль химии в развитии современного естествознания, ее значение для профессиональной деятельности специалиста той или иной отрасли;
- привить обучающимся умения грамотного и рационального оформления контрольных работ;
- привить навыки работы с учебной, монографической, справочной химической литературой.

1.2 Требования к уровню освоения содержания дисциплины

Задачи изучения курса вытекают из требований ФГОС и квалификационной характеристики выпускника, который должен знать, уметь и владеть:

- знание строения основных классов органических соединений и умение прогнозировать их химическое поведение;
- знание возможных путей и условий преобразования функциональных групп в важнейших классах органических соединений как основы их генетической связи в химических и биохимических процессах;
- умение применительно к важнейшим классам органических соединений оперировать основными стереохимическими представлениями как основой специфических комплементарных взаимодействий с участием биомакромолекул;

- умение разбираться в свойствах основных классов органических соединений, средств обобщения и пользования литературой;
- знание принципиальных путей установления структуры органических соединений и биополимеров на базе современных физико-химических методов;
- умение проводить анализ результатов химического эксперимента;
- владение системой знаний, навыков и способностью к самостоятельному решению новых задач;
- владением способностью использовать основные законы органической химии в профессиональной деятельности.

Изучение органической химии базируется на знаниях обучающихся, полученных ими при изучении неорганической химии, физики, биологии и математики. Знание, умение и навыки, которые получают обучающиеся в процессе изучения органической химии, необходимы им для успешного освоения других общепрофессиональных дисциплин: пищевая химия, введение в технологию пищевых продуктов.

ВВЕДЕНИЕ

Сельское хозяйство - это отрасль экономики, направленная на обеспечение населения продовольствием, а также ряда других отраслей промышленности. Применение различных химических веществ, процессов и методов химического анализа в сельском хозяйстве называют химизацией. Увеличение роста производства, а также улучшение качества сельскохозяйственной продукции, увеличение сроков ее хранения и повышение эффективности животноводства и других отраслей сельского хозяйства является основной целью химизации. Химизация - это одно из направлений научно - технического прогресса, основанное на широком применении химических веществ, процессов и методов в различных отраслях сельского хозяйства. Основными направлениями химизации сельского хозяйства являются:

1. Производство минеральных макро - и микроудобрений, а также кормовых фосфатов.
2. Внесение извести, гипса и других веществ для улучшения структуры почв.
3. Применение химических средств защиты растений: гербицидов, зооцидов и инсектицидов.
4. Использование в растениеводстве стимуляторов роста и плодоношения растений.
5. Разработка способов выращивания экологически чистой сельскохозяйственной продукции.
6. Повышение продуктивности животных с помощью стимуляторов роста, специальных кормовых добавок.

7. Производство материалов для средств малой механизации, используемых в сельском хозяйстве.

Интенсификация сельского хозяйства невозможна без широкого применения химии в сельском хозяйстве.

Органическая химия - наука об органических соединениях и законах, которым они подчиняются; она изучает методы получения, строение, превращение и пути практического применения органических соединений.

Органические соединения содержат в своем составе атомы углерода, связанные между собой или с иными элементами периодической системы элементов.

Термины «органическая химия» и «органические соединения» возникли исторически в период исследований соединений, являющихся продуктами жизнедеятельности животных и растительных организмов.

Шведский ученый И. Берцелиус (1779-1848), как и его современники, считал, что органические вещества могут быть получены только в живом организме с помощью «жизненной силы». Поэтому эта ветвь химии и была названа «органическая химия». Это идеалистическое представление об участии «души» или «силы» получило название витализма от латинского *vitalis* - жизненный.

Но уже при жизни Берцелиуса успехи органической химии наносят сокрушительный удар этим представлениям.

В 1824 году ученик Берцелиуса Велер синтезировал щавелевую кислоту, а в 1828 году мочевины-вещество животного происхождения (из неорганических веществ цианида калия и сульфата аммония).

В 1842 году наш соотечественник Н.Н. Зинин получил анилин, который до этого получили из природного красителя.

Французский ученый Бертло в 1854 году синтезировал вещество, относящееся к классу жиров, а в 1861 году знаменитый русский химик А. М. Бутлеров осуществил синтез одного из сахаров метилентана. Стало ясно, что органические вещества могут быть получены синтетическим путем.

Новый период развития органической химии начинается с 60-х годов XIX века, когда А.М. Бутлеровым была создана теория химического строения органических соединений, которая получила дальнейшее развитие.

Многие разделы органической химии развиваются настолько интенсивно, что выросли в самостоятельные разделы химии: биохимия, химия высокомолекулярных соединений, элементарорганических соединений, красителей, природных соединений и витаминов.

В настоящее время известно более десяти млн. различных органических соединений. Строгая классификация органических соединений, основанная на теории химического строения, дает возможность легко разобраться в таком большом разнообразии.

Органическая химия - химия углеводов и их производных, в состав которых могут входить почти все элементы периодической системы. Углеводы это соединения, состоящие из двух элементов - углерода и водорода. Углеводы имеют самое простое строение, они являются исходными веществами для получения всех других классов органических соединений. Поэтому изучение органической химии необходимо начинать с класса углеводов, но для этого необходимо вспомнить из курса неорганической химии строение атома углерода и его валентные состояния с различными типами гибридизации (sp^3 , sp^2 , sp), особенности π -, σ -связей, которые встречаются в органических соединениях. Уяснить основные понятия органической химии: гомологический ряд, гомолог, углеродно-водородный радикал, функциональная группа, изомерия.

В молекулах органических соединений встречаются различные типы связей (ковалентная, семиполярная) необходимо вспомнить способ образования указанных связей.

В целях облегчения и глубокого изучения курса органической химии следует обратить серьезное внимание на основные положения теории строения органических соединений А.М. Бутлерова:

1. В молекулах соединений существует определенный порядок связи атомов, который и носит название строения.

2. Химические свойства соединения определяются составом и строением его молекул.

3. Различное строение при одном и том же составе и молекулярной массе вещества обуславливает явление изомерии.

4. Химический характер атомов, входящих в молекулу, меняется в зависимости от того, с какими атомами они связаны в данной молекуле. Это изменение химического характера обуславливается главным образом взаимным влиянием непосредственно связанных атомов. В настоящее время различают две основные формы такого влияния: индуктивный эффект и эффект сопряжения (мезомерный эффект).

Принципы теории строения можно сформулировать теперь так: физические и химические свойства органических веществ определяются составом, химическим, пространственным и электронным строением их молекул.

Химическое строение – порядок химической связи атомов друг с другом – свойство реальной молекулы; структурные формулы лишь с большим или меньшим приближением отражают его. Химическое строение можно установить, изучая реакции образования вещества и его химические превращения, но при этом необходимо учитывать природу реагентов в органических реакциях.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАГЕНТОВ

В зависимости от того, какие свойства выражены более ярко - электронодонорные или электроноакцепторные - реагенты подразделяются соответственно на нуклеофильные и электрофильные.

Частица, являющаяся нуклеофилом, должна иметь пару электронов, которую она может предоставить другому атому. Очевидно, что чем сильнее атом удерживает электронную пару, тем меньше вероятность того, что он сможет действовать в качестве нуклеофила. К нуклеофильным реагентам относятся анионы и нейтральные соединения, содержащие атомы с неподеленными парами электронов, т.е. основания Льюиса.

Нуклеофильные реагенты можно классифицировать в зависимости от типа нуклеофильного атома. Например:

H - нуклеофилы: H^- , (гидрид-ион), BH_4M^+ , AlH_4M^-

C-нуклеофилы: $\text{R}^-:\text{M}^+$ (карбанионы), $\text{R}^{-\delta}\text{M}^{+\delta}$, алкены, алкины, арены, алкадиены и др.,

N-нуклеофилы: NH_3 , RNH_2 , R_2NH , R_3N ,

O-нуклеофилы: $\text{HO}^- \text{M}^+$, $\text{RO}^- \text{M}^+$, H_2O , $\text{R}-\text{O}-\text{R}$,

S-нуклеофилы: $\text{H}_2\ddot{\text{S}}$, $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$, $\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{H}$

(M - это металл).

Электрофильными реагентами называют частицы с электроноакцепторными свойствами, которые образуют связь, акцептируя оба электрона партнера. В соответствии с классификацией Льюиса, такие реагенты рассматриваются как кислоты. К электрофильным реагентам относят катионы, а также нейтральные соединения, содержащие атомы с незаполненной орбиталью. В зависимости от типа электрофильного атома эти реагенты подразделяют на:

H-электрофилы: H^+X^- (сильные кислоты),

C-электрофилы: $\text{R}_3\text{C}^+\text{X}^-$ (карбокатионы), соединения с сильнополярной связью $\text{R}_3\text{C}^{+\delta}-\text{X}^{-\delta}$, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$,

N-электрофилы: соли диазония $\text{Ar}-\text{N}^+\equiv\text{NX}^-$,

O-электрофилы: $\text{R}-\text{O}^{+\delta}-\text{X}^{-\delta}$, $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$.

Некоторые реагенты могут проявлять как электрофильные, так и нуклеофильные свойства. Например, галогены в реакциях присоединения по кратной углерод-углеродной связи за счет наличия свободных d-

орбиталей выступают как электрофильные реагенты. Однако в реакции: $\text{Cl}_2 + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Cl}^+ \text{AlCl}_4^-$ молекула хлора выступает как нуклеофильный реагент вследствие наличия у каждого атома хлора неподеленных электронных пар.

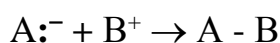
3. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Классификация реакций проводится по характеру химических превращений, а также по способу разрыва и образования связей.

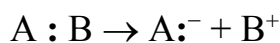
По характеру химических превращений различают реакции присоединения, циклоприсоединения, полимеризации, отщепления (элиминирования), замещения, изомеризации и перегруппировок, окисления, восстановления, конденсации.

По способу разрыва и образования химической связи реакции подразделяются на ионные (гетеролитические) и радикальные (гомолитические).

При гетеролитическом образовании связи один из атомов, между которыми она образуется, предоставляет пару электронов, а второй - свободную орбиталь:



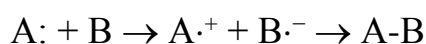
Соответственно гетеролитический разрыв связи происходит следующим образом:



При гетеролитическом образовании связи атом, имеющий пару электронов, называют нуклеофильным и реакции с участием таких реагентов рассматриваются как реакции нуклеофильного замещения, присоединения, отщепления. Частица, предоставляющая свободную орбиталь для образования связи, называется электрофильной, и реакции с участием таких реагентов рассматриваются как электрофильные.

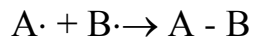
Известны процессы, в которых происходит одновременный разрыв и образование нескольких связей за счет согласованного перемещения электронов в циклическом комплексе. Такие процессы называют согласованными или многоцентровыми процессами. Примером таких процессов служат реакции Дильса-Альдера, рассмотренные в разделе 4.

В настоящее время показано, что передача пары электронов для образования связи может проходить в две стадии. Первоначально один из атомов передает один электрон и образуются ион-радикалы. Затем происходит образование связи за счет спаривания электронов:

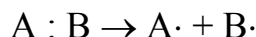


Такие процессы называют реакциями одноэлектронного переноса. По сути, это окислительно - восстановительные реакции.

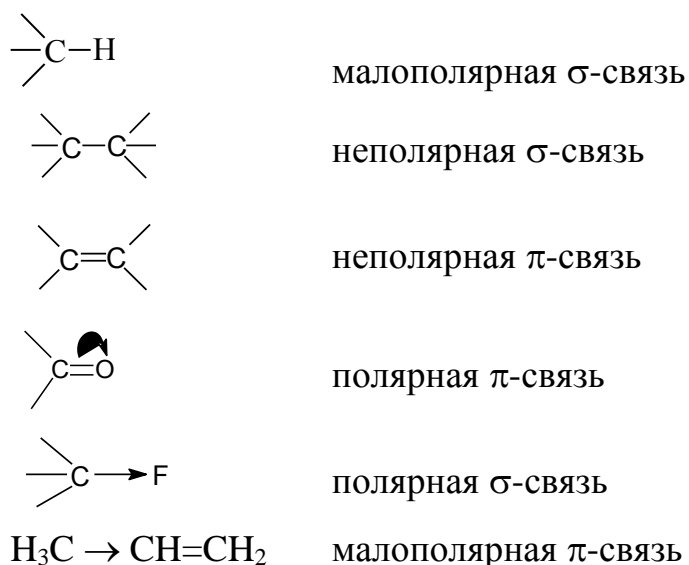
При гомолитическом образовании связи каждый из атомов предоставляет один электрон:



Гомолитический разрыв связи происходит следующим образом:



В органических соединениях между атомами реализуются, как правило, σ - и π -связи. В зависимости от того, с каким атомом связан углерод непосредственно, а также от влияния близлежащих атомов, указанные связи могут быть полярными, неполярными и малополярными. Например:



Органические соединения, в молекуле которых все связи являются σ -связями, вступают в реакции замещения. Характер разрыва σ -связи (гомолитический или гетеролитический) зависит от ее полярности. Если σ -связи неполярны или малополярны, то происходит гомолитический разрыв связей и соединение вступает в реакции радикального замещения. В случае, когда σ -связь полярна, ее разрыв происходит гетеролитически, а замещение идет по ионному механизму. Реакции, сопровождающиеся гетеролитическим разрывом и образованием ковалентных связей, по типу реагента можно подразделить на нуклеофильные и электрофильные.

Ненасыщенные органические соединения, т.е. содержащие π -связи, вступают в реакции присоединения по месту разрыва π -связей. В данном

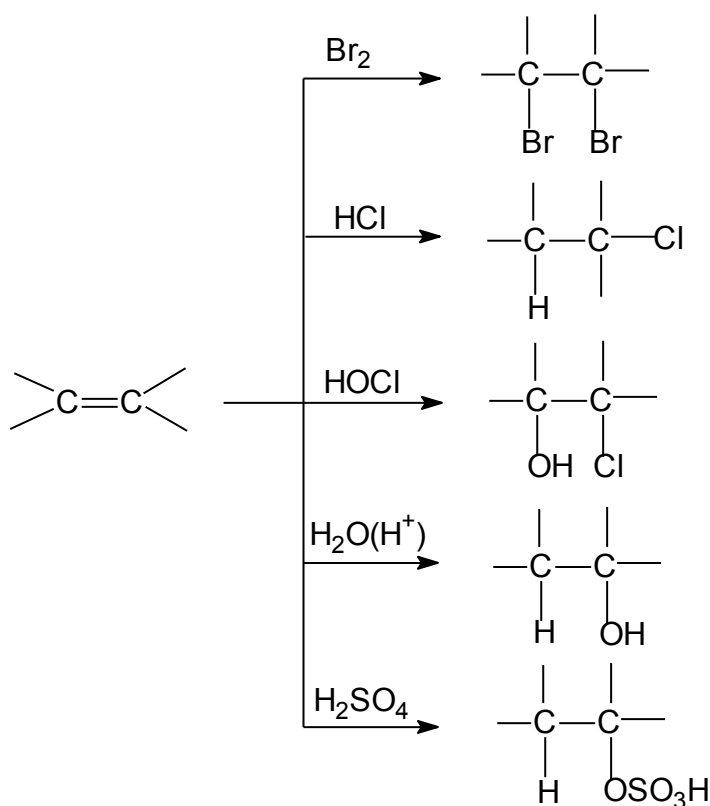
случае характер присоединения (радикальный или ионный) определяется полярностью π -связи и природой атакующего агента.

Рассмотрим примеры различных типов реакций и их механизмы.

4. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

4.1. Электрофильное присоединение к алкенам

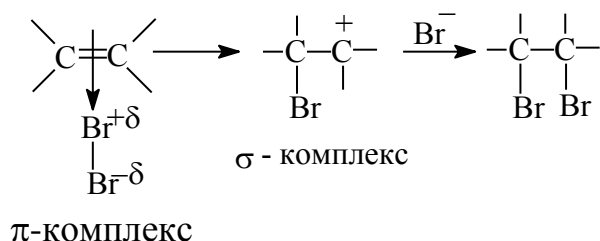
Такие реагенты, как галогены (Cl_2 , Br_2 , I_2), галогенводороды (HCl , HBr), хлорноватистая и бромноватистая кислоты, вода, серная кислота присоединяются к двойным связям алкенов, образуя насыщенные соединения:



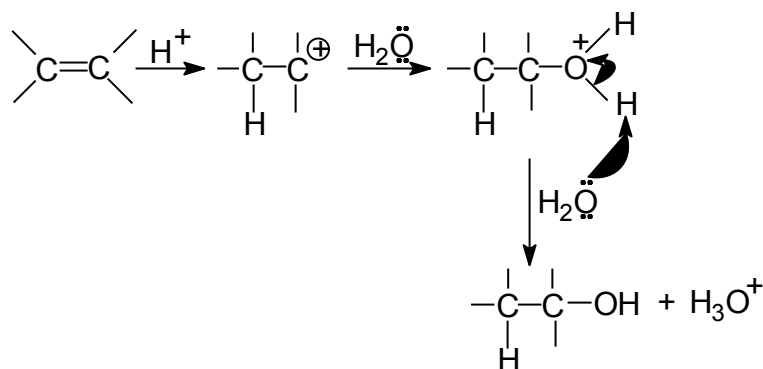
Приведенные реакции протекают по механизму электрофильного присоединения. Они начинаются с атаки катионом или положительно заряженным концом реагента поляризованной связи π -электронов двойной связи, после этого следует атака нуклеофилом образовавшегося карбокатиона. Рассмотрим механизмы реакций присоединения брома, воды, хлористого водорода к алкенам.

Под действием углерод-углеродной π -связи молекула брома поляризуется. Атом брома, получивший при этом частично положительный заряд, реагирует с π -системой, образуя неустойчивый π -комплекс.

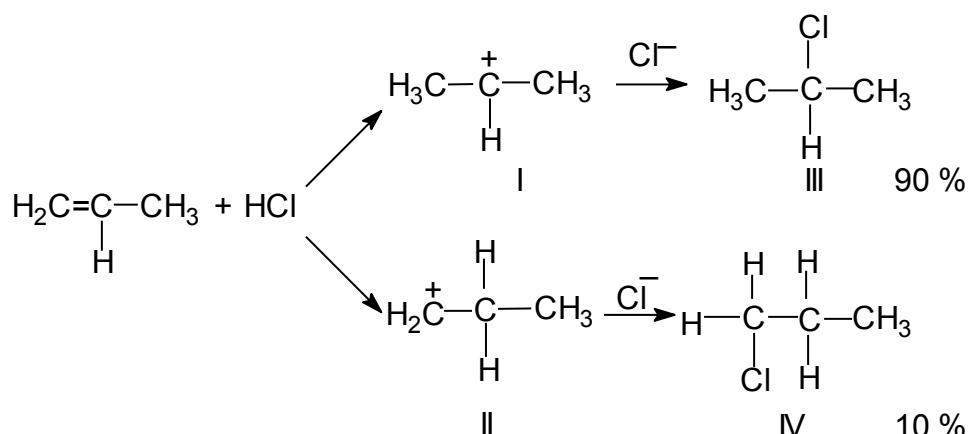
Далее π -комплекс разрушается и образуется σ -комплекс. Затем нуклеофил (Br^-) атакует образовавшийся карбокатион. Продуктом подобных реакций являются вицинальные дигалогениды:



Реакция гидратации алкена начинается с его протонирования. Образующийся при этом катион реагирует с молекулой воды и дает О-протонированный спирт. На последней стадии вторая молекула воды отрывает протон и образуется спирт:



Изучая ориентацию присоединения Н-электрофилов к несимметрично построенным алкенам, В.Марковников в 1869 г. установил следующую закономерность: присоединение НХ к несимметричной двойной связи происходит таким образом, что водород от НХ направляется к тому атому углерода, который несет наибольшее число атомов водорода (к наиболее гидрогенизированному углеродному атому). Например, взаимодействие пропилена с хлористым водородом протекает по схеме:



На первой стадии реакции, наряду с карбокатионом (I) образуется небольшое количество карбокатиона (II). У иона (I) заряд находится у среднего атома углерода, связанного с двумя метильными радикалами. У иона (II) заряд сосредоточен у крайнего углеродного атома, связанного с одним радикалом - этилом.

Учитывая +I-эффекты алкильных радикалов, можно утверждать, что карбокатион (I) более устойчив, чем карбокатион (II), т.к. у иона (I) положительный заряд нейтрализуется двумя метильными группами, а у катиона (II) за счет +I-эффекта только одной алкильной (т.е. этильной) группы. Следовательно, образование катиона (I) будет идти много быстрее образования катиона (II). В результате после присоединения аниона хлора галогенпроизводное с галогеном у среднего атома углерода (III) образуется в количестве 90 % от общего выхода, а галогенпроизводное (IV) в количестве лишь 10 %.

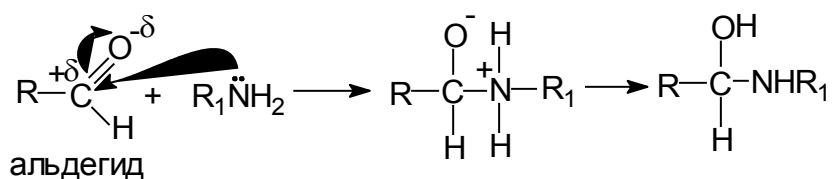
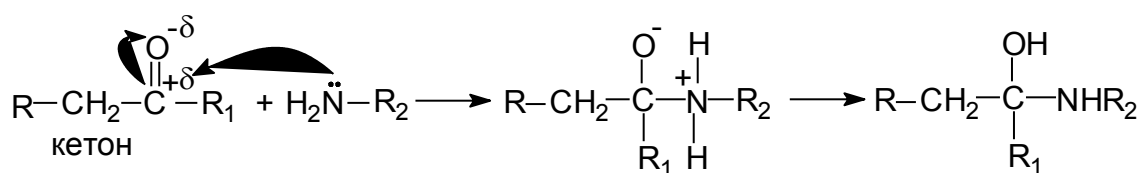
4.2. Нуклеофильное присоединение по карбонильной группе

В карбонильной группе $>\text{C}=\text{O}$ атомы углерода и кислорода двое-связаны, т.е. связаны σ - и π -связями. Одна из связей (π) более поляризуема, чем другая (σ), что схематически выражают следующим образом. Смещение электронной плотности связано с различной электроотрицательностью атомов, образующих карбонильную группу, а именно, более высокой электроотрицательностью атома кислорода. С наличием на углеродном атоме частичного положительного заряда связана большая часть химических свойств альдегидов и кетонов. Это сказывается, во-первых, в способности карбонильных соединений вступать в реакции нуклеофильного присоединения, во-вторых, в способности водородных атомов соседнего с карбонильной группой звена к протонизации, т.е. удалению из молекулы в виде протона под действием основных агентов. Чем больше положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы, тем больше

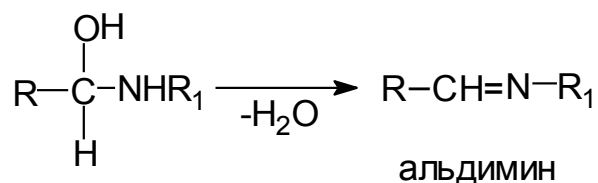
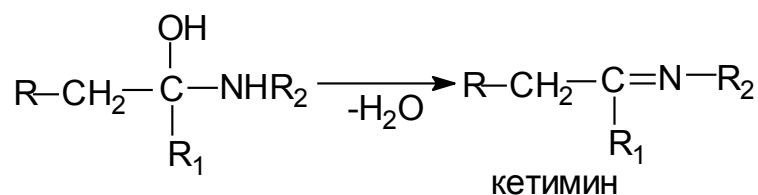
скорость взаимодействия карбонильного соединения с нуклеофильными реагентами. Введение электроноакцепторных заместителей в молекулу карбонильного соединения увеличивает этот заряд, и, следовательно, приводит к росту скорости реакции.

4.2.1. Взаимодействие карбонильных соединений с азотсодержащими нуклеофильными реагентами

Это реакции аммиака, первичных и вторичных аминов, гидроксиламина, гидразина и его производных с альдегидами и кетонами. Механизм реакции рассмотрим на примере взаимодействия оксосоединений с первичными аминами:

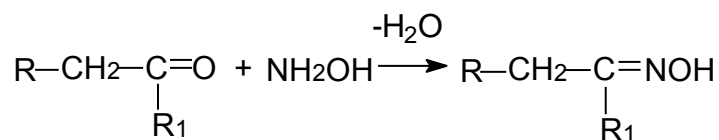


Реакции почти всегда заканчиваются отщеплением молекулы воды от продуктов присоединения и образованием иминов (оснований Шиффа):

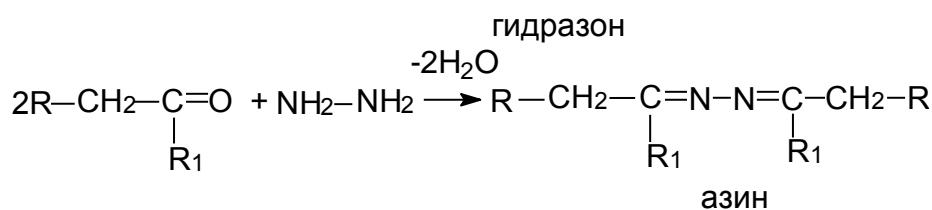
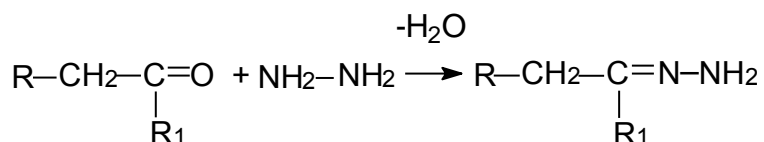


По аналогичному механизму идет образование оксимов, гидразонов, азинов, фенилгидразонов и др.

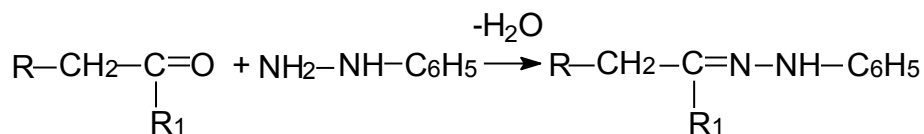
Оксимы образуются в результате взаимодействия карбонильных соединений с гидроксиламином:



Продуктом взаимодействия карбонильных соединений с гидразином являются гидразоны или азины:



При взаимодействии с фенилгидразином карбонильные соединения образуют фенилгидразоны:

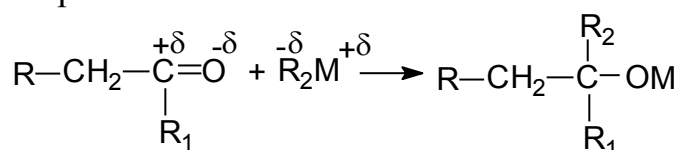


4.2.2. Присоединение С-нуклеофилов к карбонильным соединениям

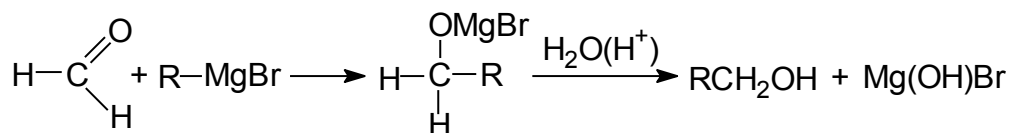
По механизму нуклеофильного присоединения по карбонильной группе идут реакции с металлоорганическими соединениями со связью углерод-металл различной полярности: $\text{R}_2^{-\delta}\text{M}^{+\delta} \rightleftharpoons \text{R}_2:^- + \text{M}^+$, а также многие реакции конденсации карбонильных соединений в щелочной среде.

4.2.2.1. Взаимодействие оксосоединений с металлоорганическими соединениями

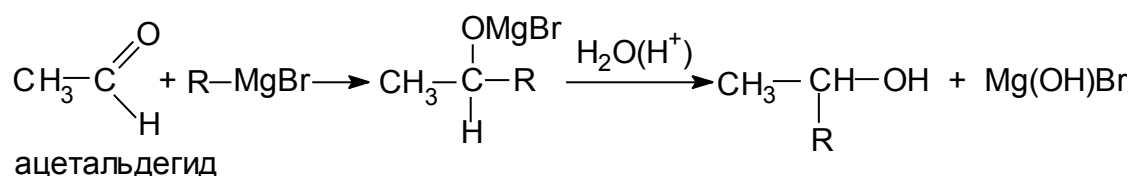
Присоединение металлоорганических соединений к альдегидам и кетонам протекает по схеме:



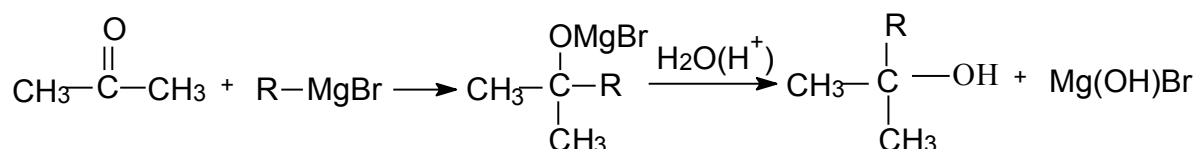
Эти реакции широко используются для получения спиртов. При присоединении к формальдегиду реактива Гриньяра (R-MgX) образуются первичные спирты, к другим альдегидам - вторичные, а к кетонам - третичные спирты:



формальдегид



ацетальдегид



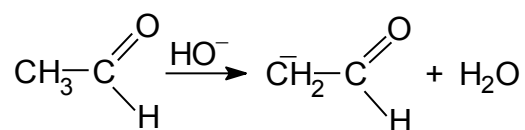
ацетон

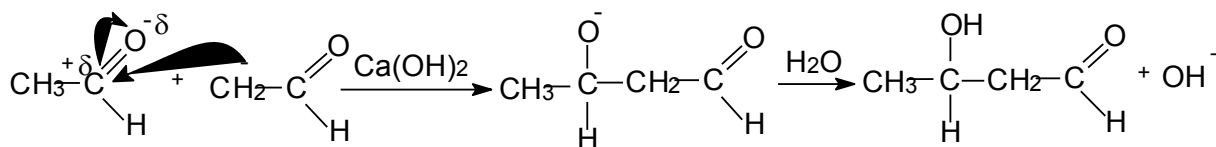
4.2.2.2. Реакции конденсации

На первой стадии этих реакций происходит отрыв протона С-Н-кислоты с образованием карбаниона, выступающего далее в роли нуклеофильного реагента. На второй стадии происходит присоединение нуклеофила к карбонильной группе.

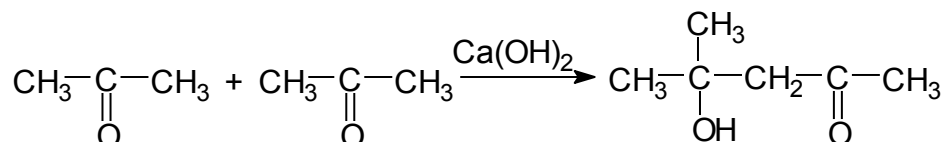
а) альдольно-кетоновая конденсация

При конденсации оксосоединений в реакцию вовлекаются одновременно α -метиленовая компонента одной молекулы и оксогруппа второй молекулы. Альдегиды вступают в эти реакции значительно легче, чем кетоны - под влиянием слабой щелочи или разбавленной кислоты. Из двух молекул ацетальдегида получается 3-гидроксибутаналь по схеме:

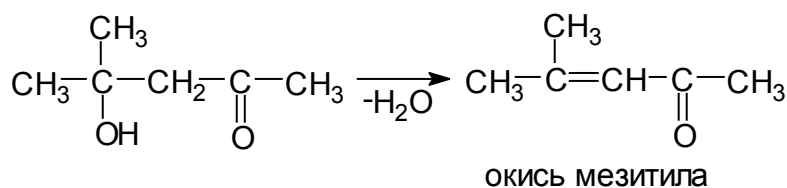
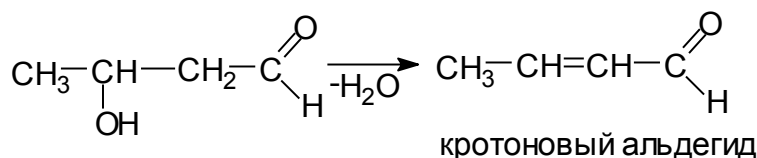




Из ацетона при альдольной конденсации получается диацетоновый спирт:



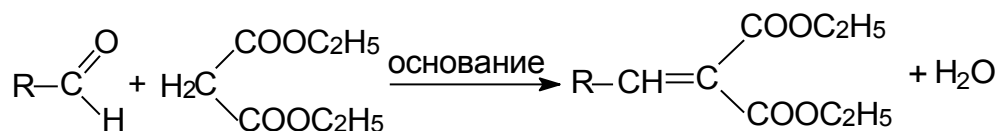
В более жестких условиях от продуктов этих реакций отщепляется молекула воды (кетоновая конденсация) и образуются непредельные оксосоединения:

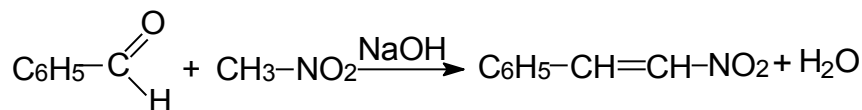
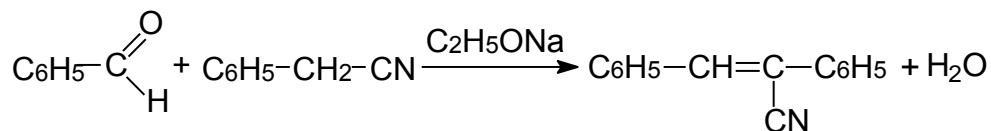


Конденсации типа альдольной или кетоновой могут происходить не только между одинаковыми, но и разными молекулами оксосоединений. Формальдегид, не имеющий α -звена, не вступает в реакции этого типа. С другими же соединениями формальдегид конденсируется, предоставляя всегда оксогруппу. Оксогруппа альдегида активнее, чем у кетона, поэтому при конденсации альдегидов с кетонами карбонильная группа альдегида всегда присоединяет элементы α -звена кетона.

б) реакция Кневенагеля

Алифатические и ароматические альдегиды в присутствии оснований конденсируются с малоновой кислотой, ее эфирами и другими соединениями, содержащими метиленовую группу, активированную карбонильной, нитрильной или нитрогруппой:

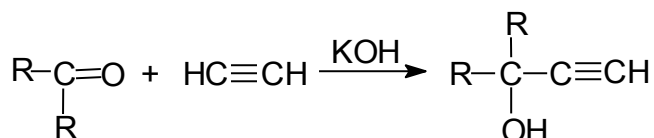




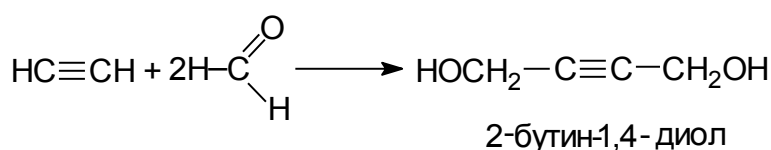
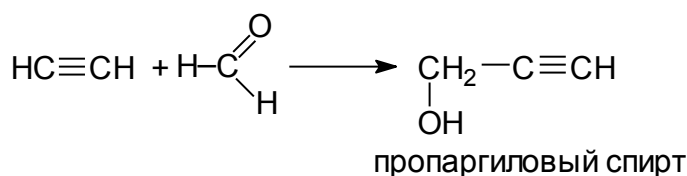
В качестве катализатора Кневенагель использовал аммиак, первичные и вторичные амины.

в) конденсация с алкинами

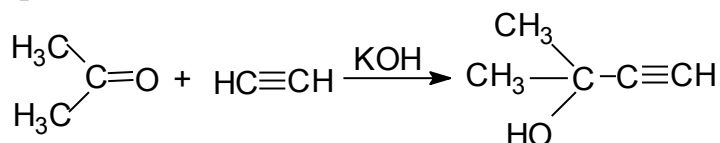
В реакцию с оксосоединениями могут вступать и другие соединения, имеющие подвижный атом водорода, например, ацетиленовые углеводороды. Реакция кетонов с алкинами идет в присутствии порошкообразного едкого кали:



Таким способом можно получить третичные спирты с этинильным радикалом. Промышленную реализацию нашла реакция ацетилена с формальдегидом, которая приводит, в зависимости от соотношения компонентов, к пропаргилловому спирту или 2-бутин-1,4-диолу:

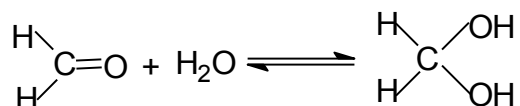


Конденсацией ацетона с ацетиленом получают диметилэтинилкарбинол. Эта реакция является первой стадией в синтезе изопрена по способу Фаворского:

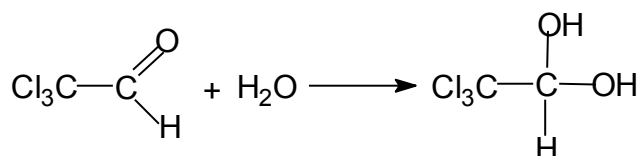


4.2.3. Присоединение O-нуклеофилов

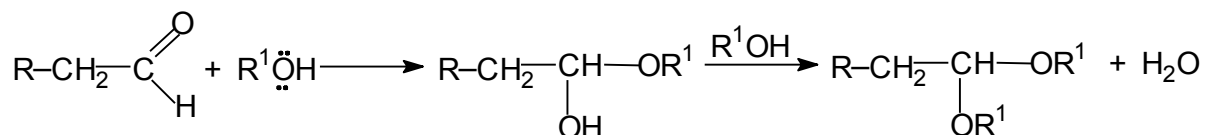
Это реакции присоединения воды, спиртов и др. Вода и алканола являются слабыми нуклеофилами и поэтому реакция идет только с очень активными или активированными вследствие кислотного катализа карбонильными соединениями. Например, формальдегид в водных растворах находится в гидратированной форме:



При присоединении к хлоралю воды образуется хлоральгидрат, используемый в медицине как снотворное:



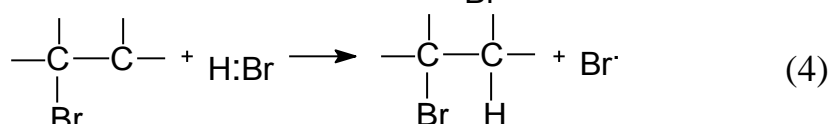
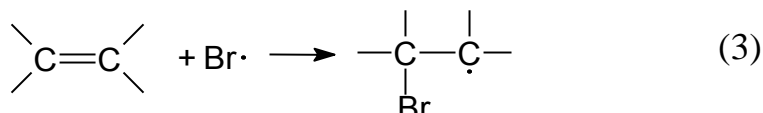
В реакции альдегидов с алканолами получаются полуацетали, которые в избытке алканола превращаются в ацетали:



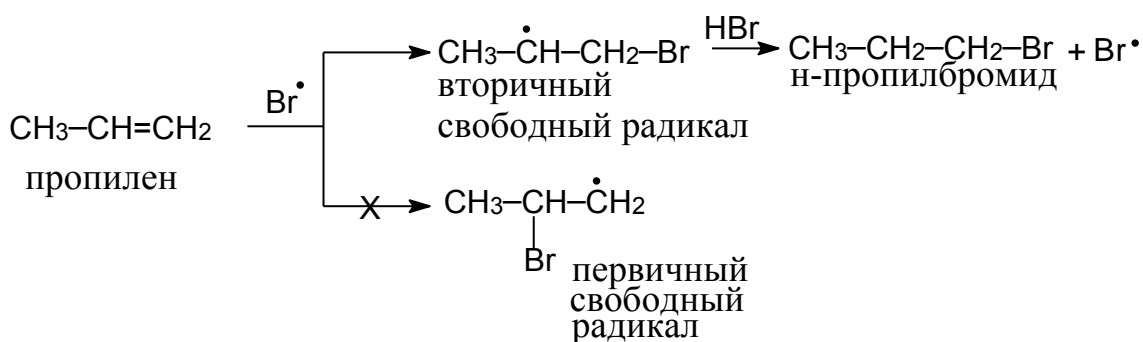
4.3. Реакции свободнорадикального присоединения

В разделе 4.1. были рассмотрены примеры реакций присоединения к несимметрично построенным олефинам. Закономерности присоединения определяются правилом Марковникова: при присоединении галогенводородов протон присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода. Однако в присутствии перекисных соединений присоединение HBr происходит против правила Марковникова. Это изменение направления присоединения в присутствии пероксидов называется перекисным эффектом Хараши. В этих условиях присоединение идет не по ионному механизму, который обсуждался в разделе 4.1, а по свободнорадикальному. На начальной стадии (инициирование) происходит разложение пероксида (1). Образовавшиеся свободные радикалы отщепляют водород от HBr, образуя радикал брома (2), который присоединяется к олефину (в ре-

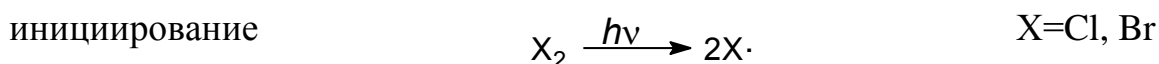
акции, протекающей по ионному механизму, сначала к олефину присоединяется протон) и превращает его в свободный радикал (3). Последний отщепляет водород от бромистого водорода и вновь генерируется радикал брома (4). Схема реакции:



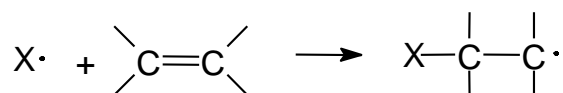
Направление присоединения радикала брома на стадии (3) определяется легкостью образования и устойчивостью свободных радикалов, которые уменьшаются в следующем порядке: третичный > вторичный > первичный, т.е. увеличение числа алкильных заместителей при радикальном центре приводит к увеличению его стабильности. Например, при свободнорадикальном присоединении бромистого водорода к пропилену образуется н-пропилбромид, поскольку вторичный свободный радикал образуется быстрее и он более устойчив, чем первичный:



По свободнорадикальному механизму может идти реакция присоединения галогенов (Cl_2 , Br_2) к олефинам. Эти реакции протекают быстрее, чем соответствующее ионное присоединение, но требуют присутствия инициатора. Реакция может инициироваться светом. Схема реакции:



рост цепи

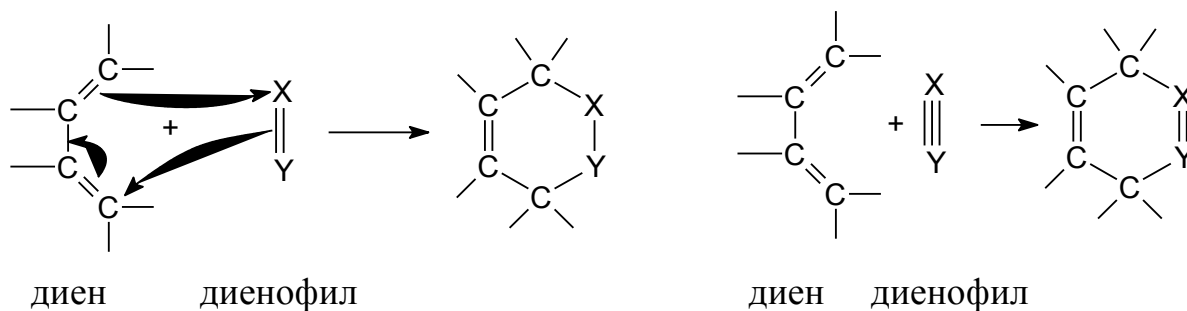




В разделе 6 приведены примеры реакций свободнорадикального полиприсоединения (полимеризации).

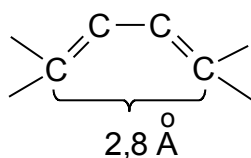
5. РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

В разделах 4, 5, 6 рассмотрены примеры гетеролитических и гомолитических реакций. Однако существуют процессы, в которых происходит одновременное изменение состояния нескольких связей. К таким процессам относятся реакции циклоприсоединения. Наиболее изученными и распространенными среди реакций циклоприсоединения являются реакции Дильса-Альдера (диеновый синтез). Общая схема реакций такого типа:

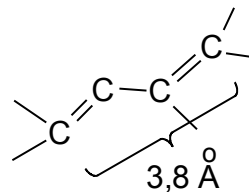


Подобным образом реагируют многие сопряженные диены (диеновый компонент) с ненасыщенными соединениями (диенофилами), образуя шестичленные циклические соединения, содержащие двойную связь.

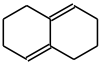

Необходимым условием протекания реакции является то, что диен должен быть в цисоидной конформации. Только в этом случае диенофил взаимодействует с обоими концами диена (в 1,4-положения) одновременно. В случае трансоидной конформации диена диенофил не может одновременно столкнуться с обоими концами диена:



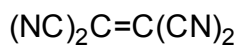
цисоидная
конформация
диена



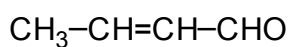
трансоидная
конформация
диена

Это объясняет, почему диены типа  или  не применяются в качестве диеновых компонентов в реакции Дильса-Альдера. С наиболее реакционноспособными диенофилами в реакцию Дильса-Альдера вступают и некоторые гетероциклические соединения, например, фуран, образуя бициклические соединения.

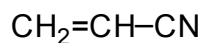
Наиболее реакционноспособными диенофилами являются алкены и алкины, у которых кратная связь сопряжена с электроноакцепторными группами. К числу наиболее известных диенофилов относятся следующие:



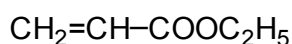
тетрацианэтилен



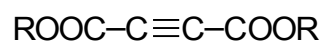
кротоновый альдегид



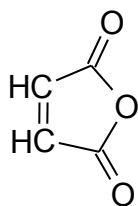
акрилонитрил



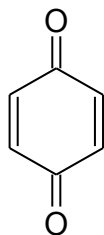
этилакрилат



эфир ацетилендикарбоновой кислоты

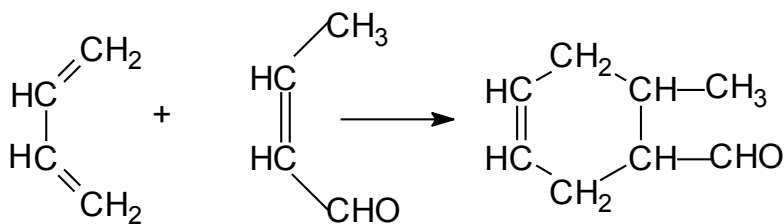


малеиновый ангидрид



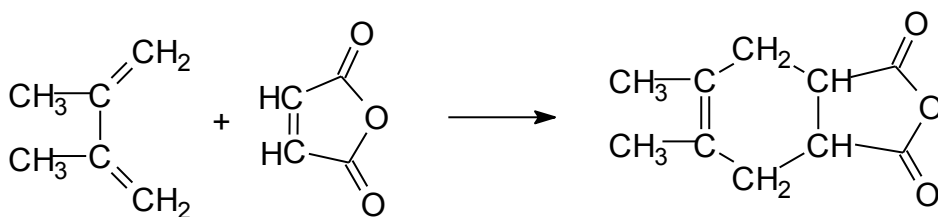
p-бензохинон

Примеры реакций диенового синтеза:

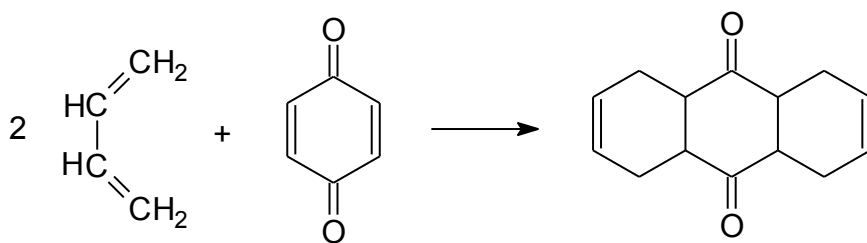
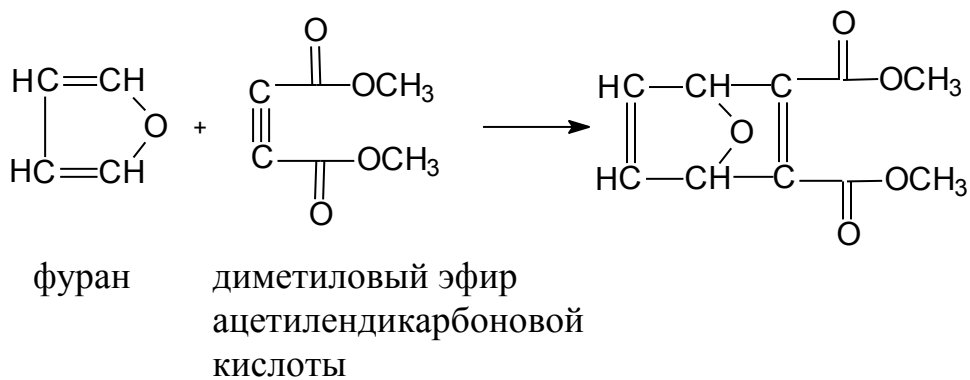


1,3-бутадиен

кротоновый альдегид



2,3-диметил-1,3-бутадиен



Для обозначения реакций циклоприсоединения используют уравнение, в котором в левой части записывают число реагирующих атомов в каждой молекуле, а в правой - размер образовавшегося цикла. Например, реакция Дильса-Альдера - это реакция типа $4 + 2 = 6$.

6. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

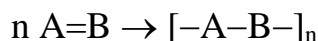
Полимеризация - это процесс, когда образуется макромолекула путем последовательного присоединения молекул мономера к растущему активному центру. В зависимости от природы активного центра различают радикальную и ионную полимеризацию.

При радикальной полимеризации активный центр является свободным радикалом, образование которого может осуществляться непосредственным энергетическим воздействием на мономер (например, в результате нагревания, освещения) или с использованием специальных соединений, способных при нагревании к разложению на радикалы (например, пероксидов, гидропероксидов).

При ионной полимеризации активные центры являются ионами. Ионная полимеризация подразделяется на анионную, если концевой атом растущей цепи несет отрицательный заряд, и катионную, если этот атом заряжен положительно. Анионная полимеризация происходит под действием реагентов основного характера - это щелочные металлы, производные металлов I и II групп Периодической системы. Катионная полимери-

зация протекает под влиянием кислых реагентов - H_2SO_4 , H_3PO_4 , BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 и др.

В реакцию полимеризации вступают органические соединения с кратной связью, т.е. олефины, диеновые и ацетиленовые углеводороды, альдегиды, нитрилы и др. Полимеризацию этих соединений (мономеров) можно описать следующей общей схемой:



В ходе полимеризации происходит разрыв кратных связей и присоединение молекул мономера друг к другу в определенной последовательности. Основная цепь полимера состоит только из тех атомов, которые были связаны кратной связью.

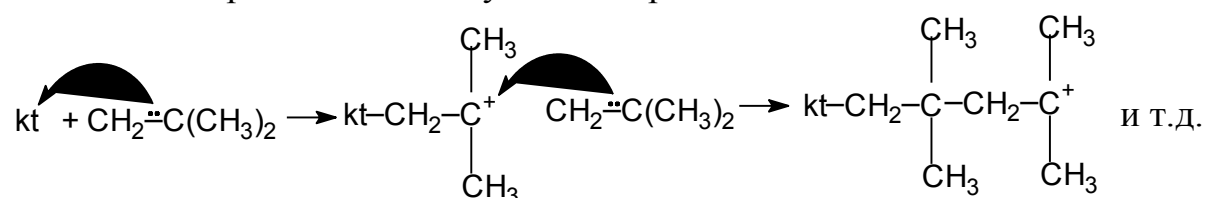
Под действием катализаторов катионного типа полимеризуются, например, этилен, изобутилен, алифатические альдегиды.

При применении инициаторов анионной полимеризации полимеризуются акрилонитрил, метилметакрилат, изопрен, 1,3-бутадиен.

Радикальная полимеризация используется для промышленного синтеза полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола, политетрафторэтилена и др. полимеров.

а) катионная полимеризация

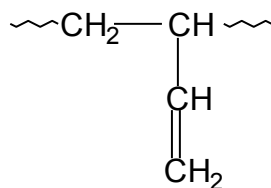
Особенно важное значение получила катионная полимеризация низших олефинов, например, изобутилена, под действием кислот Льюиса. Эти катализаторы (kt) вытягивают пару электронов π -связи. Молекула олефина приобретает при этом положительный заряд на втором олефиновом атоме углерода, который вытягивает пару электронов следующей молекулы олефина, продолжая цепь полимеризации. Цепь растет, пока случайная встреча с анионом не оборвет ее. Схему полимеризации изобутилена можно представить следующим образом:



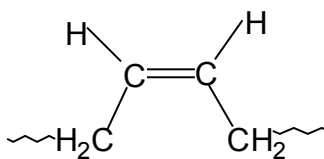
Полиизобутилен применяют для электроизоляции, в качестве уплотнительного материала, для приготовления клеев, в производстве водостойких тканей.

б) анионная полимеризация

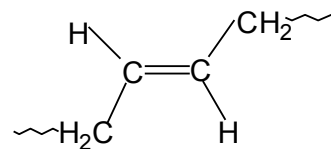
1,3-Бутадиен в зависимости от природы катализатора и условий полимеризации может полимеризоваться с образованием полимеров 1,2; 1,4-цис и 1,4-транс структур:



1,2

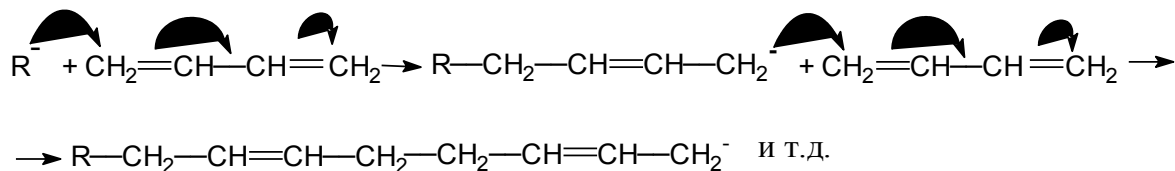


1,4-цис

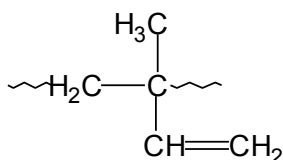


1,4-транс

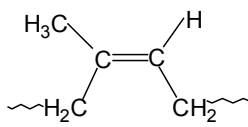
Металлоорганические инициаторы типа R-Li вызывают анионную 1,4-полимеризацию, начинающуюся с нуклеофильной атаки алкиланиона R⁻ на диен. Суммарное уравнение анионной 1,4-полимеризации 1,3-бутадиена можно представить как:



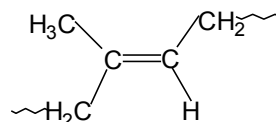
Изопрен (2-метил-1,3-бутадиен) может полимеризоваться в положения 1,2; 1,4-цис; 1,4-транс и 3,4-:



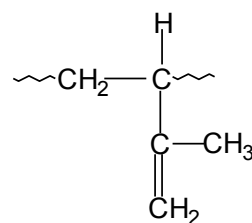
1,2



1,4-цис



1,4-транс

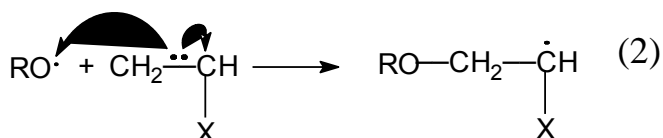


3,4

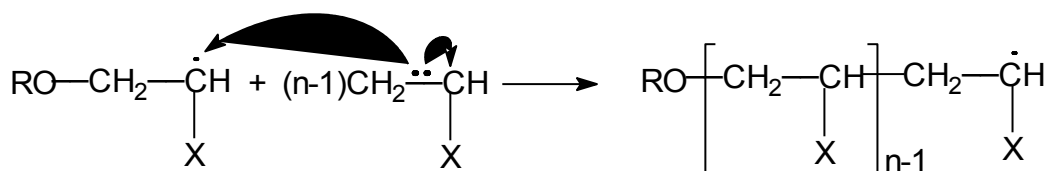
Под действием литийорганических соединений, т.е. по анионному механизму, получают 1,4-цис-полиизопрен, который по структуре тождественен с натуральным каучуком. Этот полимер применяют для изготовления практически всех резиновых изделий. 1,4-Транс-полиизопрен, который по структуре аналогичен природному полимеру – гуттаперче, получают, полимеризуя изопрен в присутствии комплексного катализатора TiCl₃-Al(C₂H₅)₃ по ионно-координационному механизму. Полимер применяют как изолирующий материал в электро- и радиопромышленности, для изготовления подводных кабелей. Используют его и для изготовления наружного слоя мячей для гольфа.

в) радикальная полимеризация

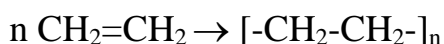
При полимеризации по радикальному механизму стадия иницирования включает два элементарных акта - образование радикалов (1) и взаимодействие радикала с первой молекулой мономера с образованием нового радикала (2):



Многokrратно повторяющиеся акты роста цепи можно описать уравнением:

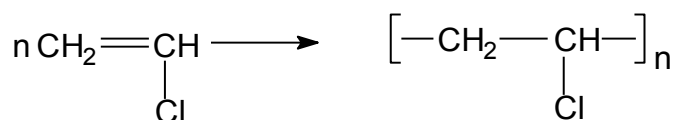


По такому механизму получают в промышленности полиэтилен высокого давления, полимеризуя этилен под действием кислорода или пероксидов (например, бензоила $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}\text{C}_6\text{H}_5$):



Полиэтилен занимает первое место в мировом производстве полимеризационных пластиков. Из него получают пористый звуко- и теплоизолирующий материал, предметы домашнего обихода (ведра, корзины, ящики, ванны, бутылки и др.), широко применяют полиэтилен для производства пленок технического и бытового назначения.

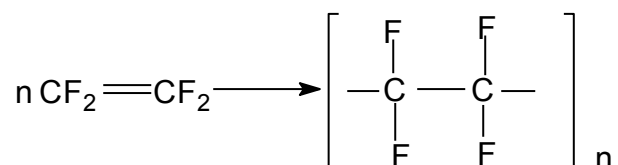
Полимеризацией винилхлорида по радикальному механизму получают поливинилхлорид (ПВХ):



Благодаря высокому содержанию в нем хлора, это негорючий полимер. ПВХ нашел очень широкое применение. Его используют в производстве электроизоляционных материалов, в строительстве для изготовления деталей дверей, окон, покрытий для полов, сантехнического оборудова-

ния, искусственной кожи, грампластинок, игрушек, упаковочных материалов, товаров домашнего обихода и т.д.

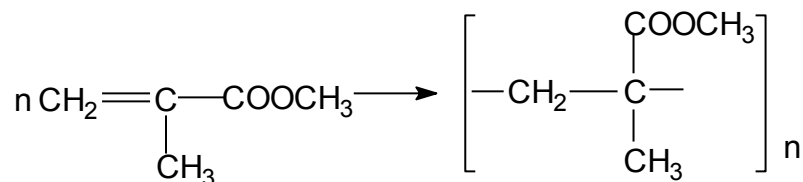
Продуктом радикальной полимеризации тетрафторэтилена является политетрафторэтилен (тефлон):



Этот полимер применяют в качестве изоляционного материала в радио- и электротехнике, а также в медицине для изготовления протезов различных органов человека, например, кровеносных сосудов, сердечного клапана и др. Широкое применение находит политетрафторэтилен и как антиадгезионный материал в пищевой промышленности.

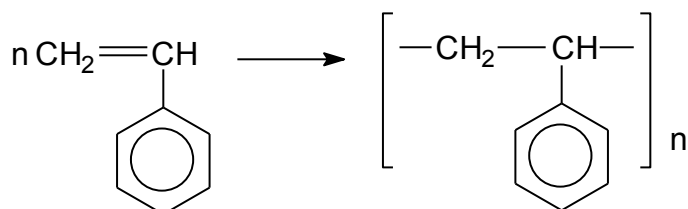
Полиакрилонитрил, получаемый также по радикальному механизму по схеме: $n \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} \rightarrow \left[\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$, применяют, в основном, для получения полиакрилонитрильных волокон.

Полиметилметакрилат, получаемый радикальной полимеризацией метилметакрилата, называют органическим стеклом:



Этот полимер обладает высокой проницаемостью для лучей видимого и УФ-спектра, хорошими физико-механическими свойствами.

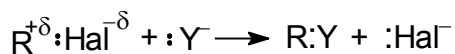
Очень активен в реакциях свободнорадикального полиприсоединения стирол. При этом образуется полистирол - пластик, используемый в качестве электроизоляционного материала:



7. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

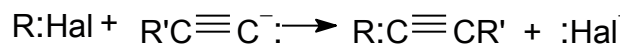
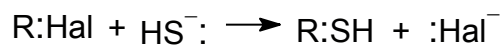
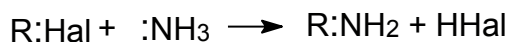
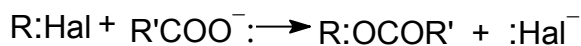
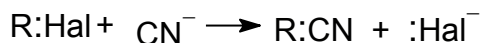
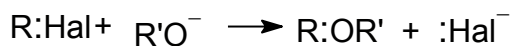
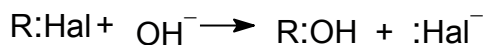
7.1. Реакции нуклеофильного замещения

В общем виде реакцию нуклеофильного замещения можно представить следующей схемой:



В качестве нуклеофильного реагента (Y) может выступать как анион, так и нейтральная молекула, обладающая неподеленной парой электронов, например: H₂O, ROH, H₂S, RSH, NH₃, OH⁻, OR⁻, SH⁻, Hal⁻, CN⁻, NO₂⁻, RCOO⁻ и т.д.

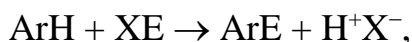
Реакции нуклеофильного замещения - это наиболее важные и типичные реакции алкилгалогенидов, в них происходит обмен атома галогена на различные нуклеофилы:



Замещение галогена может осуществляться по двум различным механизмам, а именно, как нуклеофильное бимолекулярное замещение (S_N2) и нуклеофильное мономолекулярное замещение (S_N1). Термины "бимолекулярное" и "мономолекулярное" обозначают, что в стадиях, определяющих скорость реакций, принимают участие соответственно две и одна молекулы. Символом S (Substitution) обозначают замещение, а N (nucleophilic) - нуклеофильное. S_N2-Реакция имеет второй порядок, а S_N1 является реакцией первого порядка. В реакциях второго порядка скорость зависит от концентрации двух веществ, а в реакциях первого порядка - от концентрации только одного вещества.

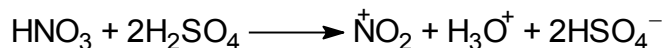
7.2. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду

При взаимодействии ароматических соединений с электрофильными реагентами происходит, как правило, отщепление протона ароматического кольца и образование продуктов замещения. Так протекают реакции нитрования, галогенирования, алкилирования, ацилирования, сульфирования, азосочетания и другие. Все перечисленные реакции идут по общей схеме:

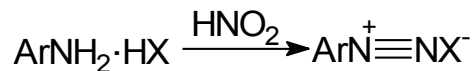


где $XE = Cl_2, Br_2, HNO_3, H_2SO_4, RHal, R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}{\underset{\underset{Hal}{|}}{}} , ArN_2^+X^-$ и др.

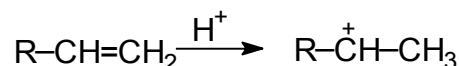
В этих реакциях в качестве электрофильного реагента выступает либо катион, либо сильнополяризованный комплекс, несущий положительный заряд. Например, в реакции нитрования в качестве электрофильного реагента выступает катион нитрония ($^+NO_2$), образующийся при растворении азотной кислоты в концентрированной серной кислоте по уравнению:



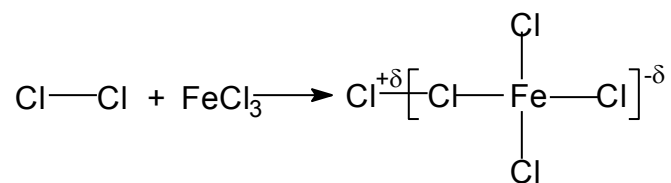
В реакциях азосочетания роль электрофильного реагента играют соли диазония, которые являются продуктами взаимодействия солей первичных ароматических аминов с азотистой кислотой:



При алкилировании ароматических соединений олефинами в присутствии минеральных кислот электрофильным реагентом служит карбокатион, который образуется по реакции:

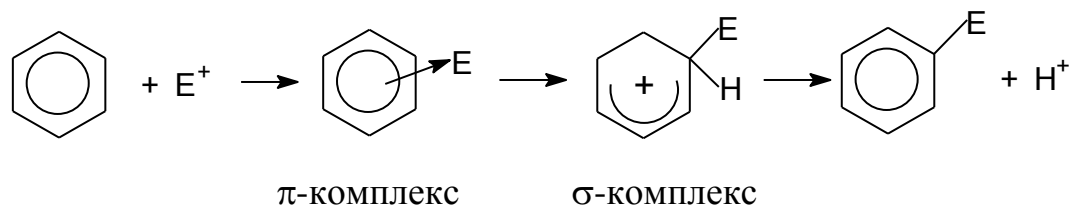


Реакции галогенирования ароматических соединений проводят галогенами в присутствии галогенидов металлов (Al, Fe, Sn и др.). Каталитическое действие галогенидов металлов сводится к поляризации молекулы галогена в результате связывания одного из атомов галогена в прочный анион, причем второй атом галогена получает частично положительный заряд и действует как электрофильный реагент:



Все реакции электрофильного замещения протекают по одному и тому же механизму. Эти реакции начинаются с атаки электрофильной частицы (E^+) на ароматическую π -электронную систему и образования π -комплекса. В этом комплексе π -электронная система бензола выступает как донор электронов, а электрофильный реагент - как акцептор электронов. Далее π -комплекс быстро диссоциирует с образованием неароматического σ -комплекса. В σ -комплексе между электрофильной частицей и π -системой имеется σ -связь. σ -Комплекс - это нестабильный катион, в котором четыре π -электрона сосредоточены на пяти углеродных атомах ядра, тогда как шестой углеродный атом переходит в насыщенное состояние. За этим следует потеря протона и сопутствующая ей реароматизация, так как

связывающая водород электронная пара вливается во вновь образующуюся ароматическую шестерку π -электронов. В результате образуется ароматическое соединение, в котором электрофильная частица заменила атом водорода бензольного кольца:

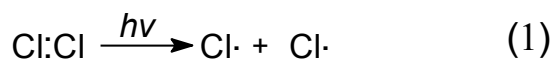


7.3. Реакции свободнорадикального замещения

Известно, что алканы по своему химическому поведению являются сравнительно инертными соединениями. Те немногие реакции, в которые они вступают, идут по радикальному механизму с гомолитическим расщеплением связи $\text{C}-\text{H}$. Эти реакции являются очень важными в практическом отношении. Они позволяют получать галоген-, нитропроизводные, а также алкансульфонокислоты и алкансульфохлориды.

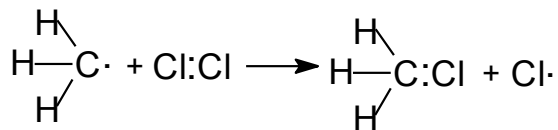
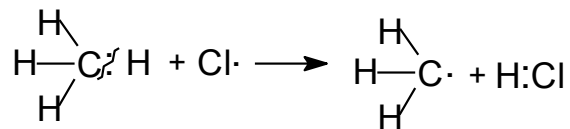
а) хлорирование алканов

Реакция хлорирования инициируется светом, под действием которого молекула хлора распадается на два радикала (1). Эти радикалы, обладая высокой реакционной способностью, могут разорвать гомолитически связь $\text{C}-\text{H}$, которая сама по себе очень устойчива. В этой стадии (2) происходит образование хлористого водорода и алкильного радикала. В свою очередь, алкильный радикал атакует молекулу хлора и образует хлористый алкил и радикал хлора (3):

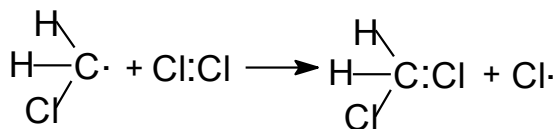
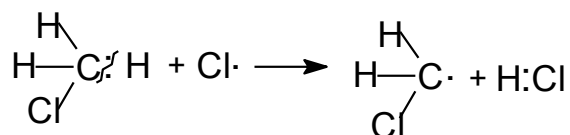


Вновь образовавшийся радикал хлора может атаковать как молекулу алкана, так и молекулу образовавшегося хлористого алкила, замещая в последнем второй атом водорода.

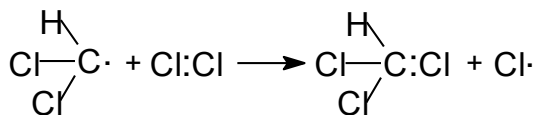
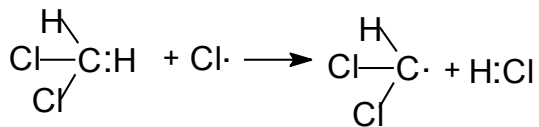
Таким образом, при хлорировании метана, в ходе последовательного замещения атомов водорода, образуются моно-, ди-, три- и тетрахлорметаны:



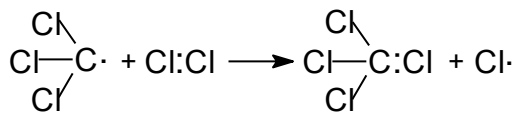
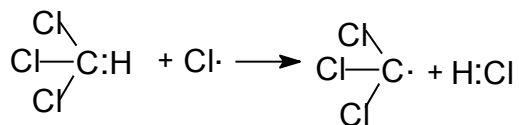
хлористый метил



хлористый метилен



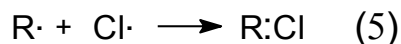
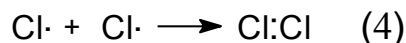
хлороформ



четыреххлористый углерод

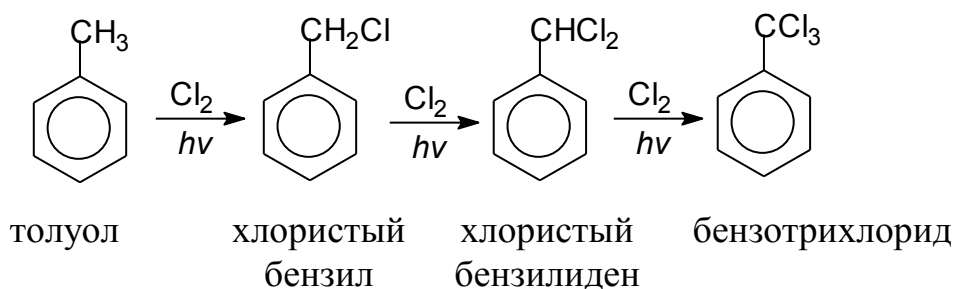
Как видно из приведенных схем, радикалы хлора постоянно регенерируются, т.е. первоначальный радикал хлора дает начало целой цепи последовательных реакций. Такие радикальные процессы называются цепными.

Реакция может прекратиться в тех случаях, когда радикалы хлора рекомбинируют (4) или соединяются с алкильными радикалами (5), или теряют энергию в результате столкновения со стенками реакционного сосуда. Эти реакции называют "обрывом" цепи:



Установлено, что при фотохимическом хлорировании более сложных алканов, легче всего замещаются атомы водорода при третичном атоме углерода, труднее всего при первичном.

По приведенному механизму происходит замещение атомов водорода в алифатических цепочках гомологов бензола. Например, при хлорировании толуола в боковую цепь последовательно образуются хлористый бензил, хлористый бензилиден и бензотрихлорид по уравнению:

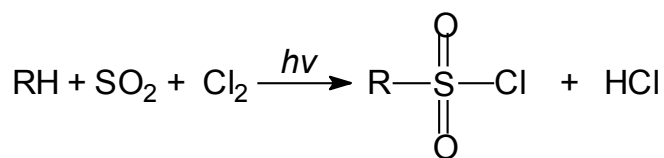


б) нитрование алканов

По свободнорадикальному механизму протекает также реакция нитрования алканов разбавленной азотной кислотой. Эту реакцию называют реакцией Коновалова: $\text{RH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{RNO}_2$ (нитроалкан). Свободные радикалы ($\cdot\text{NO}_2$) образуются при нагревании реакционной смеси до 110-140 °С. Как и в случае галогенирования алканов, их строение играет существенную роль при нитровании. Легче замещается атом водорода у третичного атома углерода и труднее всего - у первичного атома углерода.

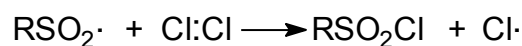
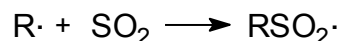
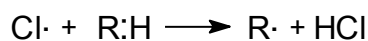
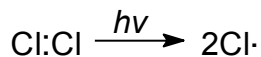
в) превращение алканов в хлорангидриды сульфокислот

При взаимодействии алканов с сернистым ангидридом и хлором при освещении происходит замещение атома водорода на хлорсульфонильную группу ($-\text{SO}_2\text{Cl}$):



алкансульфохлорид

Стадии этой реакции:



Алкансульфохлориды легко гидролизуются до алкансульфокислот (RSO_2OH), натриевые соли которых ($\text{RSO}_3^-\text{Na}^+$ - алкансульфонат натрия) проявляют свойства, подобные мылам, и применяются в качестве детергентов.

8. РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

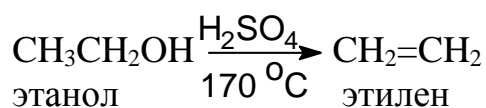
Реакции элиминирования – это реакции отщепления атомов или групп атомов от органической молекулы, сопровождающиеся образованием кратной связи. Реакции этого типа обозначают символом E (elimination – отщепление). В подавляющем большинстве случаев атомы или группы атомов отщепляются от соседних углеродных атомов. Эти реакции рассматриваются как 1,2- или α , β -элиминирование:



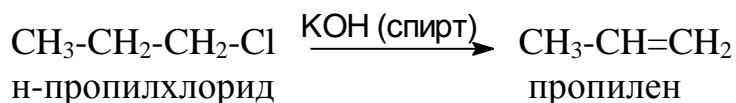
Существует несколько разновидностей реакций элиминирования:

- 1) дегидрирование, заключающееся в отщеплении водорода путем окисления или нагревания (пиролитическое дегидрирование);
- 2) дегидратация – это отщепление воды.

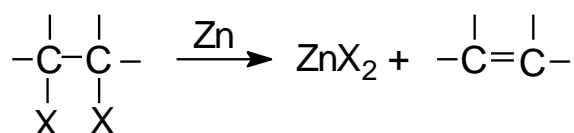
Дегидратацию проводят различными способами. Например, нагревая спирт с серной или фосфорной кислотой при температуре около 200 °С или пропуская пары спирта над оксидом алюминия при 350-400 °С:



3) дегидрогалогенирование – отщепление галогенводородов путем действия гидроксидов металлов на моно- и дигалогеналканы:



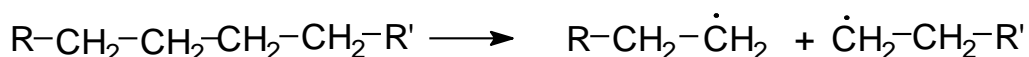
Наиболее важной группой реакций элиминирования являются те, в которых атом водорода отщепляется в виде протона от β-углеродного атома. Однако известны реакции, когда происходит отщепление других атомов или групп от β-углеродного атома. Например, это реакции 1,2-дехлорирования, инициируемые некоторыми металлами (Zn), ионами металлов (Fe⁺²):



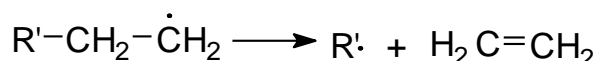
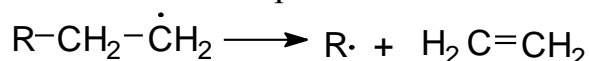
Реакции отщепления обратны реакциям присоединения и тоже могут протекать как радикальные, электрофильные и нуклеофильные реакции, обозначаются соответственно как E_R, E_E, E_N.

Реакции электрофильного отщепления (E_E) происходят под действием электрофильного реагента. В практике для синтеза органических соединений реакции подобного типа имеют ограниченное применение и поэтому в данном методическом пособии не рассматриваются.

Примером реакций радикального отщепления (E_R) может служить крекинг высших алканов, при котором происходит гомолитический разрыв связи C-C и образование радикалов:

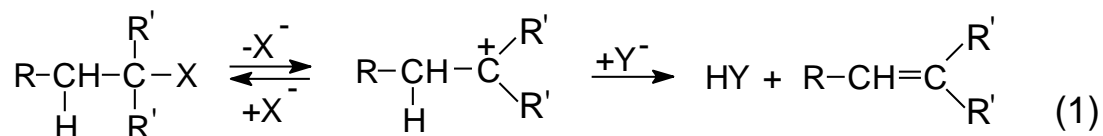


Образующиеся свободные радикалы самопроизвольно распадаются, образуя молекулы алкенов и новые радикалы:



В большинстве реакций элиминирования одной из отщепляющихся частиц является протон, а другой – нуклеофил. Наиболее известными примерами реакций нуклеофильного элиминирования (E_N) служат широко применяемые в синтезе алкенов реакции дегидрогалогенирования, заключающиеся в отщеплении галогенводорода от алкилгалогенидов, особенно

от алкилбромидов в присутствии оснований (1), а также катализируемая кислотой дегидратация спиртов (2):



В реакциях нуклеофильного отщепления нуклеофильный реагент взаимодействует с атомом водорода, находящимся в α -положении к положительно заряженному атому углерода и отщепляет его в виде протона. Реакция может протекать как двухстадийный процесс или одностадийный. В соответствии с этим различают механизмы E_N1 и E_N2 . Эти механизмы отличаются друг от друга последовательностью расщепления связей Н-С и С-Х.

9. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

Окислителями являются соединения, обладающие высоким сродством к электронам, т. е. электрофилы. В органическом синтезе чаще всего в качестве окислителей используют следующие электрофильные реагенты: кислород, пероксид водорода, пероксиды металлов, пероксикислоты, неорганические кислоты (азотная, хлорноватистая, иодная, хромовая), соединения металлов высших степеней окисления (Fe^{+3} , KMnO_4 , OsO_4 , MnO_2) и др. Для органических соединений окисление идет с присоединением атома кислорода или с отщеплением атома водорода.

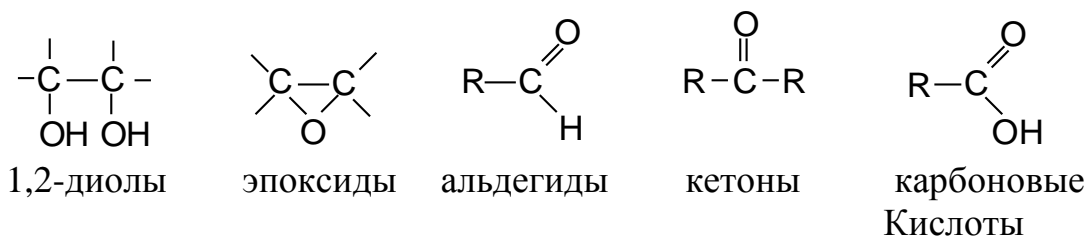
9.1. Окисление алифатических углеводородов

Сравнение реакционной способности алифатических углеводородов показывает, что легкость их окисления падает в ряду:

Алкены > алкины > алканы.

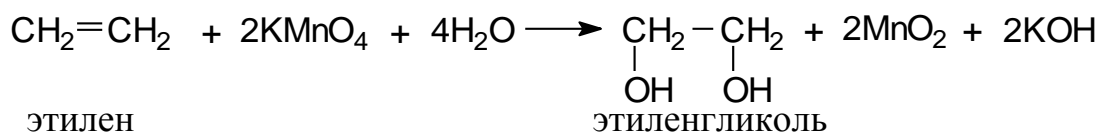
9.1.1. Окисление алкенов

При окислении алкенов может раскрываться π -связь или одновременно π - и σ -связи, при этом образуются связи углерода с кислородом. В зависимости от строения алкена, условий проведения реакции возможно образование различных кислородсодержащих соединений: 1,2-диолюв, эпоксисоединений, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот:



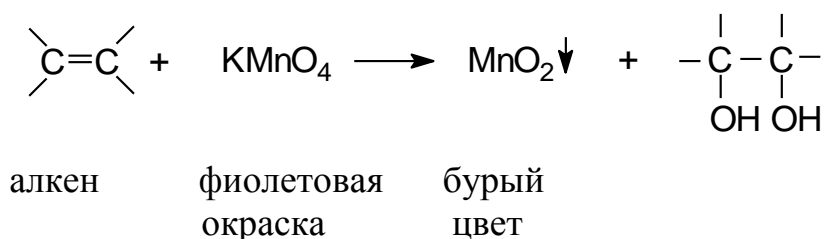
Реакция Вагнера

В условиях мягкого окисления, например, действия KMnO_4 на холоду в нейтральной и щелочной среде, π -связь алкенов разрывается и к двум освобождающимся валентностям присоединяются две гидроксильные группы, образуя двухатомные спирты – гликоли (1,2-дио́лы):



Аналогично окисляются разнообразные этиленовые соединения, в том числе циклоолефины, терпены, сахара и др. При окислении диенов с изолированными двойными связями образуются дигликоли.

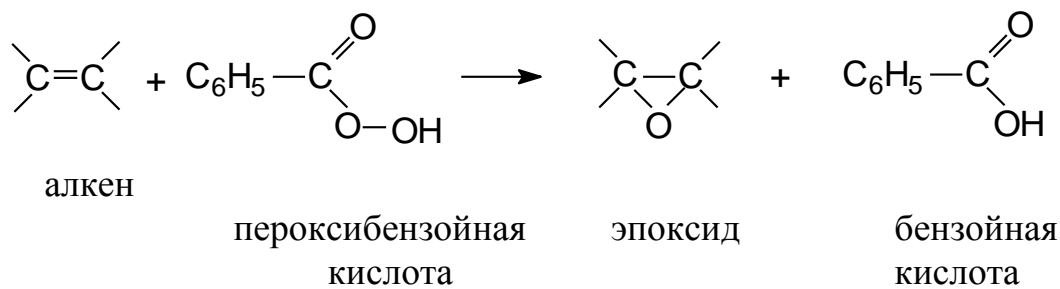
Эта реакция применяется для обнаружения углерод-углеродной двойной связи, т. е. является качественной реакцией на неопределённость (проба Байера). Реакция окисления сопровождается исчезновением фиолетовой окраски раствора KMnO_4 и появлением бурого осадка MnO_2 :



Вместо KMnO_4 в качестве окислителя, приводящего к образованию 1,2-дио́лов, можно использовать OsO_4 или пероксимурьвиную кислоту (HCOOOH).

Реакция Прилежаева

При действии перекисных соединений (пероксида водорода, пероксибензойной, перокситрифторуксусной кислот), а также молекулярного кислорода в присутствии металлического серебра олефины способны окисляться до органических оксидов, называемых эпоксисоединениями или оксиранами. Общую схему реакции можно записать следующим образом:

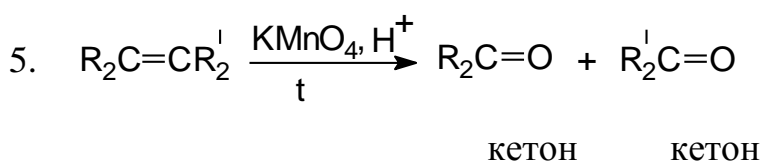
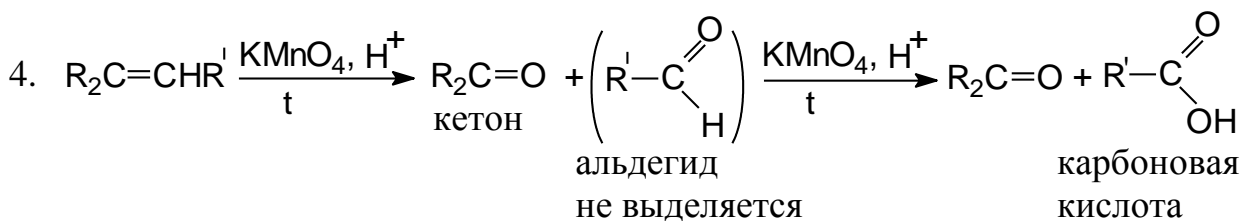
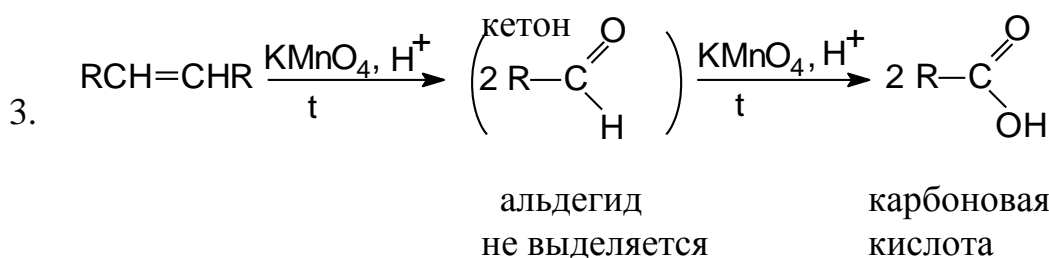
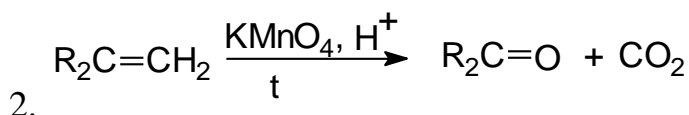
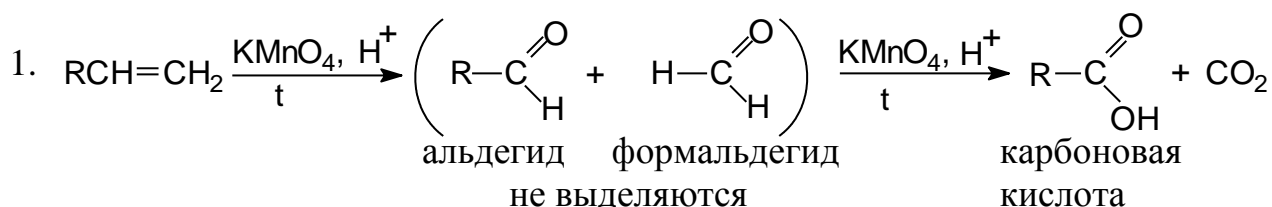


Алкильные заместители при двойной связи значительно облегчают реакцию окисления.

Образование кетонов, кислот

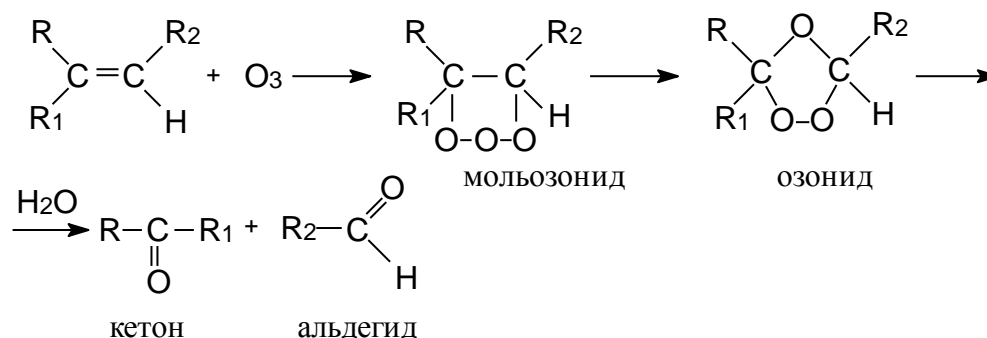
В условиях энергичного окисления алкенов, например, под действием KMnO_4 в кислой среде происходит разрыв π - и σ -углерод-углеродных связей. В зависимости от строения исходного алкена могут образоваться кетоны, карбоновые кислоты, диоксид углерода.

Примеры общих схем реакций окисления в зависимости от строения алкена:



Озонолиз

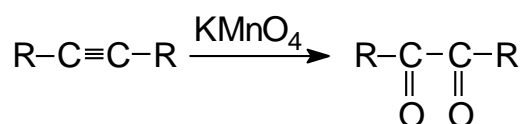
При действии озона на олефины по месту двойной связи присоединяются три атома кислорода, образуя гетероциклическое соединение, называемое мольозонидом. Мольозонид – соединение неустойчивое, самопроизвольно перегруппировывается в озонид. В присутствии воды озониды расщепляются, образуя, в зависимости от строения исходного алкена, альдегиды или кетоны. Схема реакции:



Реакция озонирования часто применяется для изучения строения олефинов, поскольку идентификация продуктов озонолиза позволяет судить о месте нахождения в их молекуле двойной связи.

9.1.2. Окисление алкинов

Алкины окисляются труднее, чем алкены. Озоном, перманганатом калия дизамещенные алкины окисляются в соответствующие α -дикетоны по схеме:

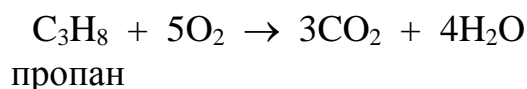


Алкины-1 вступают в реакцию окислительной конденсации с образованием диацетиленов.

9.1.3. Окисление алканов

Алканы относятся к наименее реакционноспособным соединениям. В частности, они не способны окисляться на холоду такими сильными окислителями, как перманганат калия и хромовая кислота.

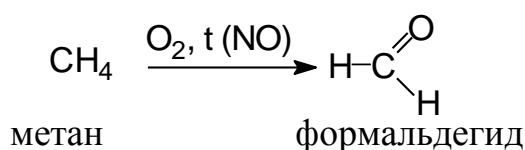
Окисление алканов при высоких температурах в избытке кислорода приводит к их полному сгоранию и образованию диоксида углерода и воды:



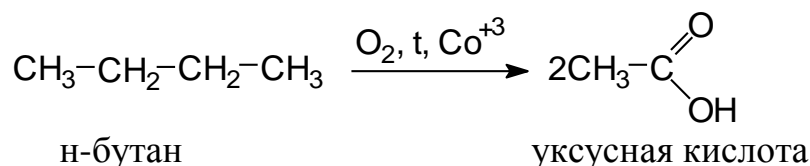
При неполном сгорании образуется оксид углерода (CO). Горение – это одна из главных реакций алканов, используемых на практике как источник тепла и энергии.

Окисление при невысоких температурах кислородом в присутствии катализатора – солей марганца – приводит к разрыву углеродной цепи алканов и образованию смеси предельных карбоновых кислот и гидроксикислот.

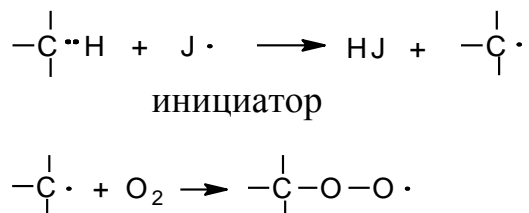
При более высоких температурах в присутствии инициаторов (например, NO) алканы можно окислить в смесь кислородсодержащих продуктов (альдегидов, кетонов, кислот). Из метана в этих условиях получают формальдегид



Промышленный интерес представляет получение уксусной кислоты окислением бутана в присутствии солей кобальта (III):



Окисление алканов протекает по радикально-цепному механизму. Кислород недостаточно реакционноспособен, чтобы оторвать атом водорода алкана и образовать алкильный радикал. Поэтому используют инициатор, который выполняет эту функцию. Возникающий в присутствии инициатора алкильный радикал взаимодействует с кислородом, образуя пероксирадикал по схеме:

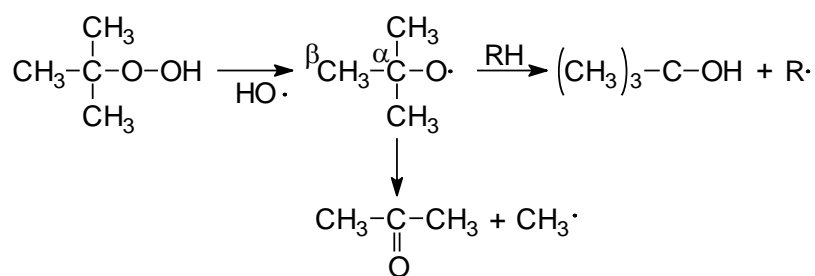
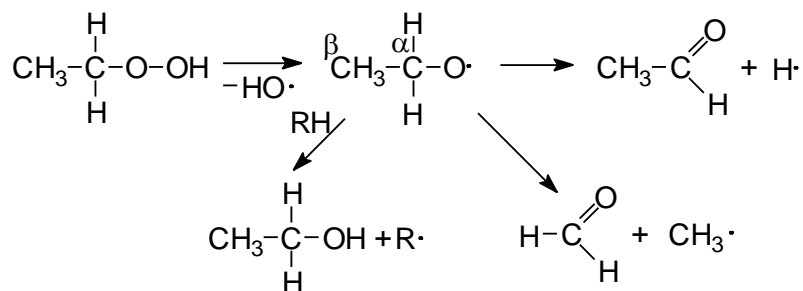


Образовавшийся пероксирадикал может оторвать атом водорода от другой молекулы алкана, образуя при этом алкилгидропероксид и радикал:

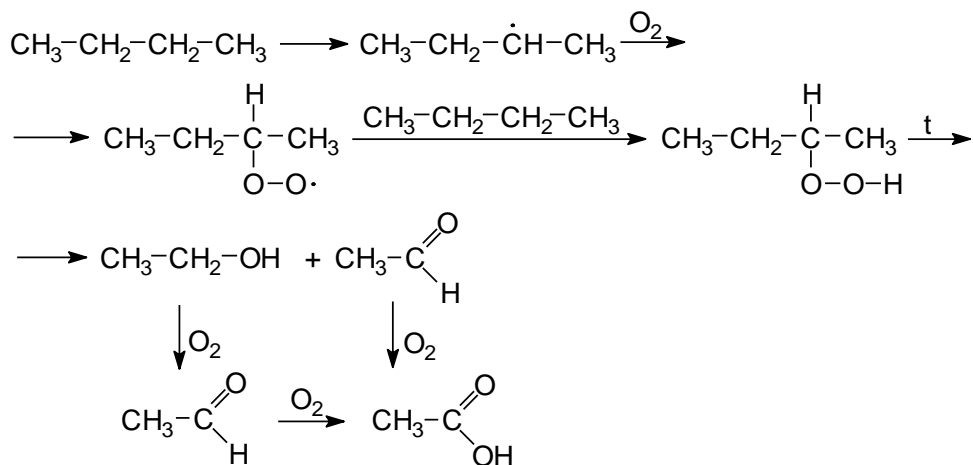


Органические пероксиды, будучи очень реакционноспособными соединениями, легко разрывают связь между атомами кислорода гомолитически. Если образующиеся свободные радикалы отрывают протон от присутствующих в системе водородсодержащих частиц, то образуются спирты. В случае распада по β -связи образуются альдегиды и кетоны. Последующее окисление спиртов и альдегидов приводит к образованию кислот.

Схемы распада гидропероксидов:



Механизм окисления бутана до уксусной кислоты может быть представлен следующей схемой:

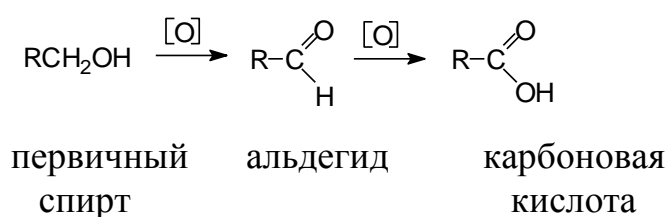


Окисление парафинов кислородом в присутствии катализаторов открывает широкие возможности синтеза высших спиртов, альдегидов и

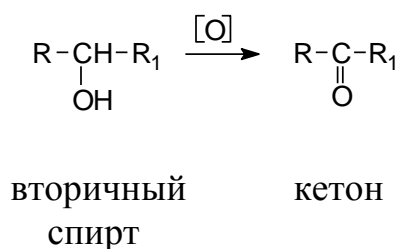
карбоновых кислот, которые, в свою очередь, могут быть использованы для синтезов различных органических соединений.

9.2. Окисление спиртов

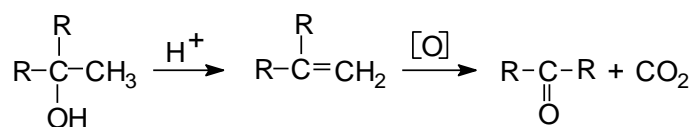
Первичные спирты окисляются в альдегиды, которые можно затем окислить до карбоновых кислот. Обычно реагенты, которые могут быть использованы для окисления первичных спиртов до альдегидов, пригодны и для окисления последних до карбоновых кислот. Чаще всего с этой целью используют перманганат калия в щелочной среде:



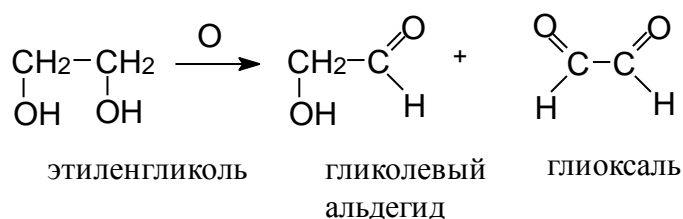
Вторичные спирты при окислении дают кетоны:



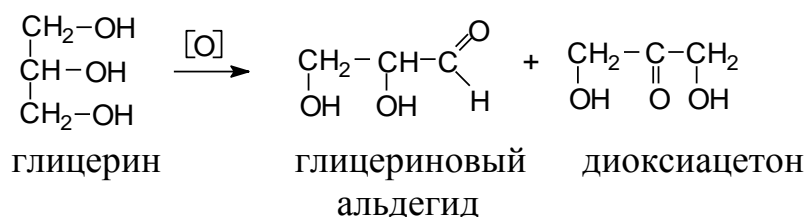
В отличие от первичных и вторичных спиртов, третичные спирты устойчивы к окислению в нейтральной и щелочной среде. В кислой среде третичные спирты окисляются с разрывом углеродной цепи у атома углерода, несущего гидроксильную группу. Причем, в этих условиях окисления в результате реакции дегидратации промежуточно образуется алкен, который затем окисляется с разрывом углеродной цепи по схеме:



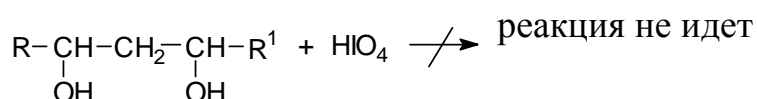
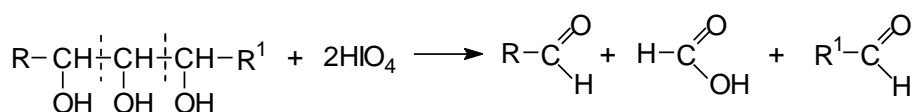
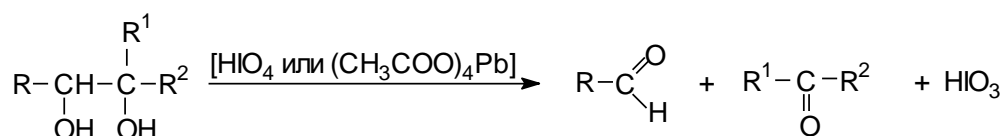
Двухатомный спирт – этиленгликоль – при окислении образует гликолевый альдегид и этандиаль:



Окисление трехатомного спирта – глицерина – приводит к образованию смеси альдегида и кетона:



При использовании тетраацетата свинца или периодата натрия для окисления спиртов, содержащих гидроксильные группы у соседних атомов углерода, происходит окислительное расщепление по схемам:

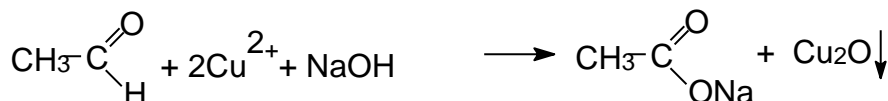
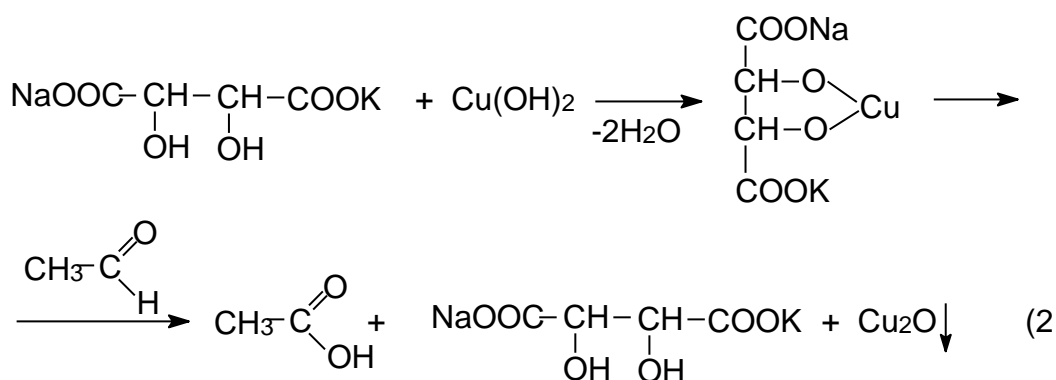
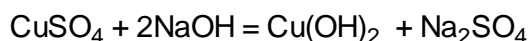
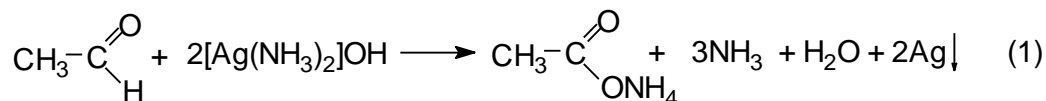


Указанные реакции с расщеплением углерод-углеродной связи важны при определении структуры, поскольку на основании данных о природе и количестве образовавшихся продуктов реакции и по количеству израсходованной йодной кислоты можно получить сведения о строении исходного соединения.

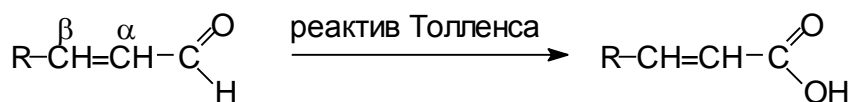
9.3. Окисление оксосоединений

Альдегиды и кетоны отличаются по своему отношению к окислителям. Для альдегидов характерно окисление даже слабыми окислителями, такими как оксиды или гидроксиды металлов, которые окисляют альдегиды до соответствующих карбоновых кислот. Примерами реакций окисления альдегидов могут служить реакция "серебряного зеркала" (1), когда в

качестве окислителя используют аммиачный раствор оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (реактив Толленса), а также окисление фелинговой жидкостью (2), которую получают смешением раствора сульфата меди с щелочным раствором соли винной кислоты (сегнетовой соли):



В первой реакции комплексный ион металла восстанавливается до металлического серебра и выделяется на стенках пробирки в виде зеркального слоя (эта реакция называется реакцией "серебряного зеркала"). Во второй реакции медь восстанавливается до одновалентного состояния и выпадает красный осадок оксида меди. При окислении ненасыщенных альдегидов реактивом Толленса этот реагент не затрагивает кратную связь и приводит к образованию ненасыщенных кислот:

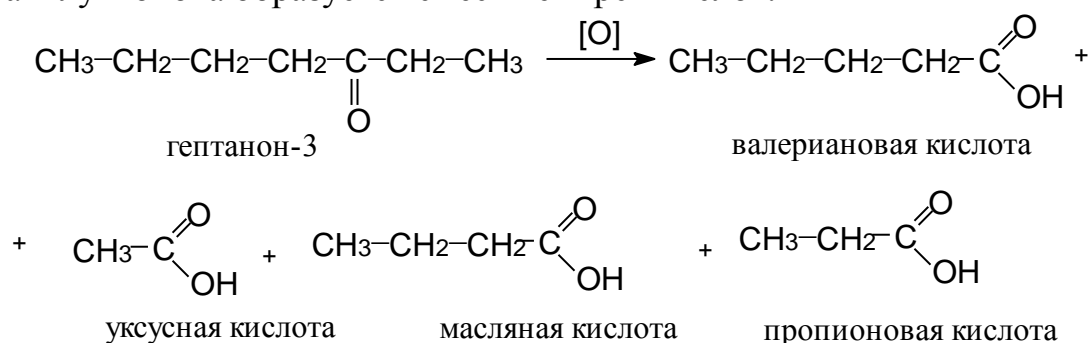


α, β -ненасыщенный альдегид

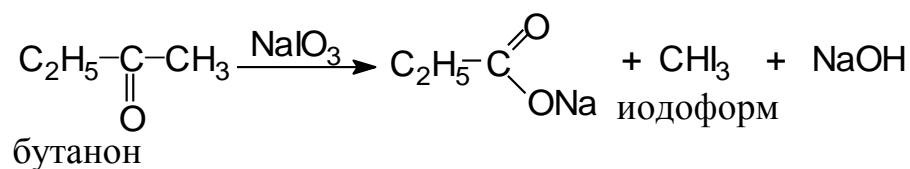
α, β -ненасыщенная кислота

Кетоны окисляются лишь сильными окислителями при нагревании, например, горячей азотной кислотой. Окисление происходит с разрывом

углеродной цепи по обе стороны карбонильной группы и, в общем случае, по правилу Попова образуется смесь четырех кислот:

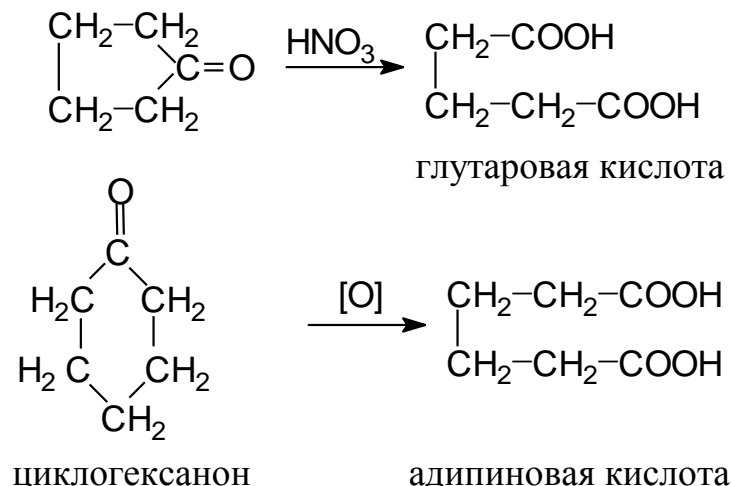


Метилкетоны (R-C(=O)-CH_3 , Ar-C(=O)-CH_3) достаточно легко окисляются под действием хлоратов, броматов, иодатов щелочных металлов, образуя галоформы:



Эту реакцию называют галоформной, ее используют для идентификации метилкетонов.

Циклические кетоны при окислении образуют двухосновные кислоты. Например, окисление циклопентанона приводит к образованию глутаровой кислоты, а циклогексанона – адипиновой кислоты:



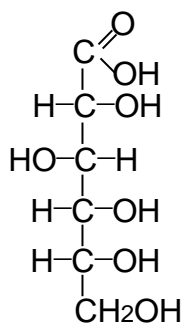
9.4. Окисление углеводов

При окислении моносахаридов в зависимости от природы используемых окислителей и условий реакции образуются продукты различной глубины окисления. В качестве окислителей используют:

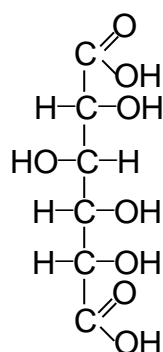
- 1) реактив Толленса;
- 2) реактив Фелинга;
- 3) Br_2 ;
- 4) HNO_3 ;
- 5) HIO_4 .

Мягкие окислители, например, бромная вода, фелингова жидкость, аммиачный раствор оксида серебра окисляют только альдегидные группы альдоз, образуя одноосновные полиоксикислоты, называемые альдоновыми или гликоновыми. D-глюкоза в этих условиях образует D-глюконовую кислоту. Реактивы Фелинга и Толленса окисляют и альдозы, и кетозы. Бромная вода окисляет только альдозы, но не кетозы. Обработка углеводов более сильным окислителем – азотной кислотой – вызывает образование двухосновных полиоксикислот, которые называются сахарными, или гликаровыми. В частности, при окислении D-глюкозы образуется D-глюкоаровая кислота.

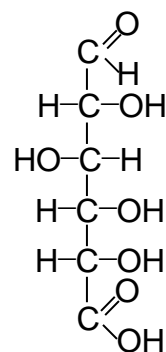
Сложным путем можно получить уроновые кислоты, которые в молекулах содержат три функциональные группы (карбоксильную, карбонильную и гидроксильную). Окисление D-глюкозы ведет к образованию распространенной в растительном и животном мире D-глюкуроновой кислоты.



D-глюконовая кислота



D-глюкаровая кислота



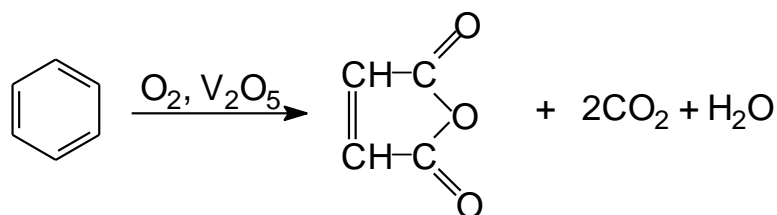
D-глюкуроновая кислота

Подобно другим соединениям, содержащим две и более гидроксильные группы или гидроксильную и карбонильную группы у соседних атомов углерода, углеводы подвергаются под действием иодной кислоты окислительному расщеплению (см. раздел 9.2.). Эта реакция протекает количественно, поэтому по числу молей израсходованной HIО_4 и характеру образовавшихся продуктов возможно установление структуры моносахаридов и их производных.

9.5. Окисление ароматических соединений

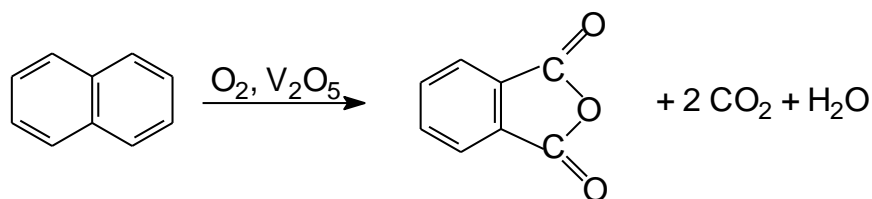
9.5.1. Окисление ароматических углеводородов

Бензол совершенно нереакционноспособен по отношению к обычным окислителям (H_2O_2 , KMnO_4). Лишь при высоких температурах в присутствии катализатора (V_2O_5) бензол может быть окислен в малеиновый ангидрид. В аналогичных условиях нафталин окисляется во фталевый ангидрид:



бензол

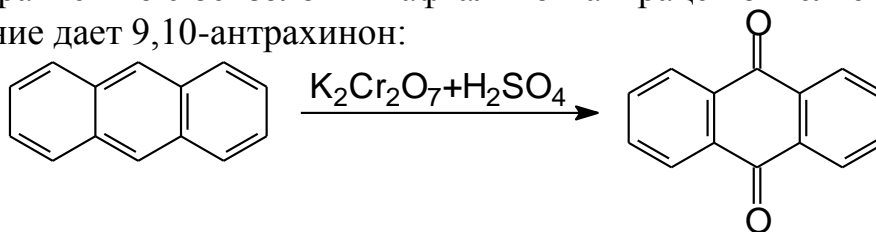
малеиновый ангидрид



нафталин

фталевый ангидрид

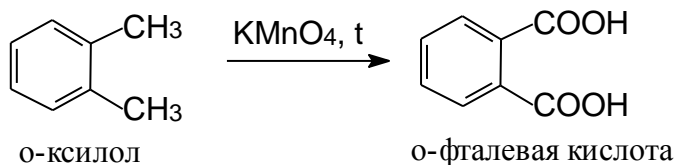
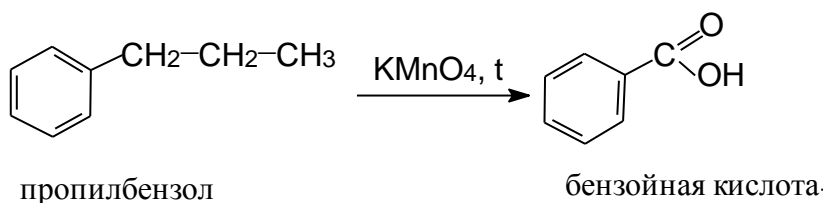
По сравнению с бензолом и нафталином антрацен окисляется легче. Его окисление дает 9,10-антрахинон:



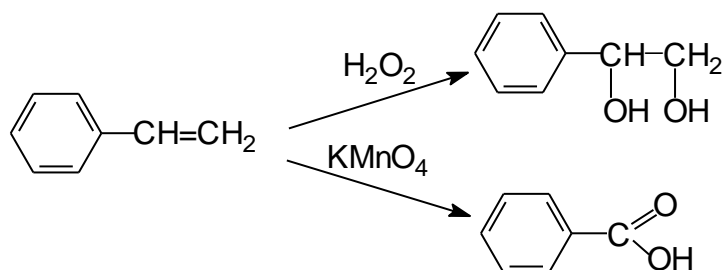
антрацен

9,10-антрахинон

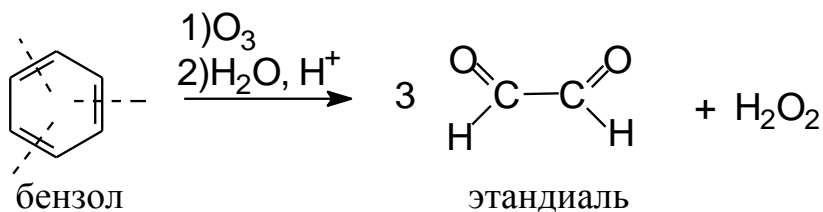
Боковая алифатическая цепь в алкилбензолах легко окисляется. Окисление происходит таким образом, что у бензольного кольца остается только карбоксильная группа. В качестве окислителя чаще используют KMnO_4 , реже – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или HNO_3 . Эта реакция используется для синтеза ароматических кислот:



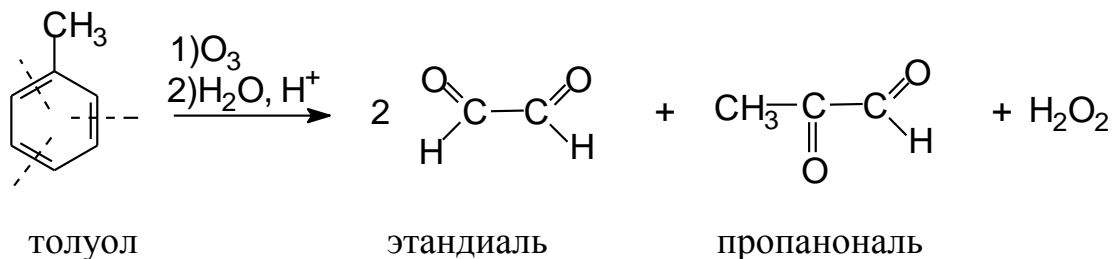
При окислении алкенилбензолов (стирола) в мягких условиях образуется гликоль (1-фенил-1,2-этандиол); в более жестких условиях происходит образование карбоновой кислоты (бензойной кислоты), в которой карбоксильная группа связана с бензольным кольцом:



Ароматические углеводороды вступают в реакцию с озоном. Продуктом озонлиза бензола является этандиаль (глиоксаль):

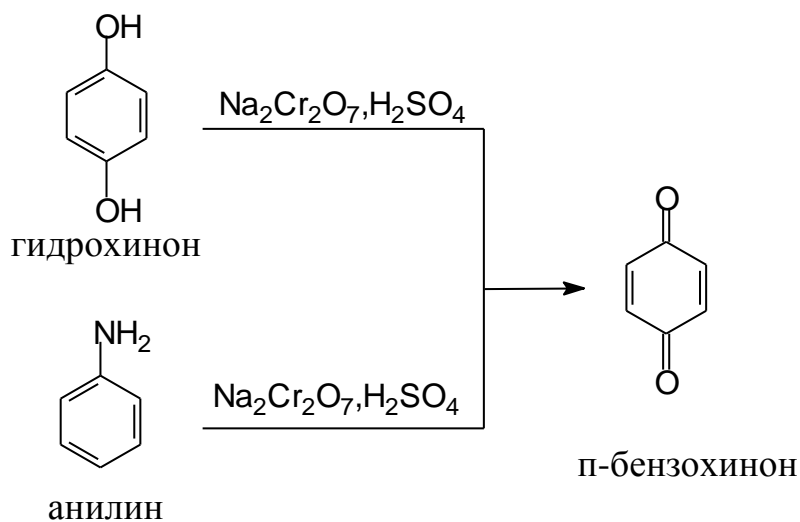
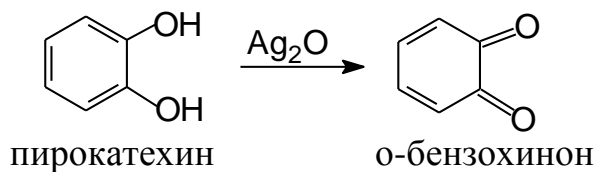


При окислении толуола озоном образуется этандиаль и пропанональ:



9.5.2. Окисление пирокатехина, гидрохинона, анилина

Окисление перечисленных соединений приводит к образованию хинонов, которые находят основное применение в промышленном синтезе красителей:

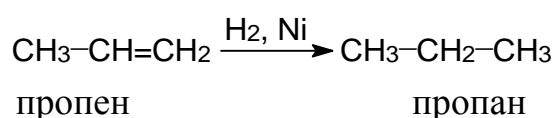
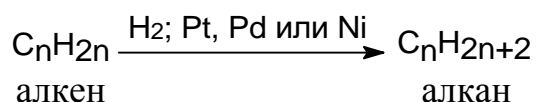


10. РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

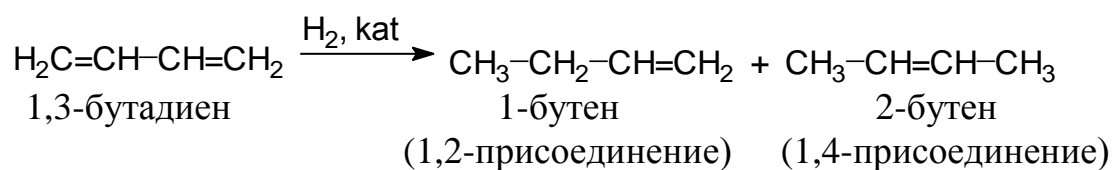
В зависимости от природы исходных органических соединений и от требуемой глубины восстановления в качестве восстановителей используют: водород в присутствии катализаторов, алюмогидрид лития, боргидрид натрия, гидразин, металлический натрий или его амальгаму, цинк и другие металлы в сочетании с минеральными кислотами и др.

10.1. Восстановление алкенов, алкадиенов

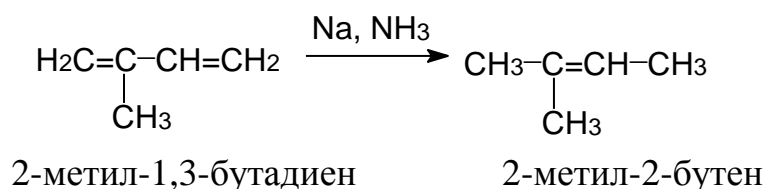
Гидрирование олефинов является важной реакцией синтеза алканов. Наиболее часто используют гетерогенное каталитическое гидрирование. Типичными катализаторами этого процесса являются платина, палладий, никель, родий:



Каталитическое гидрирование сопряженных, т.е. 1,3-диенов приводит обычно к образованию олефинов – продуктов 1,2- и 1,4-присоединения:

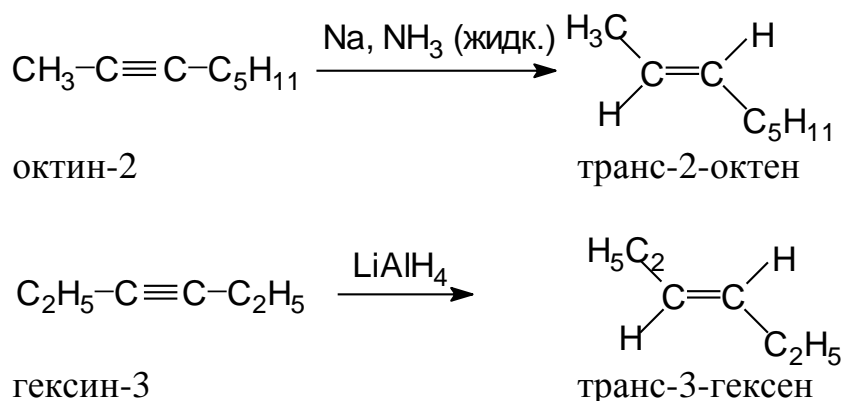


Восстановление 1,3-диенов натрием в жидком аммиаке дает продукты 1,4-присоединения:

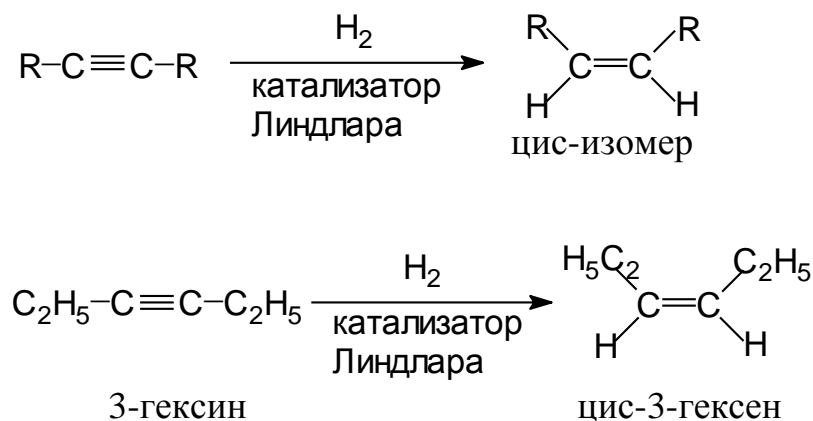


10.2. Восстановление алкинов

Восстановление алкинов – это один из методов синтеза алкенов. Если тройная связь находится не на конце цепи, то возможен одновременный контроль стереохимии двойной связи. Например, дизамещенные ацетилены можно восстановить до транс-олефинов действием Na в жидком NH₃ или алюмогидридом лития:



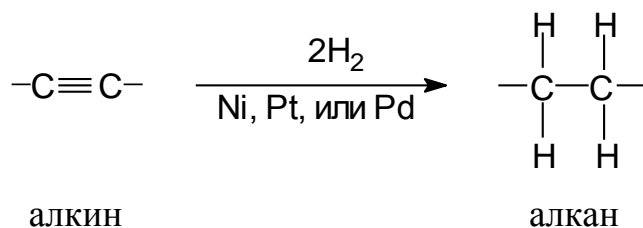
Синтез цис-олефинов можно осуществить, восстанавливая дизамещенные алкины водородом в присутствии катализатора – палладия на карбонате кальция, обработанном ацетатом свинца. Этот катализатор называется катализатором Линдлара.



Восстановление ацетиленов можно направить в сторону образования цис-алкенов, если использовать и литийалюминийгидрид в присутствии TiCl₄.

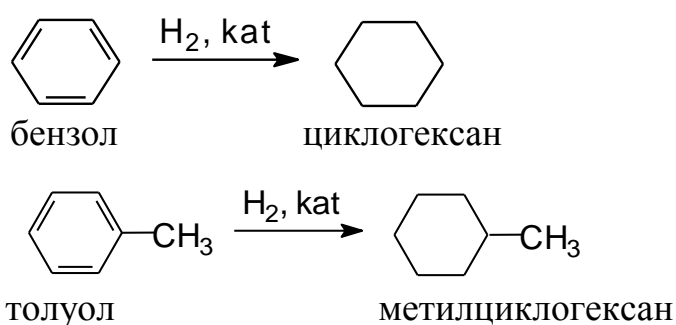
Реакции, подобные рассмотренным, когда образуется преимущественно один из возможных стереоизомеров, называются стереоселективными.

Гидрирование алкинов в присутствии Ni, Pt или Pd приводит к образованию алканов:

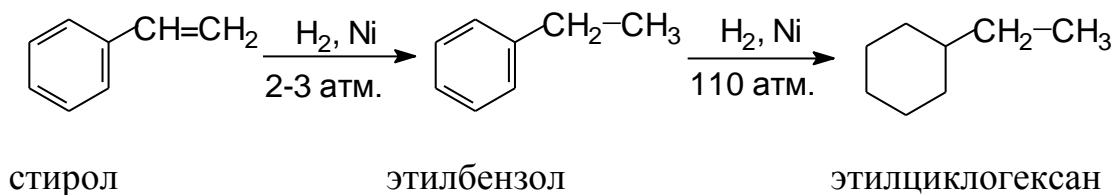


10.3. Гидрирование алкил- и алкенилбензолов

Подобно тому как бензол реагирует с водородом в присутствии Ni-катализатора, превращаясь в циклогексан, алкилбензолы превращаются в алкилциклогексаны:

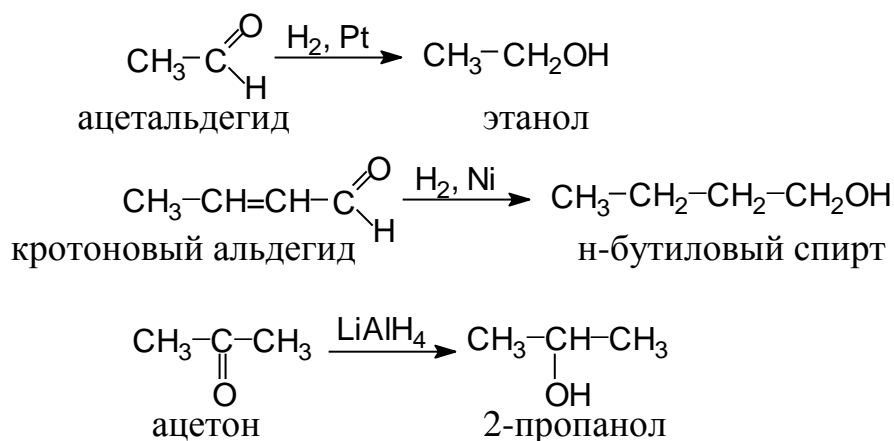


При гидрировании алкенилбензолов можно гидрировать каталитически и двойную углерод-углеродную связь, и бензольное кольцо. Условия гидрирования двойной связи значительно мягче, поэтому подобрав условия, можно прогидрировать боковую цепь, не затрагивая ароматического кольца:



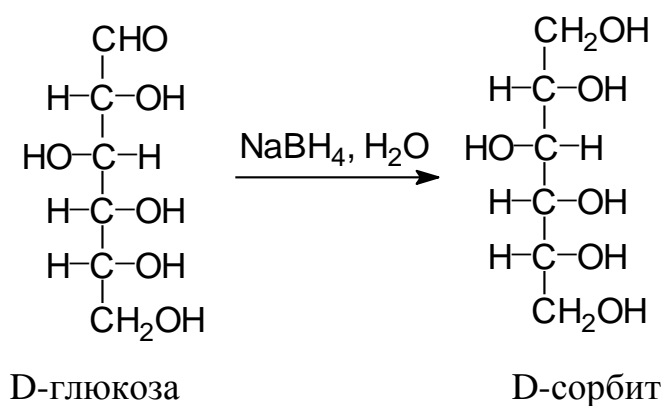
10.4. Восстановление альдегидов и кетонов

При каталитическом гидрировании и использовании алюмогидрида лития альдегиды и кетоны восстанавливаются с образованием спиртов; альдегиды в этих условиях восстанавливаются до первичных спиртов, а кетоны – до вторичных спиртов:

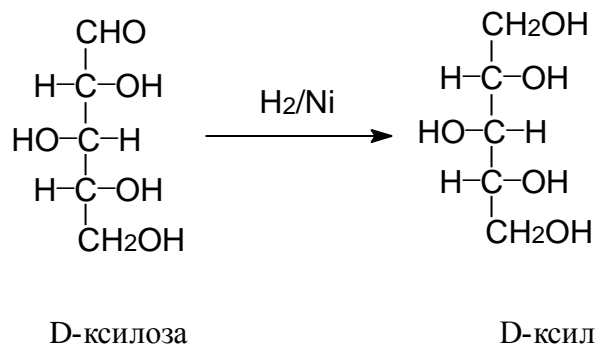


10.5. Восстановление углеводов

Восстановление моносахаридов приводит к образованию полиоксиалканов, которые называют глицитами. Глицит, образующийся при восстановлении D-глюкозы (в качестве восстановителя используют боргидрид натрия или проводят каталитическое гидрирование в присутствии никеля), называется глюкоцитом или сорбитом:

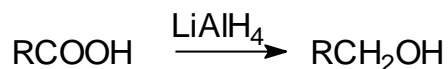


При восстановлении D-ксилозы получают пятиатомный спирт – ксилит:

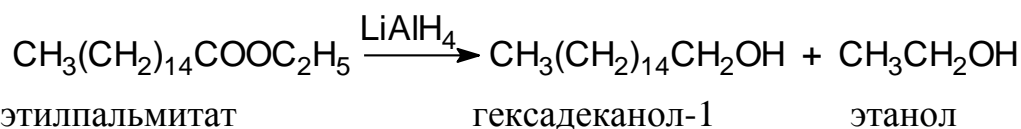
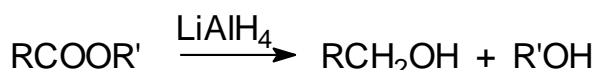


10.6. Восстановление карбоновых кислот и их функциональных производных

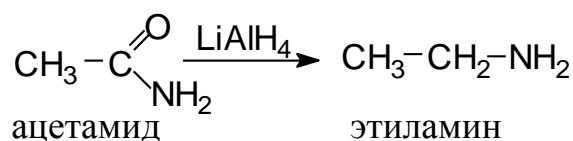
Для восстановления карбоновых кислот до спиртов используют алюмогидрид лития:



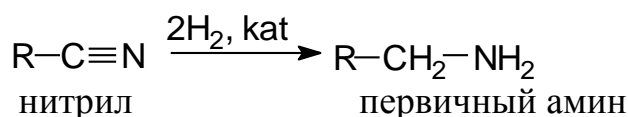
Восстановление сложных эфиров сопровождается их расщеплением и образованием двух спиртов: спирта, эфиром которого он является, и первичного спирта, соответствующего кислотному остатку эфира:



При восстановлении амидов кислот получают первичные амины:



Каталитическое гидрирование нитрилов приводит к образованию первичных аминов:



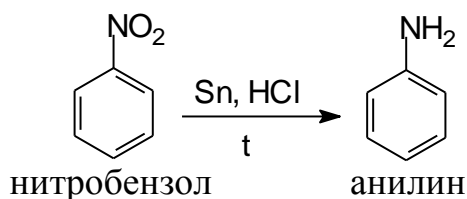
10.7. Восстановление нитросоединений

Восстановление нитросоединений алифатического и ароматического ряда, подобно другим органическим соединениям, можно проводить двумя способами: каталитическим гидрированием молекулярным водородом, а также используя металл в сочетании с кислотами, например, железом, соляную или серную кислоты, олово и соляную кислоту, или сероводород, сульфиды щелочных металлов.

Из-за сравнительно малой доступности алифатических нитросоединений реакция, идущая по схеме:

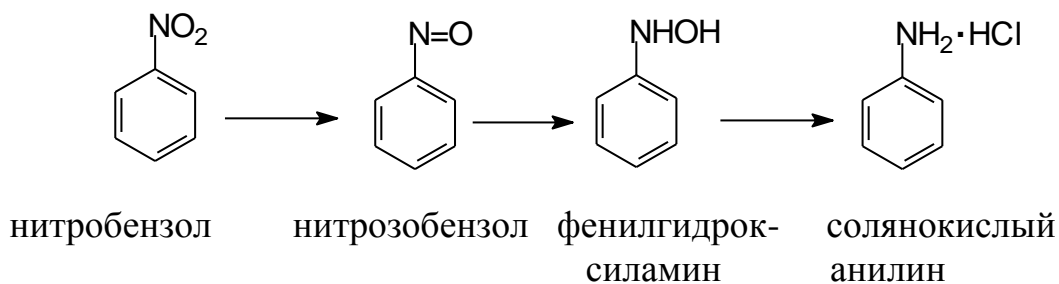


Восстановление ароматических нитросоединений – это наиболее распространенный способ получения первичных аминов:

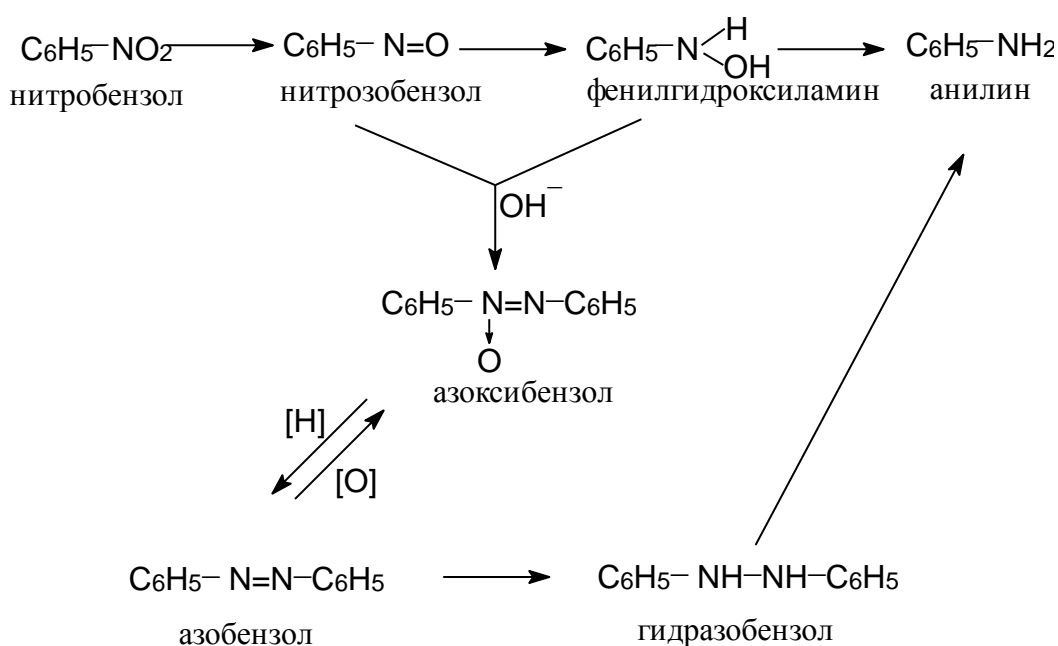


Следует отметить, что ароматические амины являются конечным продуктом восстановления нитросоединений, которые в зависимости от природы восстановителя и среды, в которой ведут реакцию, дают ряд других ароматических соединений азота.

В кислой среде (HCl) конечным продуктом восстановления нитробензола является анилин в виде его соли. Реакция идет через следующие стадии:



Восстановление нитробензола в щелочной среде приводит еще к трем продуктам:

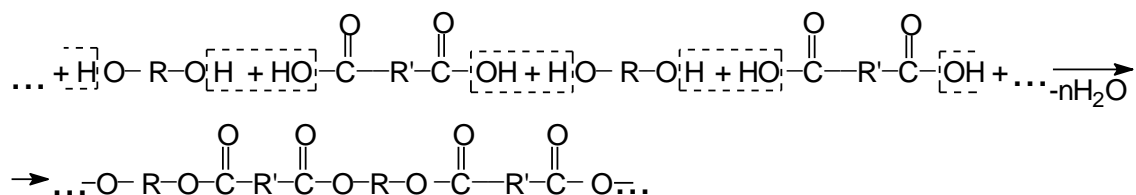


11. РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

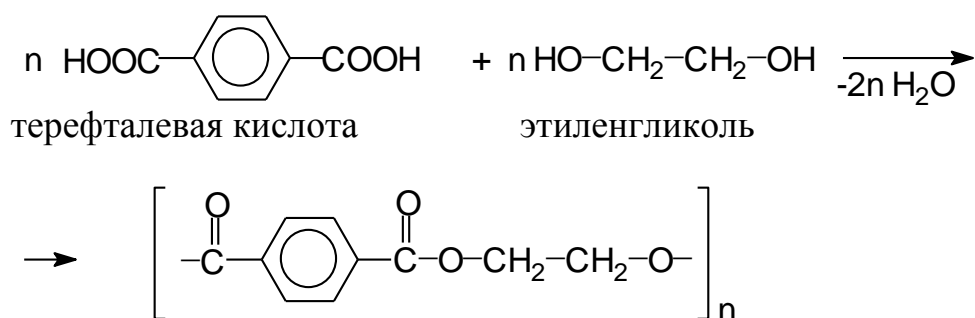
Если молекула органического соединения содержит две функциональные группы, она способна взаимодействовать с другим бифункциональным соединением. В результате последовательных реакций образуется полимер.

Поликонденсация – это процесс взаимодействия бифункциональных молекул мономера, часто сопровождающийся отщеплением низкомолекулярного соединения, например, воды, спирта, галогенводорода и др. К важнейшим полимерам, получаемым поликонденсацией, относят: сложные полиэфиры, полиамиды, меламино-формальдегидные смолы, мочевино-формальдегидные смолы, фенолформальдегидные, резорцинформальдегидные смолы и др.

Сложные полиэфиры содержат повторяющиеся сложноэфирные группы —C(=O)—O— . Получают полиэфиры взаимодействием двухатомных спиртов (этиленгликоль, 1,2-пропандиол) с двухосновными кислотами (адипиновая, малеиновая, терефталевая) по общей схеме:

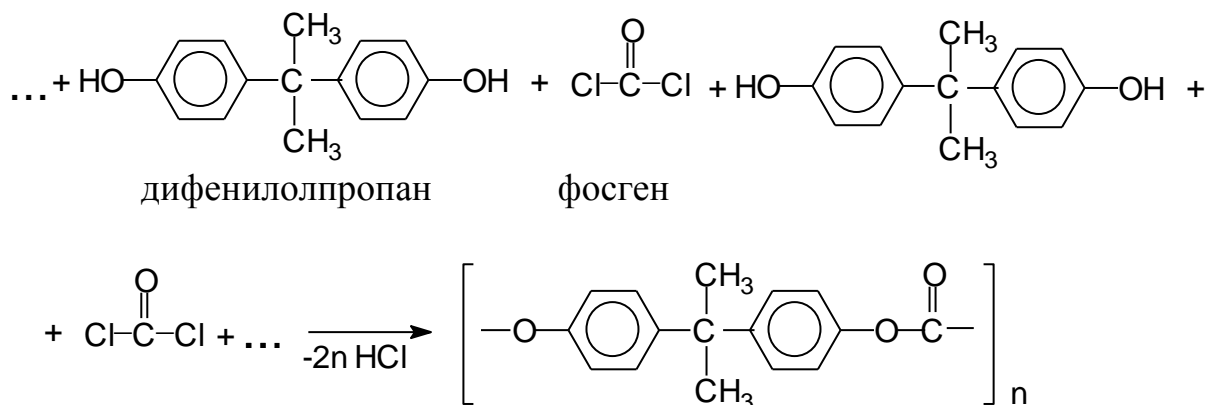


Сложный полиэфир, полученный поликонденсацией терефталевой кислоты с этиленгликолем, называют полиэтилентерефталатом. Его получают по схеме:



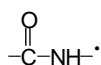
Полимер используют для формирования волокна лавсан, применяемого в производстве верхней одежды, ковров, тюля, фильтровальных тканей и др. Пленки из этого полимера применяются для изготовления лент, которые используются в магнитофонах и в счетно-вычислительных машинах.

Поликонденсацией фосгена с дифенилолпропаном в присутствии основных катализаторов получают сложный полиэфир, называемый поликарбонатом:

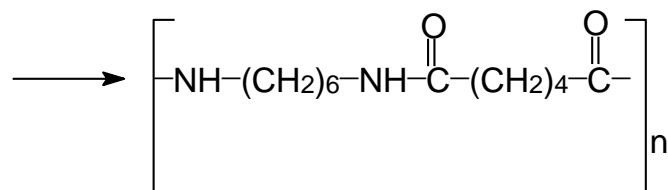
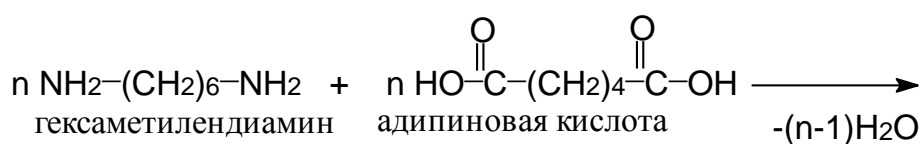


Этот полимер в качестве антикоррозионного и конструкционного материала используется в химической промышленности и машиностроении. Являясь бесцветным и прозрачным как стекло, этот полимер по прочности не уступает стали. Его применяют также для изготовления небьющегося, пуленепробиваемого стекла.

Полиамиды в основной цепи макромолекул содержат амидные связи

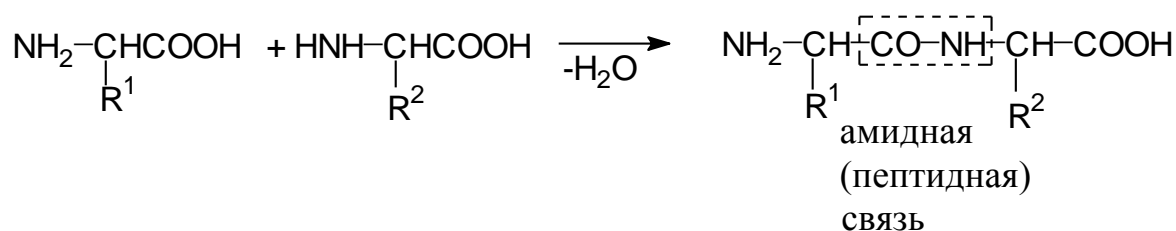


Одним из способов их получения является поликонденсация дикарбоновых кислот с диаминами, например, гексаметилендиамина с адипиновой кислотой по схеме:



Из этого полимера формируют волокно найлон-6,6. Цифры показывают, что исходные диамин и дикарбоновая кислота имеют по шесть атомов углерода. Полиамидные волокна используют для изготовления товаров широкого потребления, кордных нитей для шин, в производстве рыболовных сетей, канатов и др.

К природным высокомолекулярным органическим соединениям, содержащим амидную связь, относятся белки, которые являются основой всего живого и обеспечивают их жизнедеятельность. Белки, независимо от своей функции и видовой принадлежности, построены из 20 аминокислот, соединенных по типу пептидов, т.е. за счет своих аминных и карбоксильных групп. Схематически это можно изобразить так:

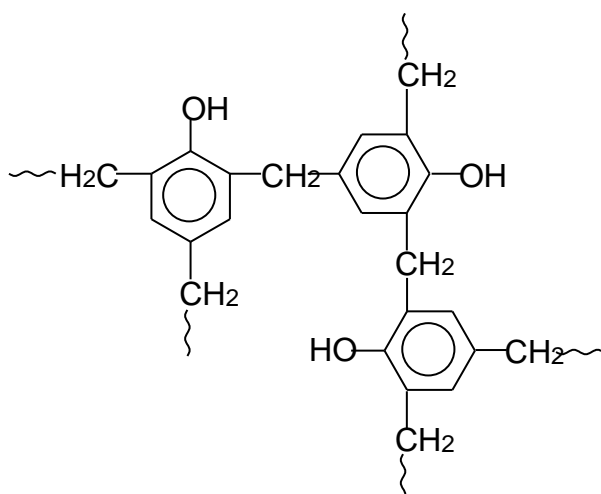
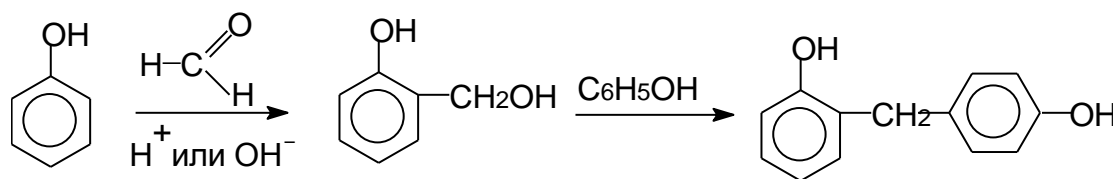


Аминогруппа одной аминокислоты взаимодействует с карбоксильной группой другой аминокислоты. При этом происходит выделение воды и возникает амидная (пептидная) связь. Получившийся продукт, состоящий из остатков двух аминокислот, называется дипептидом. Взаимодействие с другой молекулой аминокислоты образует трипептид, затем тетрапептид и т.д. Таким образом, образуются длинные цепочки из остатков аминокислот, называемые полипептидами. Эти полипептиды и составляют основу молекулы белков. В состав одной молекулы белка может входить несколько сотен и даже тысяч остатков α -аминокислот. Поэтому молекулярная масса белков колеблется в больших пределах – от нескольких тысяч до миллионов.

Белки, встречающиеся в организмах, отличаются друг от друга не только составом аминокислот, но и порядком их сочетания. Из 20 аминокислот может получиться при их комбинации огромное количество различных белковых веществ ($\approx 2 \cdot 10^{18}$). Если учесть, что в белковой молекуле одна и та же аминокислота повторяется много раз и что молекула белка может состоять из нескольких различных полипептидных цепей, то можно утверждать, что число различных белковых молекул почти беспредельно.

При обработке фенола формальдегидом в присутствии кислоты или щелочи образуются соединения с относительно высокой молекулярной массой, в котором фенольные кольца связаны посредством метиленовых звеньев $-\text{CH}_2-$. Поликонденсация фенола с формальдегидом – это сложная совокупность последовательных и параллельных реакций. Первоначально фенол реагирует с формальдегидом с образованием о- или п-гидроксиметилфенола, который далее реагирует с другой молекулой фенола с отщеплением воды и образованием соединения, в котором два ароматических кольца соединены метиленовым звеном. Этот процесс продолжается до образования продукта высокой молекулярной массы. Присое-

единение и конденсация протекают с участием атомов водорода фенольного ядра, находящихся в орто- и пара-положениях по отношению к фенольному гидроксилу.



Продукт поликонденсации фенола с формальдегидом используют для производства радио- и электротехнических деталей с хорошими диэлектрическими свойствами, как конструкционный материал в машиностроении, как синтетический дубитель для получения красителей-дубителей. Феноло-формальдегидные смолы находят применение для производства фанеры и др. материалов на основе древесины, для связывания стекловолокна и асбеста для изготовления звуко- и теплоизоляционных материалов, как основа лаков, эмалей, клеев.

12 МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Прежде чем приступить к решению задач какого-либо раздела, следует внимательно изучить соответствующий тему. При этом необходимо обратить внимание на основные способы получения, химические свойства, условия реакций и на связь данного класса соединений с другими классами.

Все уравнения реакций следует записывать с указанием условий (температуры, давления, катализатора, растворителя).

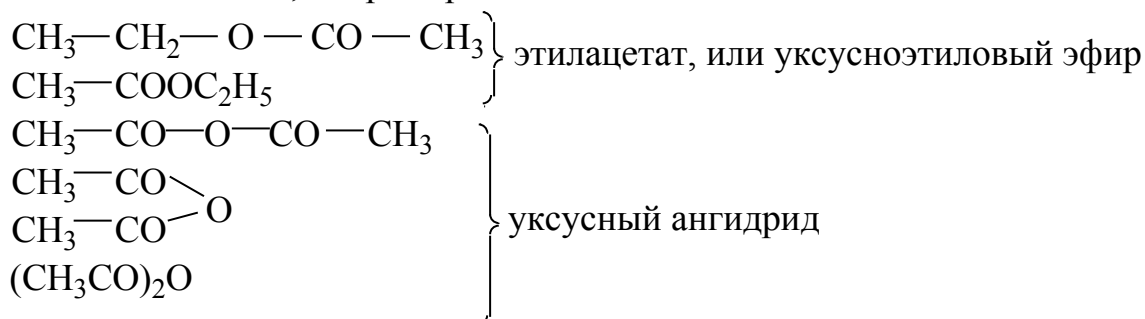
Для всех органических веществ следует писать формулы строения, причем можно не указывать все углерод-водородные связи. Функциональные группы в формулах обычно пишутся в правой части. Например:

бутан $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

бутиловый спирт $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$

бутановая кислота $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$

Формулы строения необходимо не только уметь писать, но и читать в различном написании, например:

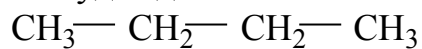


Задачи, имеющиеся в каждом разделе настоящего учебного пособия, можно разделить на шесть основных типов:

- 1) изомерия и номенклатура органических соединений;
- 2) синтез с помощью заданных реактивов;
- 3) синтез на основании формулы строения заданного вещества;
- 4) синтез заданного вещества из указанного;
- 5) синтез вещества и написание для него ряда химических реакций;
- 6) определение структурной формулы органического соединения.

I. При *выводе формул* изомеров данного вещества можно пользоваться двумя приемами.

1. Исходят из формул изомеров предшествующего гомолога, заменяя в них различные по своему положению атомы водорода группой $-\text{CH}_3$. Например, если требуется написать изомерные углеводороды состава C_5H_{12} , сначала напишем формулы изомерных углеводородов состава C_4H_{10} , которых будет два:



бутан



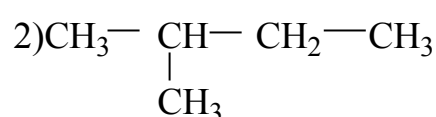
CH_3

изобутан

Заменяя различные водородные атомы в формуле бутана группой $-\text{CH}_3$, получим:

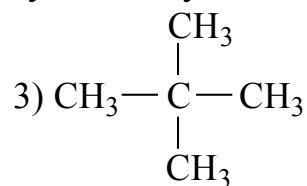


пентан



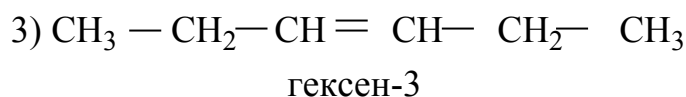
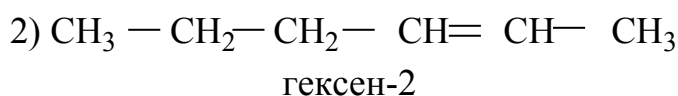
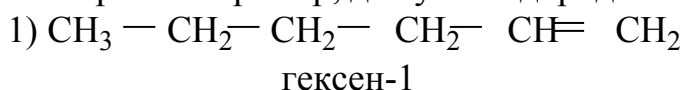
изопентан

Соответственно из изобутана получим

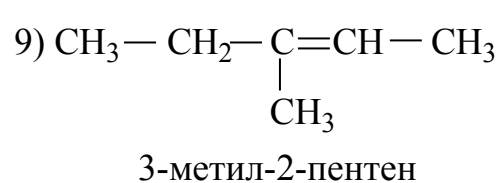
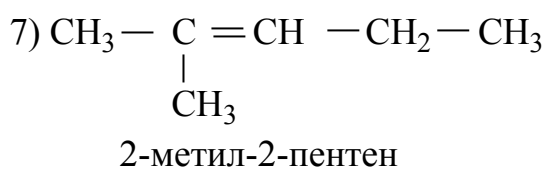
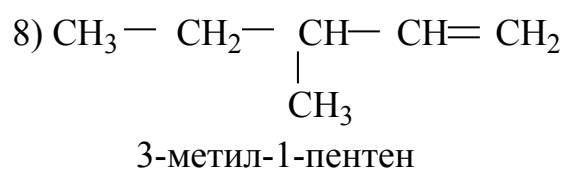
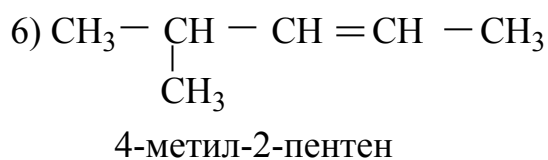
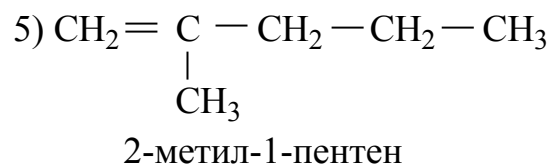
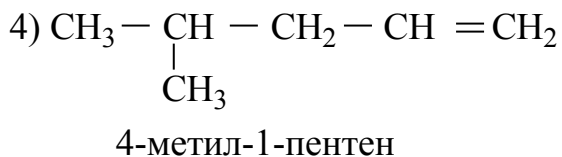


неопентан

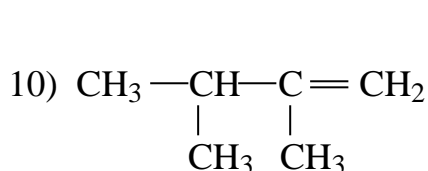
2. Исходят из формулы нормального строения для заданного соединения. Изменяя положение функциональных групп или кратных связей, получим формулы изомеров. Например, для углеводорода состава C_6H_{12} :



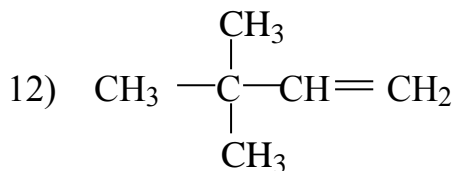
Затем следует укоротить цепь на одну группу $-\text{CH}_3$ и произвести все возможные перестановки группы $-\text{CH}_3$ и кратной связи (в гомологических рядах других классов $-\text{CH}_3$ и функциональной группы):



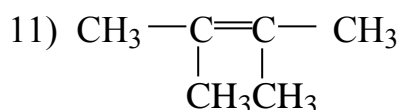
Наконец, следует укоротить цепь еще на одну группу $-\text{CH}_3$ и еще раз проделать все возможные перестановки групп $-\text{CH}_3$ и двойной связи:



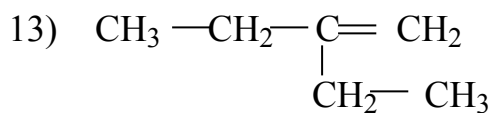
2,3-диметил-1-бутен



3,3-диметил-1-бутен



2,3-диметил-2-бутен



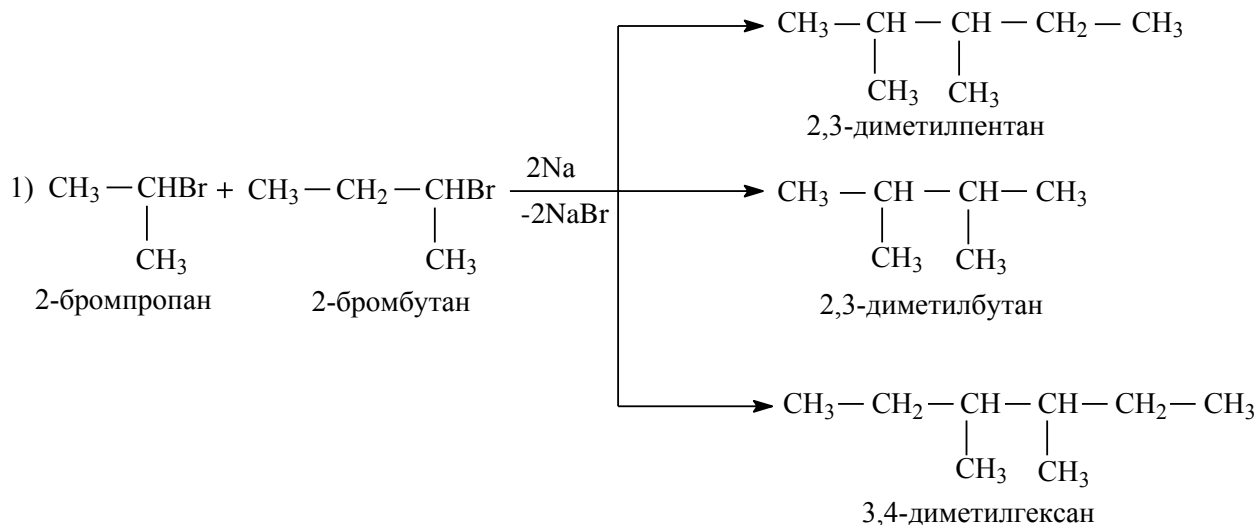
2-этил-1-бутен

II. Синтез с помощью заданных реактивов требует составления полных уравнений реакций. Иногда ход превращения изображается схемой. Так обычно поступают, если требуется проводить ряд последовательных превращений.

При решении такой задачи необходимо представлять ход химического процесса, знать условия проведения синтеза, предвидеть образование побочных продуктов.

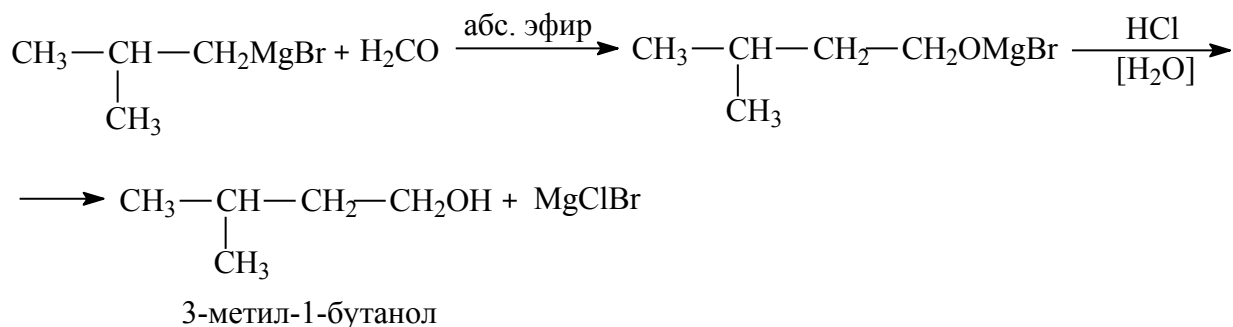
Пример 1. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь бромистого изопропила и бромистого втор-бутила?

Решение этой задачи можно записать в виде схемы:



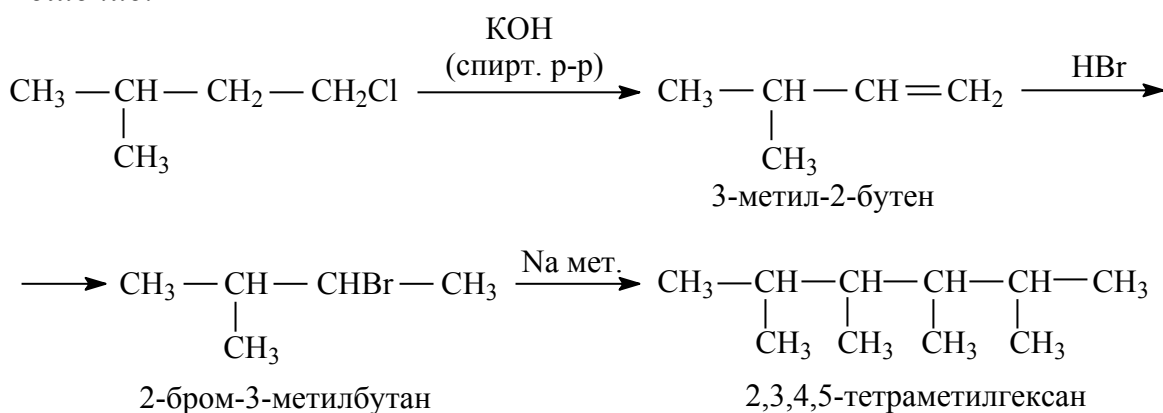
Пример 2. Получите спирт реакцией Гриньяра, исходя из формальдегида и бромистого изобутилмагния.

Решение.



Пример 3. Какое соединение получится из хлористого изопентила (изоамила) при действии спиртового раствора KOH и далее при последовательном действии на продукты реакции HBr и металлического натрия?

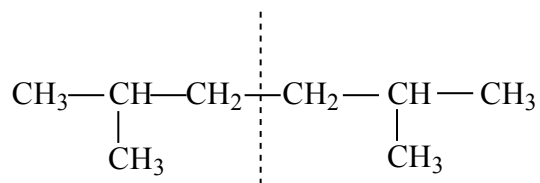
Решение.



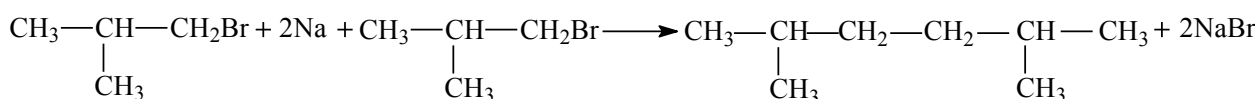
III. Для синтеза вещества на основании формулы строения нужно выбрать исходные соединения и написать соответствующие реакции или схемы (с указанием условий). Решению такой задачи помогает разделение формулы строения заданного вещества на отдельные составные части — фрагменты, которые должны входить в форме легко отделимой части в формулы строения исходных веществ.

Пример 1. Получить реакцией Вюрца 2,5-диметилгексан.

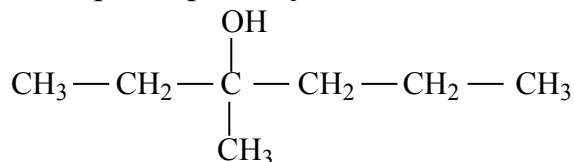
Решение.



Получить 2,5-диметилгексан реакцией Вюрца можно тремя способами: из $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ и CH_3Br ; из $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ и, наконец, из $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$. Наиболее выгодным является тот путь, при котором 2,5-диметилгексан будет единственным продуктом реакции. Потому в качестве исходного продукта следует взять бромистый изобутил:

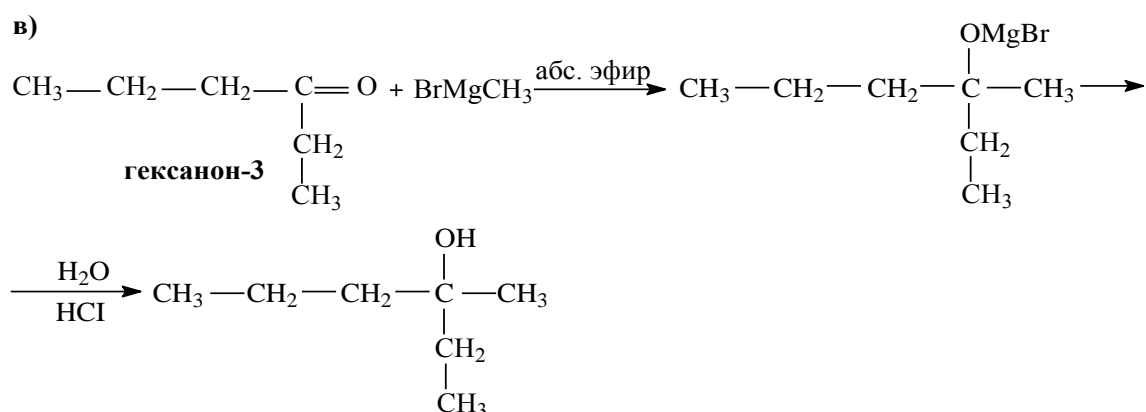
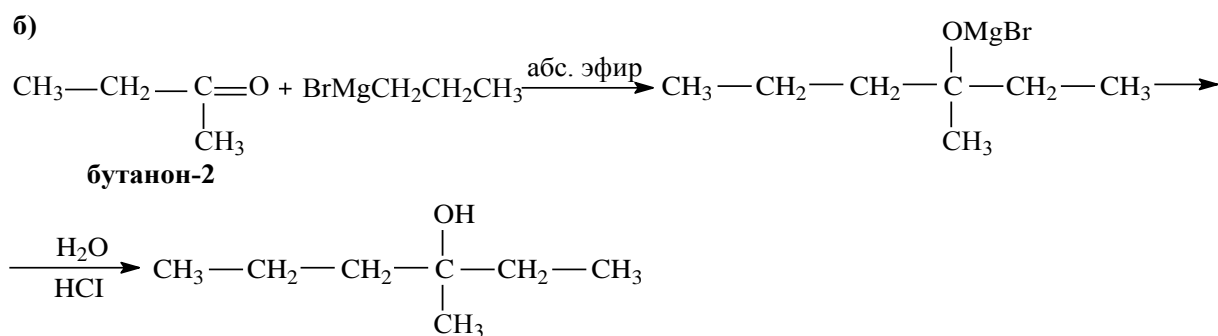
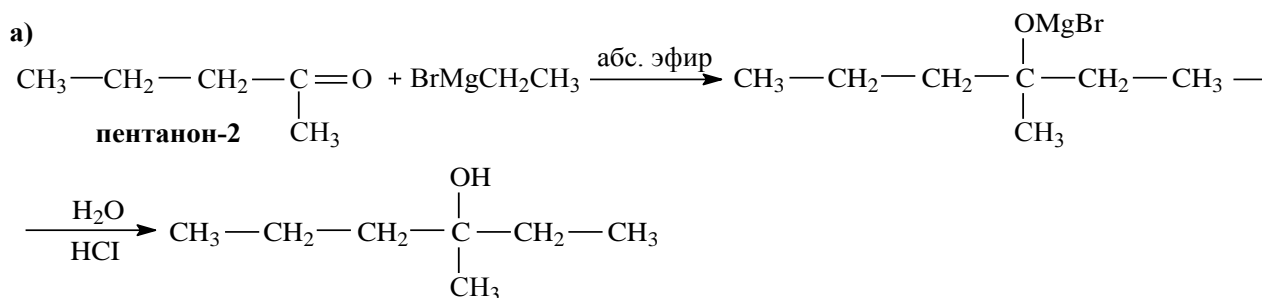


Пример 2. Реакцией Гриньяра получите 3-метилгексанол-3.



3-Метилгексанол-3 согласно реакции Гриньяра можно получить, используя три различных исходных соединения:

Решение.

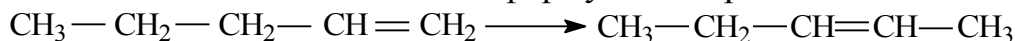


IV. При решении задач по синтезу заданного вещества из указанного требуется написать все промежуточные соединения, выбрать необходимые реактивы и указать условия проведения реакций.

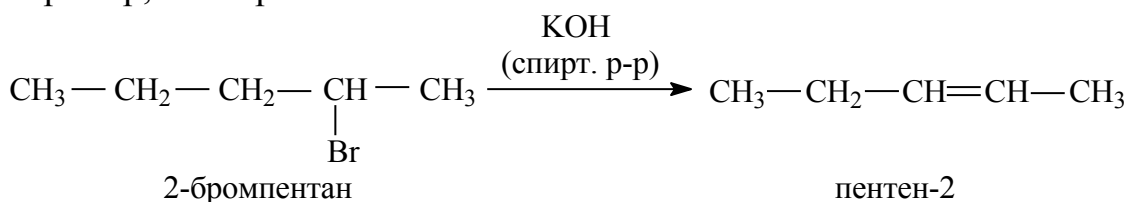
Прежде чем решать задачу, необходимо выразить ее условие формулами строения. Затем начинают подбор исходных продуктов для заданного соединения и таким образом доходят до указанного соединения.

Пример 1. При помощи каких реакций можно из пентена-1 получить пентен-2?

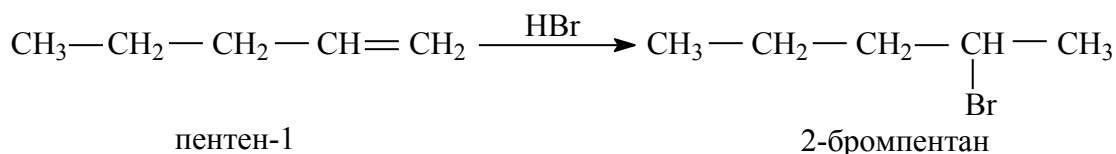
Решение. Записываем задание формулами строения:



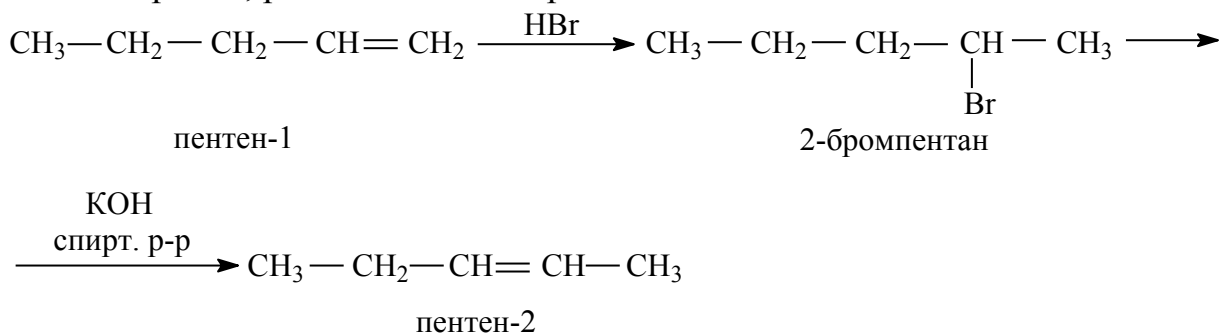
Затем начинаем подбирать такое исходное вещество, из которого путем ряда превращений можно получить пентен-2. Исходное вещество должно быть по строению близко к пентену-1. Пентен-2 может быть получен, например, из 2-бромпентана:



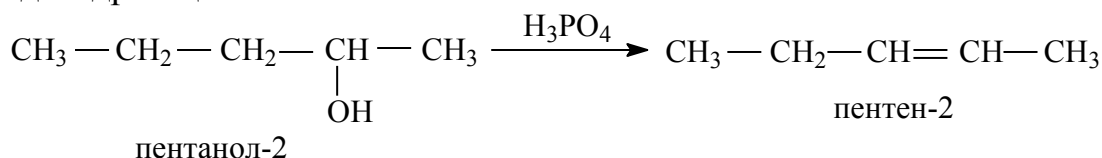
а 2-бромпентан – из олефина соответствующего строения, например из пентена-1:



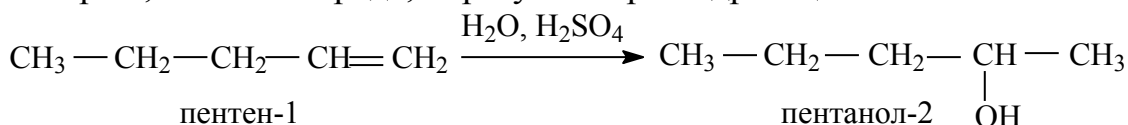
Таким образом, решение можно представить общей схемой:



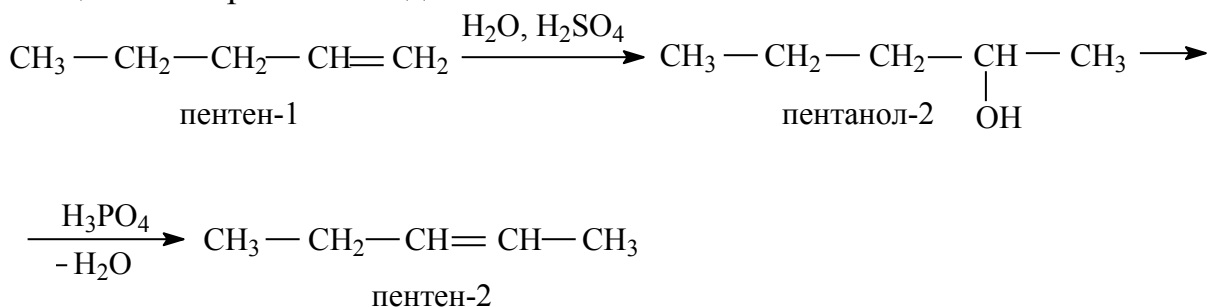
Задача может быть решена и другим способом. Пентен-2 можно получить дегидратацией пентанола-2:



который, в свою очередь, образуется при гидратации пентена-1:

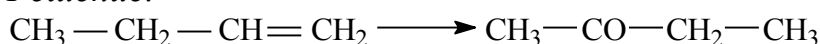


Общая схема решения задачи:

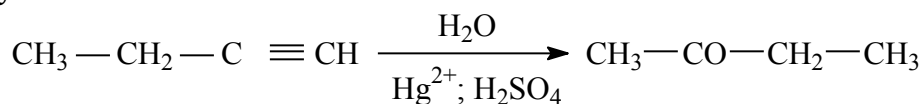


Пример 2. Напишите реакции, с помощью которых можно из бутена-1 получить бутанон-2.

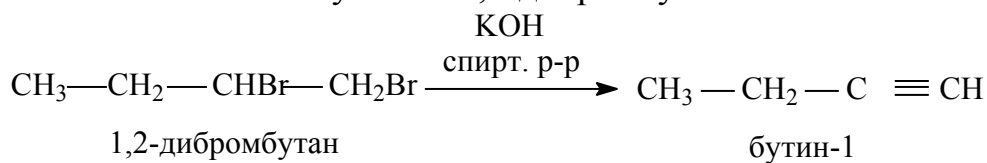
Решение.



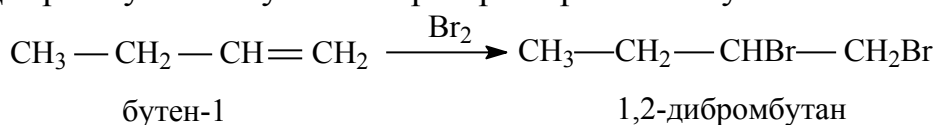
Метилэтилкетон можно получить, например, гидратацией бутина-1 по Кучерову:



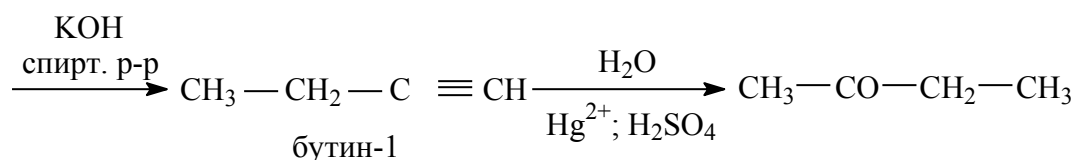
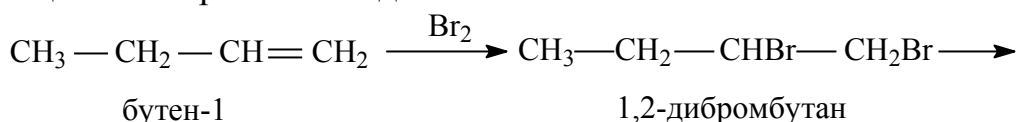
Бутин-1 может быть получен из 1,2-дибромбутана:



1,2-Дибромбутан получается при бромировании бутена-1:



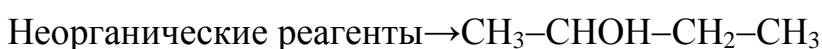
Общая схема решения задачи:



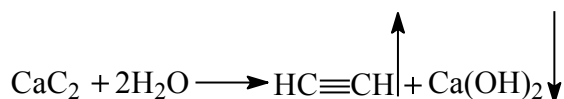
Может быть предложен и другой способ решения этой задачи.

Пример 3. Используя неорганические вещества, напишите схему образования бутанола-2.

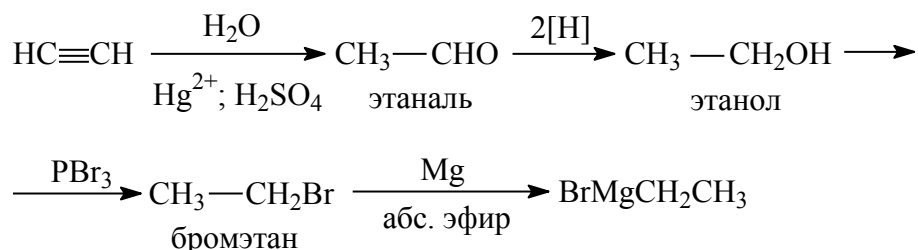
Решение.



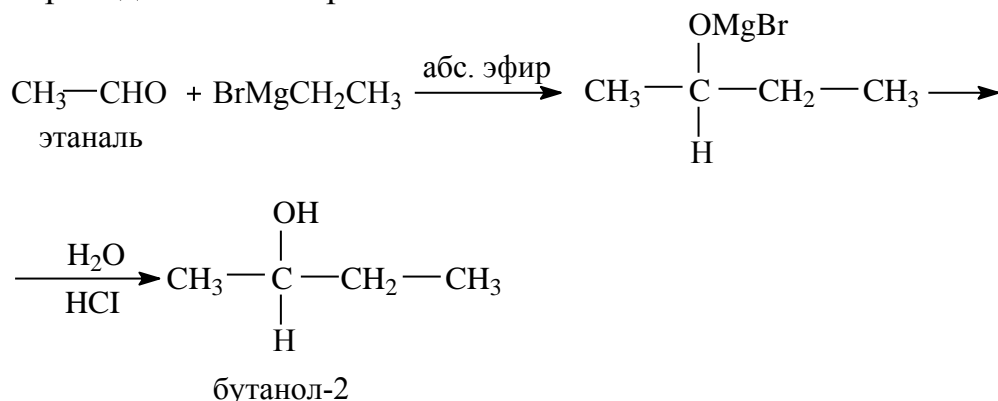
Из курса органической химии известно, что из неорганических реагентов легко получается ацетилен:



Бутанол-2 можно получить магниорганическим синтезом, для чего нужны, например, уксусный альдегид и бромистый этилмагний. Для получения уксусного альдегида и бромистого этилмагния может быть использован ацетилен:



Затем проводим магниорганический синтез:



Для решения этой задачи могут быть предложены и другие способы с использованием ацетилена.

V. Решение задач по синтезу вещества и написанию для него ряда реакций требует знания, кроме способов получения, химических свойств данного класса соединений.

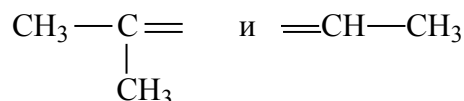
VI. Определение структурной формулы органического соединения по его свойствам требует хорошего знания основных превращений важнейших классов органических соединений.

В задаче обычно указывается ряд свойств данного вещества и конечные продукты его превращений.

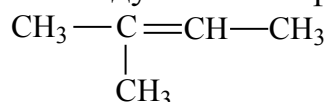
Пример 4. Установите строение вещества состава C_5H_{10} , если известно, что оно обесцвечивает бромную воду, в результате взаимодействия с HBr образует третичное бромпроизводное, а при окислении концентрированным раствором KMnO_4 образует уксусную кислоту и ацетон.

Решение. Общая формула вещества и способность его обесцвечивать бромную воду указывает на то, что это этиленовый углеводород. Образование при гидробромировании третичного бромпроизводного указывает на первично-третичный или вторично-третичный характер этиленовой группировки. При окислении концентрированным раствором KMnO_4 ук-

сусная кислота и ацетон могли образоваться из олефина, имеющего следующие группировки:



Следовательно, строение исследуемого олефина



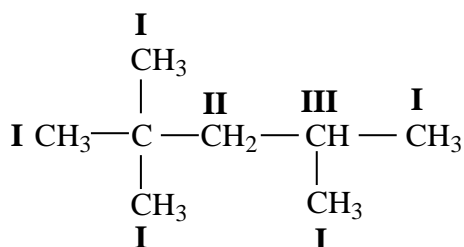
Из разнообразных примеров видно, что очень часто возможно несколько вариантов решения для одной и той же задачи. Из всех вариантов целесообразно выбирать тот, в котором применяются простейшие исходные вещества и синтез проходит без образования побочных продуктов.

Радикальное замещение у насыщенного атома углерода.

Существуют задачи, где необходимо раскрыть механизм реакции и описать его, например:

1. Какой продукт преимущественно образуется в результате реакции бромирования изооктана?

Решение. Насыщенный углеводород изооктана (2,2,4-триметилпентан) принят за стандарт моторного топлива с октановым числом 100. Все атомы углерода в этом соединении находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. В молекуле изооктана имеются только неполярные С-С и малополярные С-Н δ -связи. Это обуславливает участие их в реакциях радикального замещения *SR*. Реакционными центрами, как правило, служат пространственно более доступные связи С-Н. Атомы водорода в молекуле изооктана связаны с первичным, вторичным и третичным атомами углерода. Неравноценность этих связей определяет региоселективность процесса бромирования: при наличии первичных, вторичных и третичных атомов углерода бромирование проходит преимущественно у третичного атома.



I - первичный атом углерода
II - вторичный атом углерода
III - третичный атом углерода

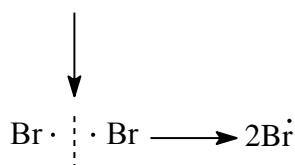
2,2,4-триметилпентан (изооктан)

Взаимодействие изооктана с бромом по свободнорадикальному механизму можно представить в виде трех стадий

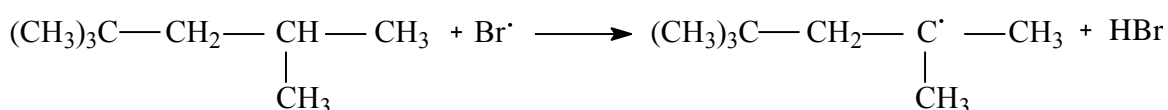
- Инициирование. Происходит гомолитическое расщепление молекулы брома (реагента) на два свободных радикала либо при вы-

сокой температуре (термолиз), либо при облучении УФ-светом (фотолиз).

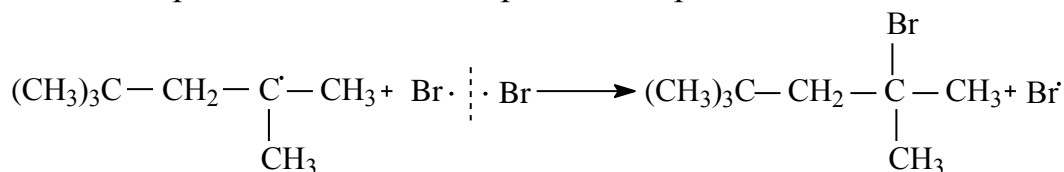
гомолитический разрыв
сигма связи



- Рост цепи. Радикал брома атакует третичный атом углерода в молекуле изооктана (субстрата).

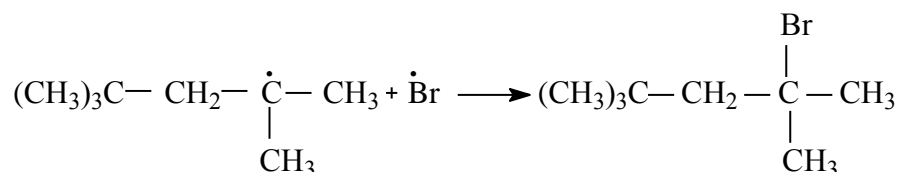


Образовавшийся алкильный свободный радикал взаимодействует с молекулой брома, что приводит к появлению продукта реакции замещения – 2-бromo-2,2,4-триметилпентана – и радикала брома.



Стадия роста цепи повторяется многократно. Процесс имеет цепной характер. Достаточно небольшого первоначального количества свободных радикалов, чтобы реакция замещения прошла полностью. В результате в реакционной смеси накапливаются свободнорадикальные частицы.

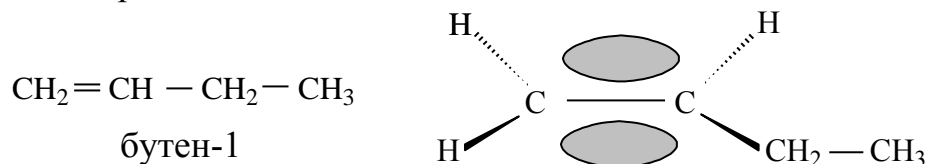
- Обрыв цепи. Прекращается цепная реакция за счет соединения между собой любых свободнорадикальных частиц. Одна из реакций осуществляется между третичным алкильным радикалом и радикалом брома.



Таким образом, вследствие региоселективности процесса бромирования преимущественным продуктом реакции является 2-бromo-2,4,4-триметилпентан.

2. Какой продукт получается при взаимодействии бутена-1 с бромоводородом? Как доказать наличие ненасыщенного фрагмента в исходном соединении?

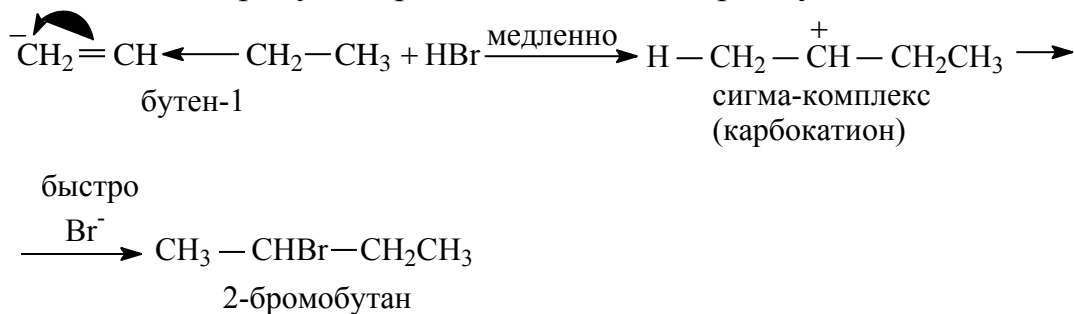
Решение. В бутене-1 электронная плотность π -связи расположена над и под плоскостью δ -скелета и пространственно доступна для атаки электрофильными реагентами.



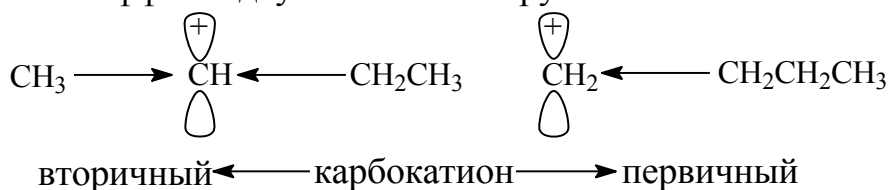
Для бутена-1, как представителя алкенов, типичны реакции электрофильного присоединения *AE*. Электронодонорная алкильная (этильная) группа, увеличивая электронную плотность π -связи, активирует ее в реакциях электрофильного присоединения по сравнению с этиленом и производными алкенов, содержащими электроноакцепторные заместители. Под действием $+I$ -эффекта этильной группы происходит смещение электронной плотности π -связи к атому углерода метиленовой группы (статический фактор), который по этой причине предпочтительно атакуется электрофильной частицей.



В реакции с бромоводородом в роли электрофильной частицы выступает протон H^+ . Электрофильное присоединение протекает через образование δ -комплекса. На этой стадии разрывается π -связь и оба электрона предоставляются для образования связи с протоном. Затем карбокатион подвергается нуклеофильной атаке бромид-ионом Br^- , что приводит к получению конечного продукта присоединения – 2-бромбутана.



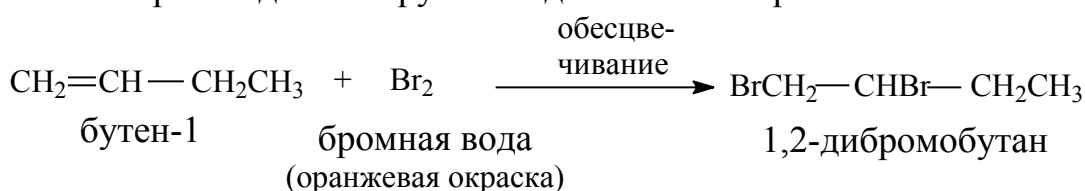
Образующийся на стадии δ -комплекса вторичный карбокатион более стабилен, чем первичный (динамический фактор). Это обусловлено частичным погашением положительного заряда во вторичном карбокатионе за счет $+I$ -эффекта двух алкильных групп.



Таким образом, и статический (распределение электронной плотности в молекуле до реакции), и динамический (образование более

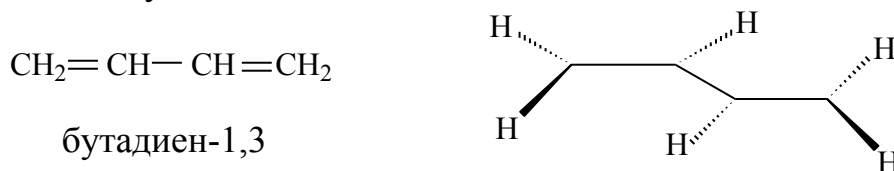
устойчивого карбокатиона в ходе реакции) факторы способствуют протеканию реакции гидробромирования бутена-1 с образованием 2-бромбутана. Это согласуется с правилом Марковникова, по которому в реакциях гидрогалогенирования несимметричных алкенов с электронодонорными заместителями при кратной связи протон присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода.

Наличие кратной углерод-углеродной связи в бутене-1 можно доказать с помощью другой реакции электрофильного присоединения - реакции бромирования. При пропускании газообразного бутена-1 через раствор брома в воде (бромную воду) происходит обесцвечивание раствора вследствие присоединения брома по кратной связи. Эта реакция служит качественной пробой для обнаружения двойной или тройной связей.

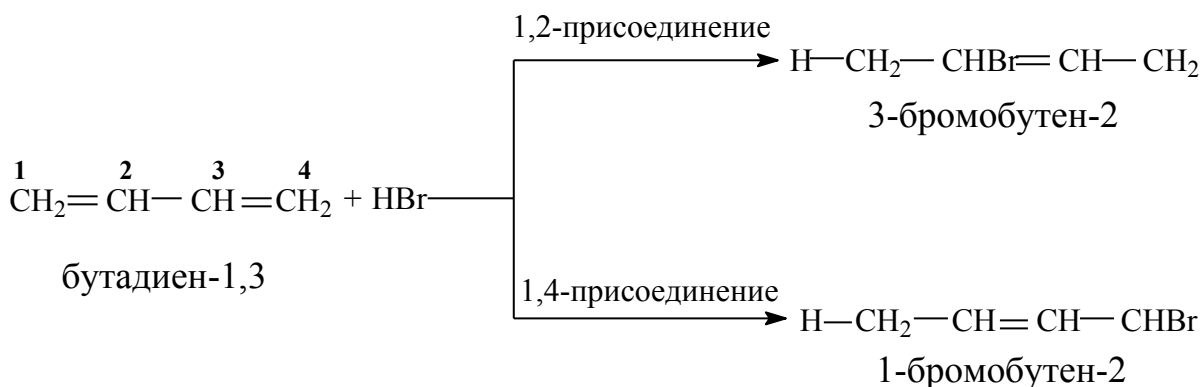


3. Какие продукты образуются при взаимодействии бутадиена-1,3 с бромоводородом при эквимольном соотношении субстрата и реагента?

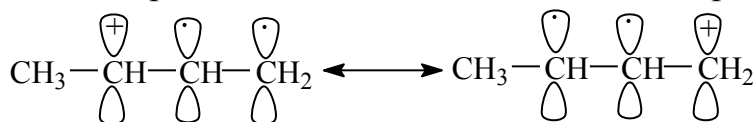
Решение. В результате сопряжения двух двойных связей π -электронная плотность в молекуле бутадиена-1,3 делокализована, т.е. распределена по всей молекуле.



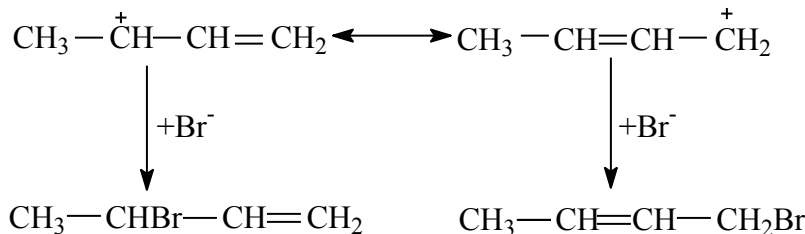
Для сопряженных диенов, как и алкенов, характерны реакции электрофильного присоединения. Особенностью реакции присоединения к сопряженным диенам является образование при эквимольном соотношении субстрата и реагента наряду с обычным для алкенов продуктом 1,2-присоединения, продукта 1,4-присоединения. При взаимодействии бутадиена-1,3 с бромоводородом такими продуктами соответственно являются 3-бромобутен-1 и 1-бромобутен-2.



Причиной появления двух продуктов присоединения являются образование на стадии δ -комплекса карбокатиона, имеющего мезомерное строение. Так в результате присоединения к бутадиену-1,3 протона H^+ образуется δ -комплекс, в котором атом С-1 переходит в sp^3 -гибризованное состояние и выходит из системы сопряжения. В оставшемся сопряженном фрагменте, включающем атомы С-2, С-3, С-4, на трех р-АО делокализованы два электрона, т.е. карбокатион имеет аллильный тип строения.



предельные структуры карбокатиона аллильного тип



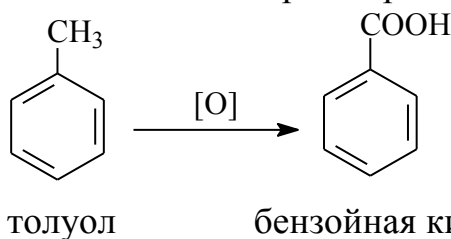
Атака бромид-ионом мезомерного аллильного карбокатиона по С-2 или С-4 приводит к образованию двух продуктов присоединения, из которых более устойчив симметрично замещенный 1-бромобутен-2. В связи с этим продукт 1,4-присоединения, т.е. 1-бромобутен-2, преобладает в реакционной смеси.

4. Окисление ароматических соединений является одной из часто встречающихся реакций биотрансформации ксенобиотиков в живых организмах. Какие продукты образуются при биологическом окислении толуола и фенамина (1-фенилпропанамина-2)?

Решение. Незамещенное ароматическое кольцо устойчиво к окислению. Так, бензол окисляется только в жестких условиях с использованием сильных окислителей и катализаторов при высокой температуре. Для замещенных аренов характерно либо окисление боковых цепей, либо гидроксилирование ароматических колец. В первом случае окислению

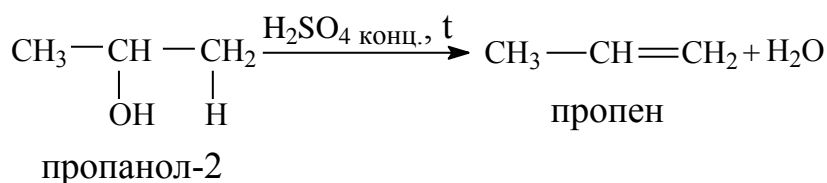
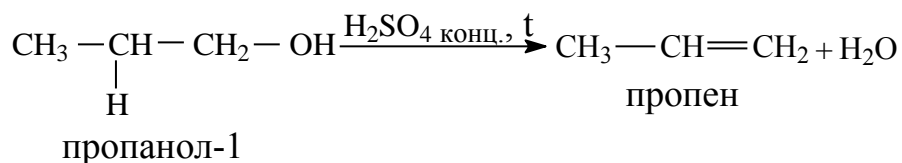
подвергается α-углеродный атом (соседний с ароматическим кольцом), и независимо от длины и разветвленности боковой цепи в процессе окисления образуются кислоты, в которых карбоксильные группы непосредственно связаны с ароматическим кольцом.

Окисление толуола приводит к образованию бензойной кислоты. При синтезе ароматических кислот из гомологов бензола в качестве окислителя используют раствор перманганата калия в щелочной среде, либо раствор дихромата калия в кислой среде при нагревании.



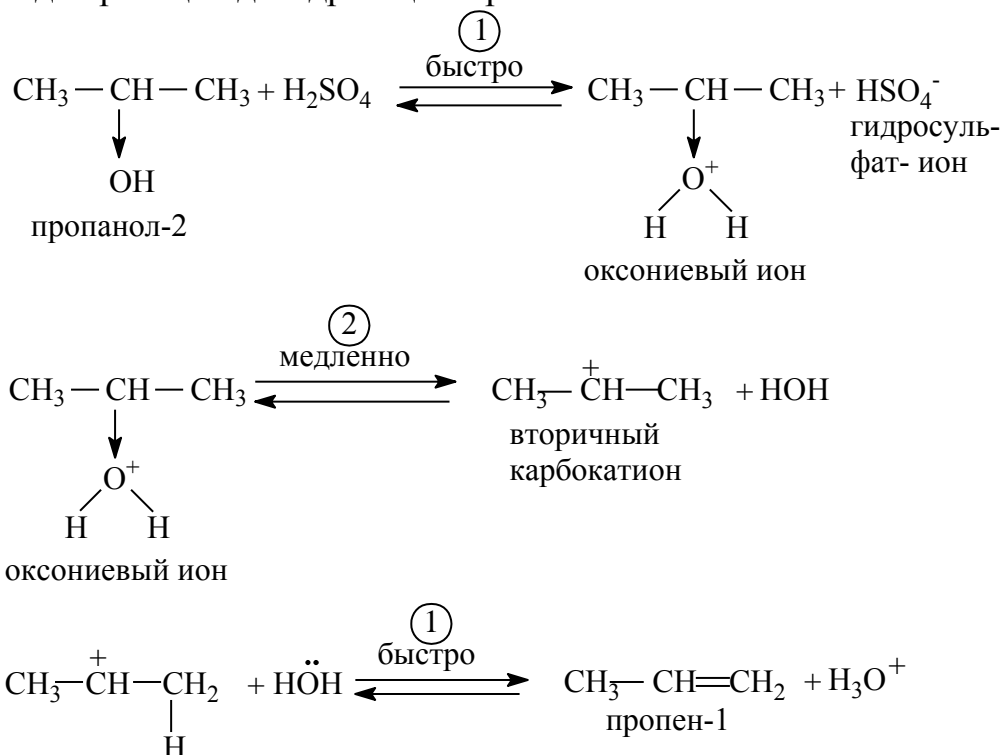
5. При дегидратации пропанола-1 и пропанола-2 образуется один и тот же алкен - пропен. Проведите реакцию дегидратации этих спиртов и объясните, какой из них предпочтительнее использовать для получения пропена.

Решение. Для спиртов характерны не только реакции замещения, но и элиминирования *E* (отщепления), например реакция дегидратации. Поскольку гидроксид-ион является плохой уходящей группой, то для дегидратации спиртов проводят предварительное протонирование спирта с целью создания хорошей уходящей группы – молекулы воды. Дегидратацию спиртов проводят в сильно-кислой среде, используя концентрированную серную или фосфорную кислоту (но не галогеноводородные кислоты, так как галогенид-ионы могут направить реакцию по конкретному пути (нуклеофильного замещения)).

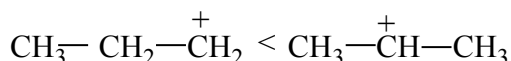


Дегидратация спиртов протекает по механизму мономолекулярного элиминирования *E1*. Такое течение реакции вполне понятно, так как для проведения реакции по механизму *E2* требуется присутствие больших количеств сильного основания, что несовместимо с необходимостью проводить реакцию в кислой среде. Даже первичные спирты отщепляют воду через стадию образования карбокатиона.

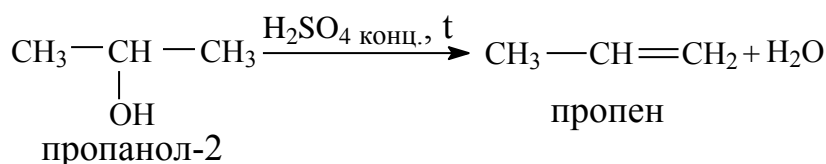
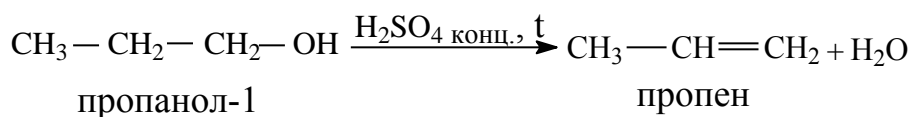
В реакции дегидратации спиртов, в частности пропанола-2, можно выделить три стадии. На первой стадии происходит протонирование спирта сильной кислотой с образованием оксониевого иона, на второй (определяющей скорость реакции) – диссоциация оксониевого иона с образованием карбокатиона, на третьей – отщепление протона основанием, в качестве которого выступает либо вода, либо гидросульфат – ион. По такой же схеме происходит реакция дегидратации пропанола-1.



Реакционная способность спиртов в реакции дегидратации обусловлена стабильностью образующегося карбокатиона. При дегидратации пропанола-1 образуется первичный, а пропанола-2 более стабильный вторичный карбокатион.

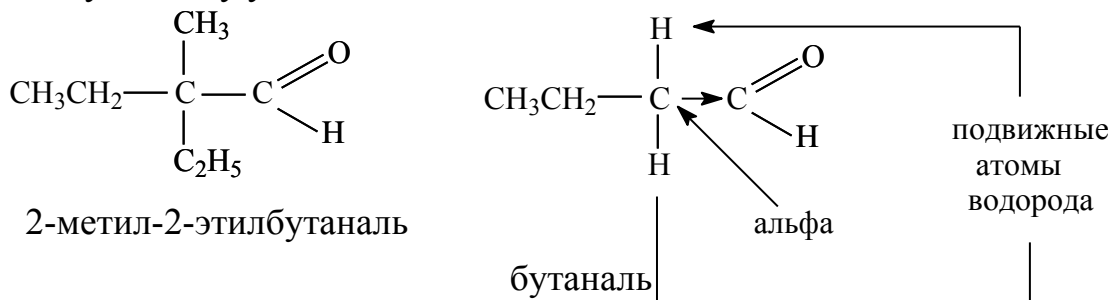


Поэтому дегидратация пропанола-2 протекает с большей скоростью и в более мягких условиях, чем пропанола-1. На этом основании можно сделать заключение, что для синтеза пропена предпочтительнее использовать пропанол-2.

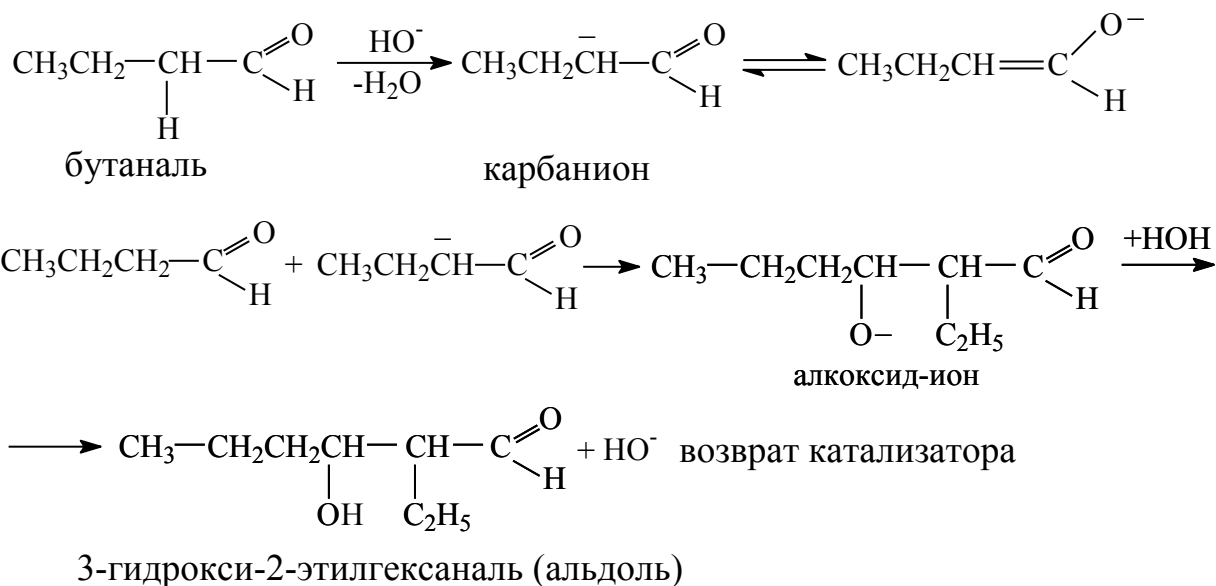


6. Какой из двух альдегидов – 2-метил-2-этилбутаналь или бутаналь – может вступать в реакцию альдольной конденсации? Способен ли полученный альдоль вступать в реакцию кротоновой конденсации?

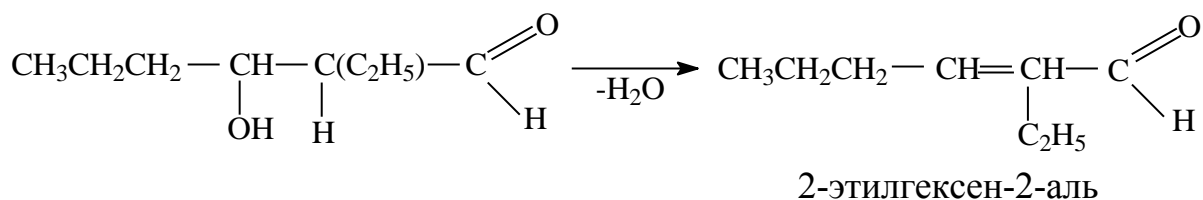
Решение. Реакция альдольной конденсации осуществляется по механизму нуклеофильного присоединения. Обязательным условием протекания этой реакции является наличие в одном из реагирующих карбонильных соединений подвижного атома водорода у α - атома углерода, т.е. СН-кислотного центра. Из двух предложенных альдегидов только бутаналь соответствует этому условию.



Под влиянием электроноакцепторной карбонильной группы в α - положении возникает СН-кислотный центр. В сильнощелочной среде происходит отщепление протона с образованием карбаниона, стабилизированного за счет делокализации отрицательного заряда. Карбанион выступает в роли нуклеофила по отношению ко второй молекуле бутанала.



Если полученный альдоль подвергнуть нагреванию в присутствии кислотного или основного катализатора, то образуется α,β - ненасыщенное соединение, т.е. происходит реакция дегидратация.

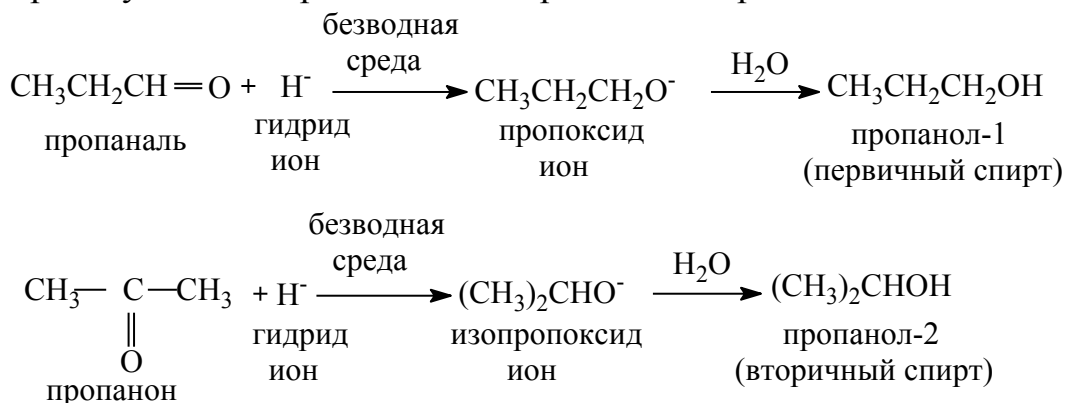


Реакцию конденсации альдегидов и кетонов, приводящую к образованию α,β - ненасыщенных карбонильных соединений, называют кротоновой конденсацией.

7. Какие соединения образуются при восстановлении пропаналь и пропанона гидридами металлов?

Решение. Альдегиды (пропаналь) восстанавливаются в первичные спирты, кетоны (пропанон) – во вторичные спирты по механизму нуклеофильного присоединения. Для восстановления обычно используется алюмогидрид лития LiAlH_4 .

На первой стадии реакции в безводной среде происходит присоединение гидрид- иона (источником его является LiAlH_4) к карбонильному атому углерода с получением алкоголята лития, который под действием воды гидролизует до первичного и вторичного спиртов соответственно.

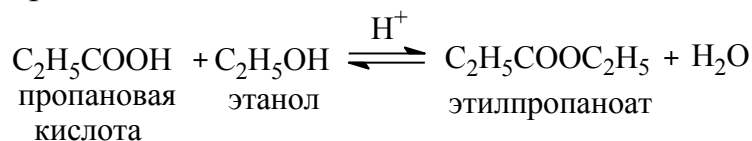


Нуклеофильное замещение в карбоновых кислотах и их функциональных производных.

8. Из каких исходных соединений можно получить этилпропаноат, используя реакцию этерификации?

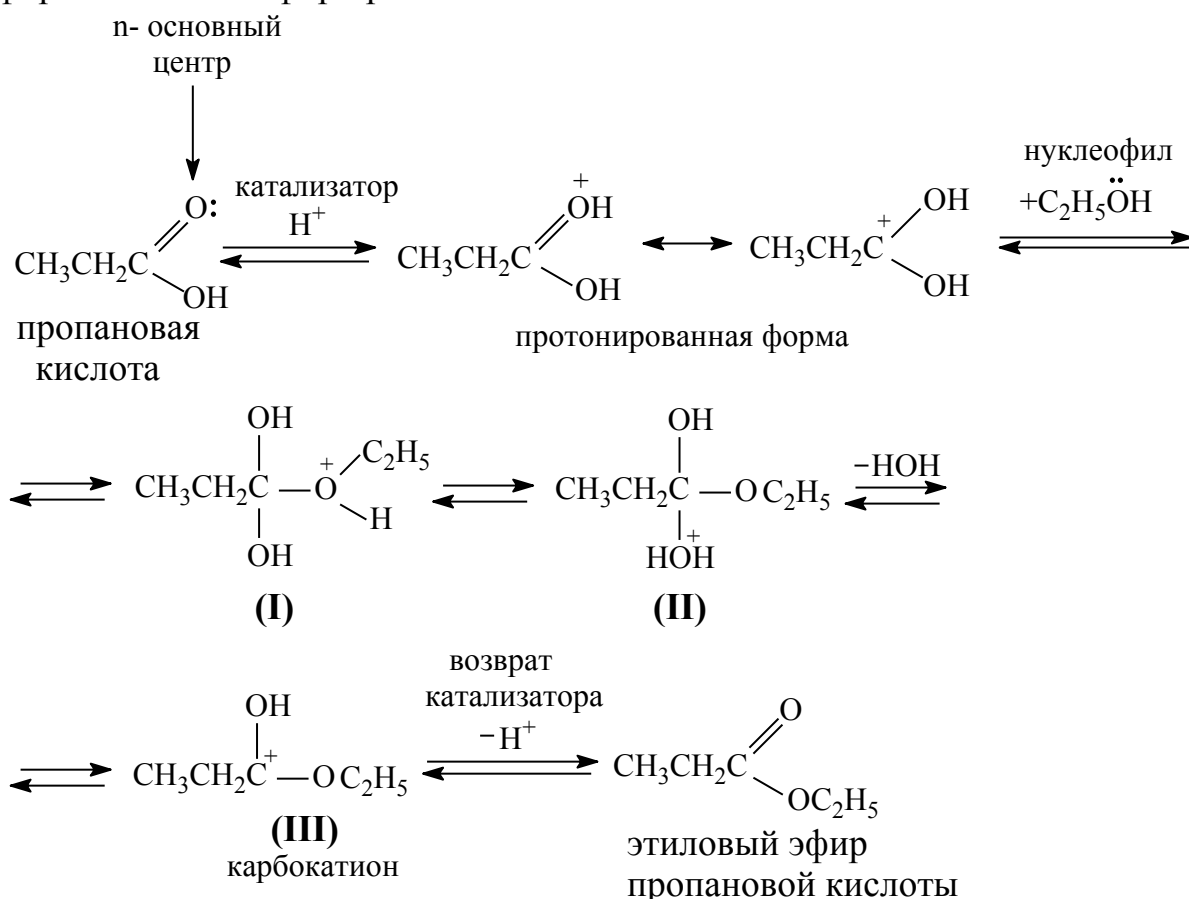
Решение. Реакция этерификации – образование сложных эфиров при взаимодействии кислот со спиртами. Сложные эфиры характеризуются наличием в структуре сложноэфирной группы $-\text{O}-\text{CO}-$. Реакция этерификации всегда проводится в присутствии каталитических количеств сильных кислот (серной, фосфорной). Реакция обратима: в обратном направлении протекает гидролиз сложного эфира. Реакция этерификации осуществляется по механизму нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридизованного атома углерода в карбоксильной группе. Этилпропаноат может

быть получен при взаимодействии пропановой кислоты и этанола в присутствии следов серной кислоты.



Протон H^+ (катализатор) реагирует с n-основным центром пропановой кислоты, в результате чего усиливается электрофильность карбонильного атома углерода. Молекула спирта (нуклеофильный реагент) за счет неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы взаимодействует с молекулой протонированной кислоты с образованием оксониевого иона (I) (реакция присоединения). Оксониевый ион (I) вследствие миграции протона переходит в оксониевый ион (II).

Образующийся после выделения термодинамически устойчивой молекулы воды (реакция отщепления) карбокатион (III) стабилизируется путем выброса протона (возврата катализатора), при этом получается сложный эфир – этиловый эфир пропановой кислоты..



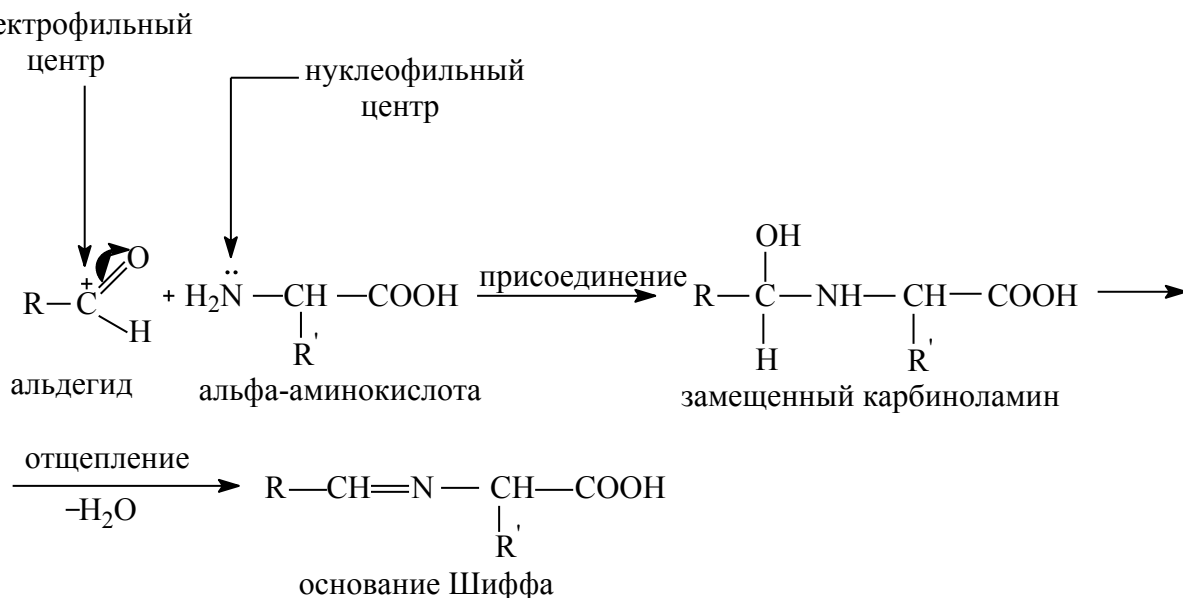
В результате реакции этерификации происходит замещение в карбоксильной группе пропановой кислоты гидроксид – иона на этоксид – ион. Этоксид – ион $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ является менее стабильной группой, чем гид-

роксид- ион HO^- , который переводится в хорошую уходящую группу – молекулу воды.

9. Образование оснований Шиффа часто происходит в процессах превращений α -аминокислот в организме. Какая из функциональных групп молекулы α -аминокислоты принимает участие во взаимодействии с альдегидами?

Решение. α -Аминокислоты относятся к гетерофункциональным соединениям. Их реакционная способность определяется совокупностью химических свойств карбоксильной группы, аминогруппы и дополнительных функциональных групп, содержащихся в радикале.

Атом углерода карбонильной группы в альдегидах, являясь электрофильным центром, взаимодействует с аминогруппой α -аминокислоты, обладающей нуклеофильными свойствами за счет неподеленной пары электронов атома азота.



Реакция протекает по механизму нуклеофильного присоединения – отщепления через стадию образования замещенного карбиноламина (с формальдегидом реакция заканчивается на стадии получения N-метиллольного производного). Конечным продуктом реакции является замещенный имин (основание Шиффа).

13 ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

13.1 Алифатические углеводороды.

Алканы.

1. С помощью реакции Вюрца получить: а) изобутилбензол; б) изопропилбензол.

2. Какова структурная формула углеводорода C_5H_{12} , если при его окислении образуется третичный спирт, а нитровании – третичное нитропроизводное.
3. Установите строение углеводорода C_8H_{18} , если он может быть получен по реакции Вюрца из первичного галогеналкила в качестве единственного продукта реакции, а при его мононитровании образуется третичное нитросоединение.
4. Какие углеводороды получаются при действии Na на смесь 1-хлорбутана и 2-хлорбутана? Назовите полученные соединения по ИЮПАК.
5. При нагревании иодистого изобутила с иодистоводородной кислотой в запаянной трубке получается углеводород. Напишите уравнение реакции полученного вещества с разбавленной HNO_3 .
6. Исходя из изобутилбромида, предложите путь получения изобутана и углеводорода с удвоенным числом углеродных атомов.
7. Напишите реакции хлорирования и нитрования (по Коновалову) 2-метилбутана.
8. Напишите общую формулу гомологического ряда алканов. Какие виды изомерии характерны для алканов? Ответ иллюстрируйте структурными формулами веществ.
9. Какие углеводороды получаются при действии металлического натрия на смесь: а) иодистого метила и иодистого изобутила; б) иодистого этила и иодистого изопропила; в) бромистого пропила и бромистого *втор*-бутила; г) бромистого пропила и бромистого изоамила.
10. Напишите структурную формулу органического вещества состава C_5H_{12} , если известно, что при его хлорировании получается преимущественно третичное хлорпроизводное, а при нитровании – третичное нитросоединение. Объясните, почему замещение наиболее легко происходит у третичного атома углерода.
11. Получите 3-этилпентан: а) гидрированием непредельного углеводорода; б) восстановлением галогенопроизводного. Сколько изомерных соединений можно использовать для этого в каждом случае?
12. Напишите схемы получения изобутана (любым способом) и его нитрования.
13. Превратите бромистый изобутил в предельный углеводород: а) с тем же строением углеродного скелета; б) с удвоенным числом углеродных атомов.
14. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь:
 - а) иодистого метила и иодистого изобутила;
 - б) иодистого этила и иодистого изопропила;

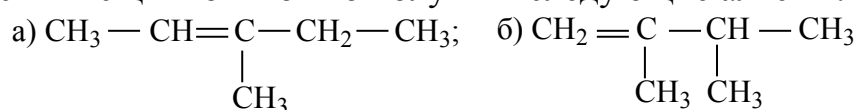
- в) бромистого пропила и бромистого *втор*-бутила;
г) бромистого пропила и бромистого *трет*-бутила;
д) бромистого этила и бромистого изопентила.
15. Получите с помощью реакции Вюрца следующие углеводороды:
а) 2,3-диметилбутан; б) 3-метилпентан; в) 2,3-диметилпентан; г) 2,4-диметилгексан; д) 2-метилгексан; е) 2,5-диметилгексан; ж) 2,4-диметилгептан; з) 2,2,3-триметилбутан; и) 2,7-диметилоктан; к) 2,2,4-триметилпентан.
16. Из каких галогеналкилов можно получить 3,4-диметилгексан реакцией Вюрца? Какой галогеналкил наиболее целесообразно применить в этом случае?
17. Какие углеводороды получатся из бромистого этилмагния, бромистого изопропилмагния и бромистого изобутилмагния при взаимодействии их с водой?
18. Реакцией Вюрца получите один из углеводородов состава C_6H_{14} , имеющий разветвленный углеродный скелет. Покажите механизм реакции.
19. Превратите бромистый изопентил в предельный углеводород:
а) с тем же строением углеродного скелета и тем же числом углеродных атомов;
б) с удвоенным числом углеродных атомов.
20. Используя натриевую соль соответствующей карбоновой кислоты, получите 3-метилпентан. Напишите реакцию нитрования углеводорода и механизм этой реакции.
21. Напишите схему получения 2,2,3-триметилпентана и реакции его с хлором и азотной кислотой (по Коновалову). Напишите механизм этих реакций.
22. Напишите схему получения изобутана любым способом и уравнения реакций его нитрования и сульфохлорирования.
23. Получите этан, бутан и 2,3-диметилбутан электролизом водных растворов калиевых солей органических кислот соответствующего строения.
24. Получите 3-этилпентан гидрированием непредельного углеводорода и восстановлением галогенпроизводного.
25. Напишите уравнения реакций сульфохлорирования, сульфоокисления и нитрования (по Коновалову) 2-метилпентана. По какому механизму протекают эти реакции?
26. С помощью реакции Вюрца получить: а) изобутилбензол; б) изопропилбензол.
27. Какова структурная формула углеводорода C_5H_{12} , если при его окислении образуется третичный спирт, а при нитровании – третичное нитропроизводное.

28. Установите строение углеводорода C_8H_{18} , если он может быть получен по реакции Вюрца из первичного галогеналкила в качестве единственного продукта реакции, а при его мононитровании образуется третичное нитросоединение.
29. Какие углеводороды получаются при действии Na на смесь 1-хлорбутана и 2-хлорбутана? Назовите полученные соединения по ИЮПАК.
30. При нагревании иодистого изобутила с иодистоводородной кислотой в запаянной трубке получается углеводород. Напишите уравнение реакции полученного вещества с разбавленной HNO_3 .
31. Исходя из бромистого пропила, получите:
- $CH_3-CH_2-CH_3$
 - $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
 - $CH_3-CH=CH_2$
32. Исходя из изобутилбромида, предложите путь получения изобутана и углеводорода с удвоенным числом углеродных атомов.
33. Напишите структурные формулы соединений в схеме и назовите их:
- $$\text{бутан} \xrightarrow{Cl_2, h\nu} \text{А} \xrightarrow[\text{в спирте}]{KOH} \text{Б} \xrightarrow{Br_2} \text{В} \xrightarrow[\text{в спирте}]{2 KOH} \text{Г} \xrightarrow{H_2O} \text{Д}$$
34. Напишите реакции хлорирования и нитрования (по Коновалову) 2-метилбутана.
35. Напишите формулы соединений в схеме и назовите их:
- $$CH_4 \xrightarrow{1400^\circ C} \text{А} \xrightarrow[Cu_2Cl_2]{NH_4Cl} \text{Б} \xrightarrow[Fe]{H_2} \text{В} \xrightarrow{Br_2} \text{Г}$$

Алкены (этиленовые углеводороды)

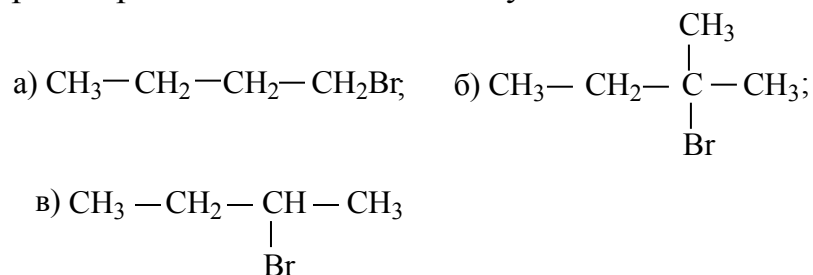
- Напишите реакции 2-метилбутена со следующими веществами:
 - хлором (условия)
 - азотной кислотой
 - перманганатом калия.
- Из 3-метилпентанол-1 получить 3-метилпентен-2.
- Установить строение углеводорода C_6H_{12} , если он обесцвечивает бромную воду, при гидратации образует третичный спирт $C_6H_{13}OH$, при озонлизе дает пропанон и пропаналь.
- Написать реакцию 2-метилбутена-2 со следующими веществами:
 - HCl
 - H_2O (условия)
 - $KMnO_4$
 - O_3
- Из бутена-2 получить бутанон.

6. Напишите формулы дигалогенопроизводных, из которых при взаимодействии с цинком можно получить следующие алкены:



Углеводы и дигалогенопроизводные назовите.

7. Написать реакцию с озоном 2-метилпентена-2 и разложение озонида водой.
8. Какой алкен образуется предпочтительно в каждом случае при обработке раствором КОН в этаноле следующих алкилгалогенидов:



Каков порядок изменения реакционной способности этих трех алкилгалогенидов?

9. Осуществить цепочку превращений: ацетилен → этилен → дигидроксиэтан.
10. Напишите реакции бутен-1 со следующими веществами:
- а) H_2SO_4
б) H_2O (условия)
в) KMnO_4 (H_2O)
г) O_3
11. Получите любым способом 2-метил-3-изопропилгексен-2. Напишите для него уравнения реакций:
- а) HBr
б) KMnO_4 (H_2O)
г) O_3
12. Получите любым способом 2-метилбутен-1.
13. Напишите реакции электрофильного присоединения следующих реагентов к 2-метилбутену-2:
- а) H_2SO_4
б) H_2O (условия)
в) HCl
г) Br_2
14. Какой углеводород получится, если на 3,3-диметилбутен-1 подействовать бромом, а затем избытком спиртового раствора щелочи?
15. Какой углеводород получится при действии спиртового раствора щелочи на 2-бром-2-метилбутан. Назовите его. Напишите для него реакции с HCl и O_3 .

16. Из бутен-1 получить бутен-2.
17. Дано вещество: 2-метилбутен-2. Запишите формулы вещества и двух его гомологов, назовите.
18. Запишите уравнения и назовите полученные соединения:
 - а) гидрирование пропена;
 - в) гидратация пропена;
 - г) присоединение HCl к гексену-1.
19. Запишите уравнения и назовите полученные соединения:
 - а) неполное окисление кислородом воздуха пропена;
 - б) полимеризация гексена-2;
 - в) полное окисление бутена;
 - г) присоединение HBr к пентену-2.
20. С какими из перечисленных веществ взаимодействует пропен: H₂O, O₃, H₃PO₄, Br₂? Запишите возможные уравнения реакций, назовите получившиеся вещества.
21. Дано вещество: 2-метилпентен-2. Запишите формулы вещества и двух его гомологов, назовите.
22. Запишите уравнения и назовите полученные соединения:
 - а) гидрирование 2-метилпропена;
 - б) присоединение брома к гексену-3;
 - в) гидратация бутена-2;
 - г) полимеризация гептена-1.
23. С какими из перечисленных веществ взаимодействует бутен-1: H₂O, HNO₃, Cl₂, HBr? Запишите возможные уравнения реакций, назовите получившиеся вещества.
24. С какими из перечисленных веществ взаимодействует пентен-2: H₂O, NaOH, HCl, раствор KMnO₄, Cl₂? Запишите возможные уравнения реакций, назовите получившиеся вещества.
25. Получите 4-метилпентен-2 из 4-метилпентена-1 и окислите концентрированным раствором KMnO₄.
26. Получите любым способом 2-метилбутен-1. Напишите для него уравнения реакций с HBr.
27. Какие углеводороды получаются при действии цинка на дигалогенопроизводные: а) 2,3-дибромпентан; б) 2,3-дибром-2-метилпентан?
28. Из соответствующего галогенопроизводного получите 3-метилпентен-2. Используйте реакцию озонирования для доказательства его строения.
29. Какой углеводород получится при действии спиртового раствора щелочи на 2-бром-2-метилбутан? Назовите его. Напишите для него реакции с HCl и H₂SO₄.
30. Назовите главный продукт, образующийся при взаимодействии HCl:

- а) с 2-метилпропеном
 б) с 2-метилбутеном-2.
31. Напишите реакции 2-метилбутена со следующими веществами:
 а) хлором (условия)
 б) азотной кислотой
 в) перманганатом калия.
32. Из 3-метилпентанол-1 получить 3-метилпентен-2. Установить строение углеводорода
33. Напишите формулы соединений в схеме и назовите их:
- $$\text{бутен-1} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{А} \xrightarrow[\text{в спирте}]{\text{KOH}} \text{Б} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{В} \xrightarrow{\text{Zn}} \text{Г} \xrightarrow{\text{O}_3} \text{Д}$$
34. Как осуществить следующие превращения:
- $$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
35. Напишите формулы соединений в схеме и назовите их:
- $$\text{бутен-1} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{А} \xrightarrow[\text{в спирте}]{\text{KOH}} \text{Б} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{В} \xrightarrow[\text{спирте}]{2 \text{ KOH}} \text{Г}$$

Алкины (ацетиленовые углеводороды)

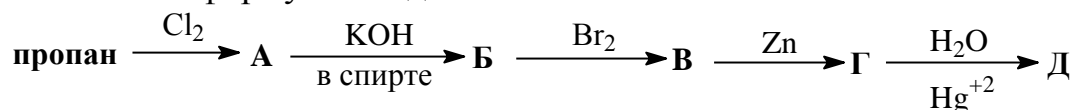
- Из пропина получить пропанон.
- Какие углеводороды получаются при действии избытка спиртового раствора KOH на:
 - 1,5-дибромгексан
 - 1,4-дихлор-3-метилпентан
- С помощью каких реактивов можно осуществить приведенный ряд превращений (написать уравнения реакций)

$$2\text{-бромбутан} \rightarrow \text{бутен-2} \rightarrow 2,3\text{-дибромбутан} \rightarrow \text{бутин-2} \rightarrow 2,2\text{-дихлорбутан}$$
- Напишите реакции пропина со следующими веществами (по 1 молю):
 - водород (катализатор)
 - бром
 - бромистый водород
 - вода (катализатор)
- Из ацетилена, используя только неорганические реагенты синтезируйте этилбензол.
- Из карбида кальция получите бутанон.
- Из ацетилена получить н-бутан.
- Как из ацетилена при помощи неорганических реактивов получить н-бутан?

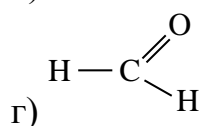
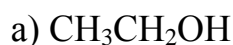
9. Напишите реакции пропина со следующими веществами (по 1 молю):
- водород (катализатор)
 - бром
 - бромистый водород
 - вода (катализатор)
10. С помощью каких реактивов и в каких условиях можно превратить бутин-1 в бутин-2?
11. Написать структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов C_7H_{12} , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов. Назовите их.
12. Осуществить превращения: карбид кальция \rightarrow ацетилен \rightarrow хлорэтен \rightarrow ацетилен
13. Какой углеводород получится, если на 3,3-диметилбутен-1 подействовать бромом, а затем избытком спиртового раствора щелочи.
14. Осуществить превращения:
дихлорэтан \rightarrow ацетилен \rightarrow бутадиен-1,3.
15. Из ацетилена получите бутин-2 и бутен-2
16. Из ацетилена получите этиловый эфир этановой кислоты.
17. Из пропина получите 2-аминопропан. Напишите для последнего реакцию с хлористым ацетилом.
18. Из 3-метилпентанол-1 получить 3-метилпентен-2.
19. Из карбида кальция получите винилацетилен.
20. Написать реакции пропина со следующими веществами:
- этанолом
 - уксусной кислотой
 - этаналем
 - металлическим натрием
21. Напишите уравнения реакций: а) горение ацетилена в кислороде; б) гидратации ацетилена в присутствии катализатора; в) гидрирования пропина. Назовите продукты реакций.
22. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
 $CaC_2 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow A \rightarrow C_2H_5Cl$
Назовите вещество А.
23. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
 $CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow x \rightarrow C_2H_4Br$
Назовите вещество х.
24. С какими из нижеперечисленных веществ будет реагировать ацетилен: бром, водород, хлороводород? Напишите уравнения возможных

реакций, укажите условия их протекания и назовите образующиеся вещества.

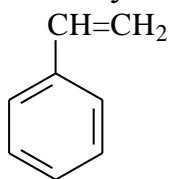
25. Технический карбид кальция массой 20 г обработали избытком воды, получив ацетилен, при пропускании которого через избыток бромной воды образовался 1,1,2,2-тетрабромэтан массой 86,5 г. Определите массовую долю CaC_2 в техническом карбиде.
26. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов, образующих при гидрировании 2,2-диметилгексан.
27. Используйте пропиловый спирт для получения метилацетилена.
28. Получите 4-метилпентин-2 из 1-бром-4-метилпентана.
29. Из карбида кальция получите бутин-1.
30. Из бромистого бутила получите бутин-2.
31. Из ацетона и иодистого метила получите 3-гидрокси-3-метилбутин-1.
32. Напишите формулы соединений в схеме и назовите их:



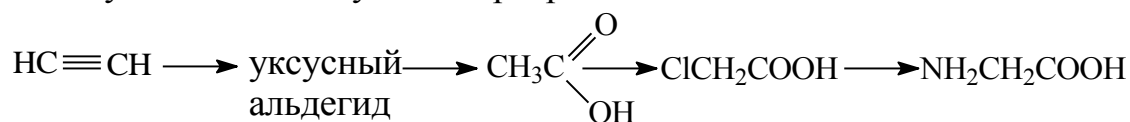
33. Напишите схемы реакций пропина со следующими веществами:



34. Из карбида кальция получите стирол



35. Осуществите следующие превращения:

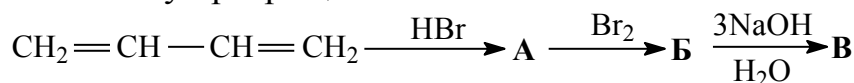


Алкадиены (диеновые углеводороды)

1. Напишите уравнения реакций 2-метилбутадиена-1,3 со следующими веществами при низких температурах и при соотношении 1:1
- а) H_2
- б) HBr

2. Напишите реакции полимеризации метилбутадиена и пропина.
3. Осуществить превращения:
дихлорэтан → ацетилен → бутадиен-1,3
4. Напишите уравнения реакций получения дивинила из ацетилена с промежуточным образованием уксусного альдегида.
5. Напишите уравнения реакций 1,4-присоединения при взаимодействии эквимольных количеств:
 - а) HCl
 - б) Br₂ с 2-метилпентадиеном-1,3
6. Какой углеводород получится при действии спиртового раствора щелочи на 2-бром-2-метилбутан. Назовите его.
7. Напишите схему получения хлоропрена из ацетилена.
8. Напишите уравнения взаимодействия 2-метилпентадиена-1,3:
 - а) с бромом;
 - б) с бромистым водородом.
9. Напишите уравнения реакций димеризации для: а) изопрена; б) хлоропрена.
10. Напишите структурную формулу углеводорода C₆H₁₀, если известно, что в результате его озонлиза получают формальдегид и янтарный диальдегид.
11. Напишите все возможные изомеры, получающиеся в результате присоединения одной молекулы HBr:
 - а) к хлоропрену;
 - б) к изопрену.Условия и катализаторы самые разнообразные.
12. Получите дивинил и изопрен дегидрогенизацией соответствующих смесей предельных и этиленовых углеводородов.
13. Получите дивинил из ацетилена с промежуточным образованием:
 - а) уксусного альдегида;
 - б) пропаргилового спирта; винилацетилена.
14. Получите изопрен: а) из ацетилена по методу Фаворского; б) из изобутилена и формальдегида.
15. Получите дивинил по способу Лебедева. Напишите для дивинила реакции гидрирования, бромирования и гидробромирования.
16. Напишите схему получения хлоропрена из ацетилена, реакцию его полимеризации. Используйте озонлиз для доказательства строения полимера.
17. Напишите реакции димеризации для пиперилена и хлоропрена.
18. Напишите реакции взаимодействия 2-метил-1,3-пентадиена с бромом и бромистым водородом.

19. Напишите реакции 1,4-полимеризации: а) 2-метил-1,3-бутадиена; б) 1,3-пентадиена. Используйте озонирование для доказательства строения полученных полимеров.
20. Получите 2,3-диметил-1,3-бутадиен и подвергните его полимеризации.
21. Напишите структурную формулу углеводорода состава C_6H_{10} , если известно, что в результате его озонлиза получают:
- формальдегид CH_2O и янтарный альдегид $ОНССН_2СН_2СНО$;
 - формальдегид и диацетил $СН_3СОСОСН_3$.
22. Напишите формулу строения углеводорода состава C_5H_8 , если в результате разложения продуктов его озонлиза получают формальдегид CH_2O , уксусный альдегид CH_3CHO и глиоксаль $ОНС-СНО$.
23. Установите строение диенового углеводорода состава C_6H_{10} , если известно, что присоединяя одну молекулу брома, он образует продукт состава $C_6H_{10}Br_2$, в результате озонлиза которого получается бромацетон $СН_2ВrСОСН_3$.
24. При окислении углеводорода C_8H_{14} образуются ацетон $СН_3СОСН_3$ и щавелевая кислота $НООС—СООН$. Какова структура этого углеводорода?
25. Напишите схему превращений:

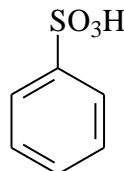
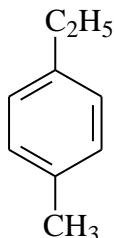


Назовите А, Б, В.

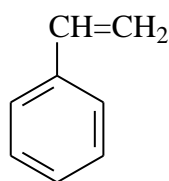
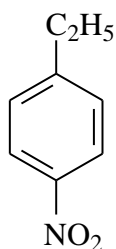
13.2 Ароматические углеводороды.

Замещение в ароматическом ряду

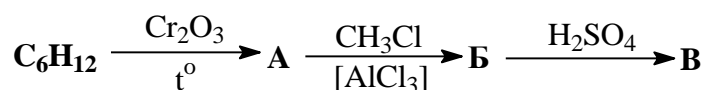
- Определите строение углеводорода C_8H_6 , если он реагирует с бромом, металлическим натрием, а при окислении дает бензойную кислоту. Напишите уравнения реакций.
- Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК:



- Напишите реакцию взаимодействия метилбензола с перманганатом калия. Укажите условия реакции, назовите продукт.
- Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК:

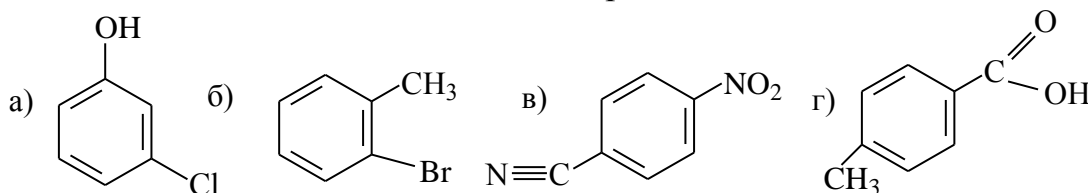


5. К каким продуктам приводит взаимодействие бензола с бромом в присутствии кислоты Льюиса. Назовите продукт реакции.
6. Напишите уравнения реакции взаимодействия бензола с хлорэтаном в присутствии кислоты Льюиса. Назовите полученное соединение.
7. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов. Назовите их.

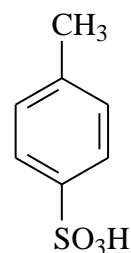
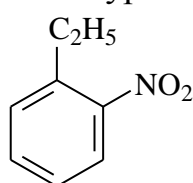
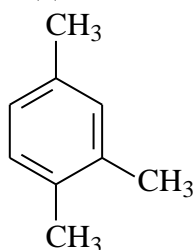


8. Напишите уравнения реакции взаимодействия бензола с хлором. Укажите условия протекания.
9. Какие соединения получают при мононитровании следующих соединений:
 - а) толуол
 - б) нитробензол
 - в) 1,2-диметилбензол.
10. Определите строение вещества $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$, хлорирование которого с избытком хлора при нагревании приводит к образованию соединения $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_2\text{Cl}_3$, образующего при гидролизе п-нитробензойную кислоту.

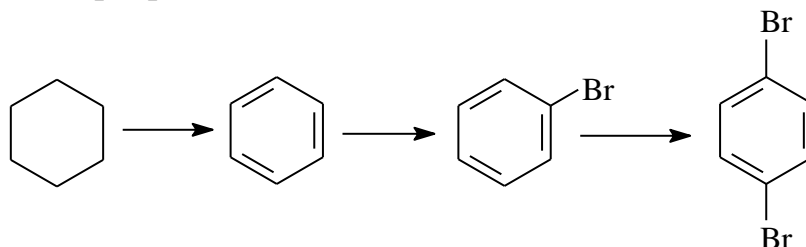
11. Указать вещества с согласованной ориентацией заместителей:



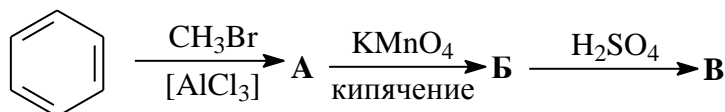
12. Какое соединение получится по реакции Фриделя-Крафтса между бензолом и хлористым изопропилом? Какое тривиальное название имеет полученный продукт?
13. Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК:



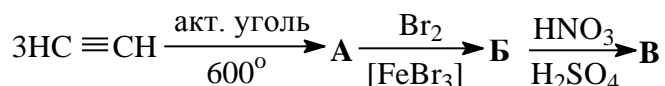
14. Из бензола получите:
 а) 5-бром-2-толуолсульфокислоту
 б) 4-хлор-3-сульфобензойную кислоту
15. Предложите схему синтеза орто-нитротолуола из бензола.
16. С помощью каких реактивов и в каких условиях можно осуществить следующие превращения:



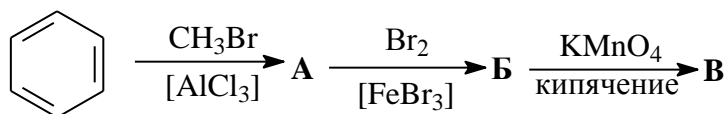
17. Какие соединения образуются при нагревании с AlCl_3 следующих соединений:
 а) 2-хлорбутан и толуол
 б) 1-хлорпропан и нитробензол
18. Получите всеми известными вам способами этилбензол. Напишите возможные пути его окисления.
19. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов. Назовите их.



20. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов. Назовите их:



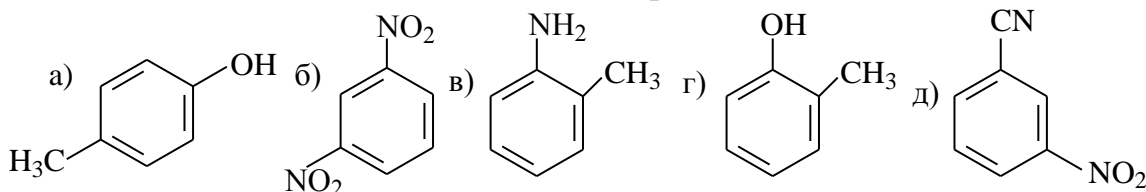
21. Напишите уравнения реакций окисления раствором перманганата:
 а) толуола; б) изопропилбензола; в) бутилбензола; г) орто-ксилола;
 д) цимола.
22. Установите строение углеводорода C_8H_6 , обесцвечивающего бромную воду, образующего белый осадок с аммиачным раствором окиси серебра, а при окислении дающего бензойную кислоту.
23. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов. Назовите их.



24. Установите строение ароматического углеводорода C_8H_{10} , при окислении которого получается фенилендикарбоновая кислота, а при нитровании – только одно мононитропроизводное.

25. Проведите нитрование соединений: а) хлорбензола; б) этилбензола; в) кумола; г) нитробензола; д) бензойной кислоты; е) фенола; ж) *орто*-нитроэтилбензола. Какие из них нитруются легче, чем бензол? Почему?

26. Укажите вещества с согласованной ориентацией заместителей:

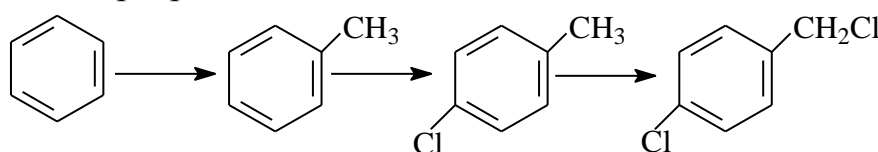


27. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь галогенопроизводных:

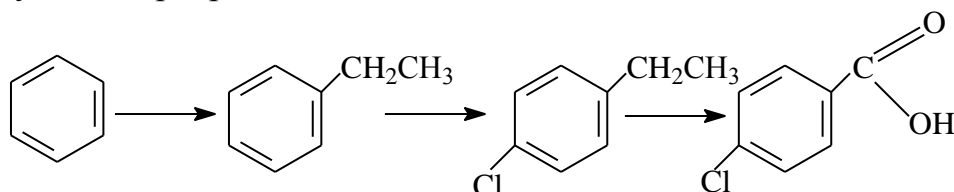
- а) бромбензола и бромистого изопропила;
 б) хлористого бензила и хлористого этила; в) *орто*-бромтолуола и бромистого этила?

28. Получите любым способом этилбензол и подвергните его окислению KMnO_4 и кислородом воздуха в присутствии катализатора.

29. С помощью каких реактивов и в каких условиях можно осуществить следующие превращения?

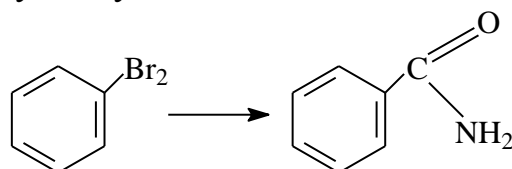


30. С помощью каких реактивов и в каких условиях можно осуществить следующие превращения:



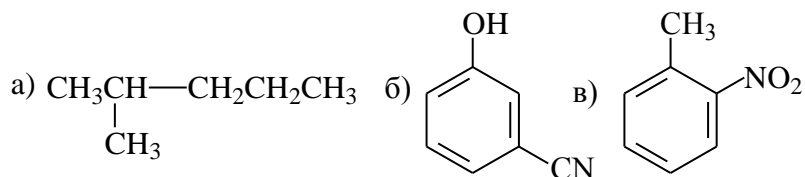
31. Углеводород состава C_9H_{12} при окислении образует бензолтрикарбоновую кислоту, а при бромировании в присутствии FeCl_3 только одно монобромпроизводное. Какова формула строения углеводорода C_9H_{12} ?

32. Предложите схему следующего синтеза:

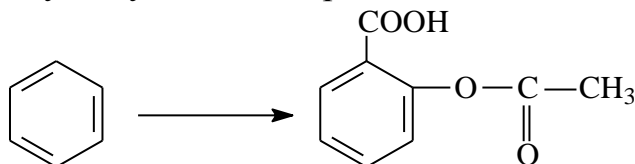


33. Напишите структурную формулу углеводорода C_9H_{10} обесцвечивающего бромную воду, при окислении хромовой смесью образующего бензойную кислоту, а при окислении по Вагнеру - 3-фенил-1,2-пропандиол.

34. Какие сульфокислоты получаются в результате сульфирования следующих соединений:



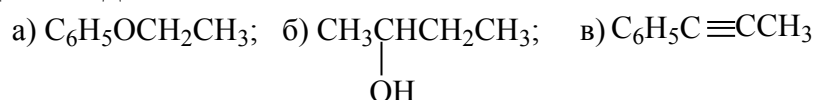
35. Напишите схему получения аспирина:



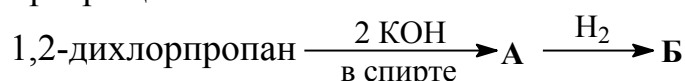
13.3 Галогенопроизводные углеводородов

- Из 3-метил-1-бутена получите 2-бром-3-метилбутан. Напишите для последней реакции с водным и спиртовым растворами щелочи.
- Напишите уравнение реакции взаимодействия 1,3-дихлор-3-метилбутана со спиртовым и водным растворами щелочи.
- Какой углеводород получится при действии спиртового раствора щелочи на 3-бром-2-метилпентан?
- Напишите схемы получения:
 - 2,2-дихлорбутана из 2,3-дихлорбутана;
 - 2-бром-3-метилбутана из бромистого бутила;
 - бромистого *втор*-бутила из бромистого бутила;
 - хлористого изопропила из пропилового спирта;
 - 2-хлор-2-метилбутана из 2-метил-1-бутена;
 - 1,2-дихлорэтана из этилового спирта.
- С помощью каких реагентов можно из бутилового спирта получить хлористый бутил? Укажите наиболее удобный метод получения.
- Получите любым способом хлористый изобутил и напишите для него уравнения реакций: с цианистым калием, аммиаком, этилатом натрия, спиртовым и водным растворами щелочи.
- Напишите уравнение реакции взаимодействия 1-бром-1-пентена с бромистым водородом. Полученное соединение назовите по систематической номенклатуре.
- Предложите схемы получения следующих галогенпроизводных: а) иодистого изобутила; б) метилэтилбромметана; в) 1-хлор-3-метилбутана; г) 2-хлор-3,3-диметилбутана; д) 1,2-дибромпентана.
- Из ацетилена получите бромистый этил, напишите для него уравнения реакций: а) с нитритом серебра; б) с магнием в среде абсолютного эфира.

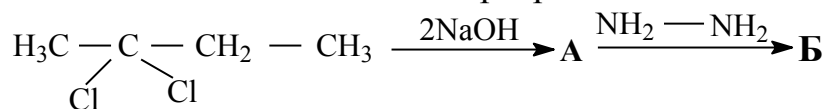
10. Используя ацетилен и неорганические реагенты, получите хлористый винил, хлористый этилиден.
11. Для хлористого изобутила напишите уравнение реакции со спиртовым раствором щелочи. На полученное соединение подействуйте бромом.
12. Из соответствующего этиленового углеводорода получите 2-йод-2-метилпентан и напишите уравнения реакций его с иодистым водородом, с магнием в среде абсолютного эфира.
13. Напишите реакцию гидролиза для следующих галогенпроизводных: а) 1-хлорбутан; б) 1,1-дихлорбутан; в) 2,2-дихлор-3-метилпентан; г) 1,2-дихлор-4-метилпентан; д) 1,1-трихлорбутан.
14. Из какого галогеналкила и с помощью каких реакций можно получить следующие соединения: пропан, пропилен, пропиловый спирт, пропилпропионат, пропиламин, пропилицианид и бромистый пропилмагний?
15. Из бромистого бутила получите 1-бутин.
16. Из соответствующего непредельного углеводорода получите 2-бром-2-метилбутан. Напишите для него уравнения реакций с аммиаком, нитритом серебра и ацетатом натрия.
17. Исходя, из органического галогенида, предложите методы синтеза следующих соединений:



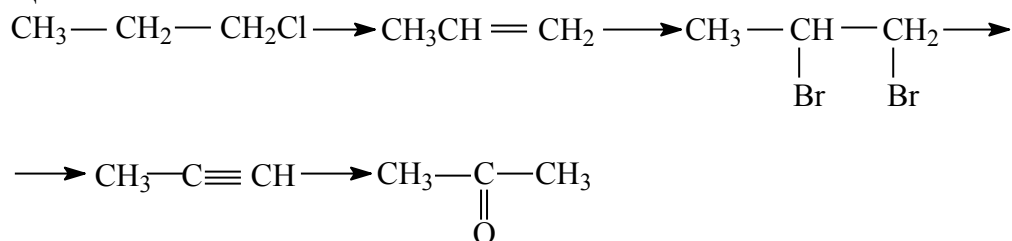
18. Получите 1-хлорпропан, 3-хлор-1-пропен и 2-хлор-1-пропен; объясните реакционную способность галогена всех хлорпроизводных на примере взаимодействия с водным раствором щелочи.
19. Осуществить превращения:



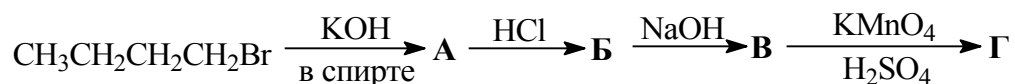
20. Напишите схемы последовательных превращений:



21. Действием каких реагентов можно осуществить следующие превращения:



22. Напишите формулы промежуточных и конечных веществ в следующей схеме:



23. Напишите уравнения реакций 2-метил-2,4-дихлорбутана со спиртовым и водным раствором щелочи.

24. Напишите схемы получения: а) 2-бром-3-метилбутана из бромистого изоамила; б) бромистого *втор*-бутила из бромистого бутила; в) 2-метил-2-хлорбутана из 2-метилбутена-1; г) 1,2-дихлорэтана из этилового спирта.

25. Из соответствующего этиленового углеводорода получите 2-иод-2-метилпентан. Напишите уравнения реакций его: а) с иодистым водородом; б) с магнием в среде абсолютного эфира.

26. Получите любым способом хлористый изобутил. Напишите для него уравнения реакций:

а) с цианистым калием;

б) с аммиаком;

в) с этилатом натрия;

г) со спиртовым и водным растворами щелочи.

27. Как из бромистого пропила получить: а) пропан; б) пропилен; в) пропиловый спирт; г) пропилпропионат; д) пропиламин; е) бутиронитрил?

28. Как, имея 1,1-дихлорпропан, можно получить пропионовую кислоту? Напишите уравнения реакций.

29. Напишите схему реакции между 1,2-дибром-3-метилбутаном и избытком спиртового раствора щелочи.

30. Предложите схемы получения следующих галогенопроизводных:

а) 2-хлорбутан

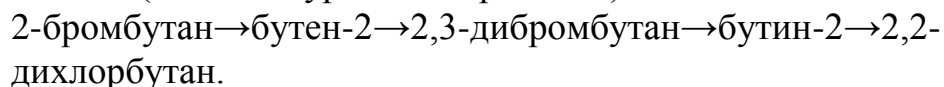
б) 1,2-дибромпентан

31. Какие углеводороды получают при действии избытка спиртового раствора KOH на:

а) 1,5-дибромгексан

б) 1,4-дихлор-3-метилпентан

32. С помощью каких реактивов можно осуществить приведенный ряд превращений (написать уравнения реакций):



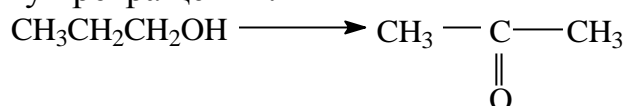
33. Из этана получите хлористый винил.

34. Из карбида кальция получите иодоформ.

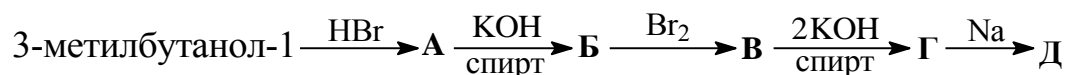
35. Из ацетилена получите 1,2-дибромбутан.

13.4 Спирты

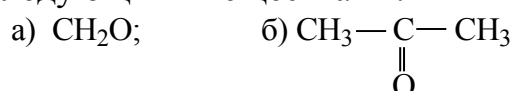
- Получите гидратацией соответствующих этиленовых углеводородов следующие спирты: а) 3,3-диметил-2-бутанол; 2-метил-2-пентанол; 3-метил-2-гексанол.
- Какие спирты образуются в результате щелочного гидролиза: а) бромистого *втор*-бутила; б) 1-иод-4-метил-пентана; в) 3-бром-1-бутена; г) этиленхлоргидрина; д) 2,3-дибромбутана? Назовите полученные соединения.
- Предложите схему превращений:



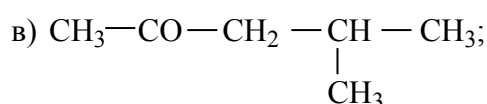
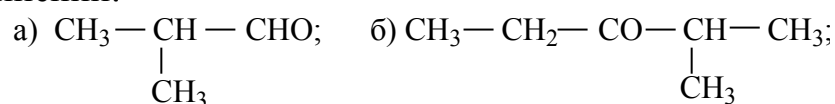
- Напишите формулы промежуточных и конечных веществ в следующей схеме:



- Какие соединения могут быть получены при взаимодействии метилмагнийхлорида со следующими веществами:

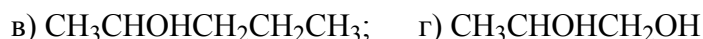
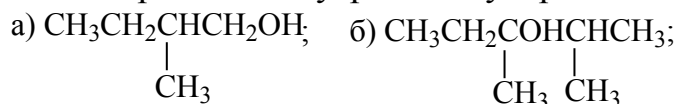


- Какие одноатомные спирты получатся при восстановлении следующих соединений:



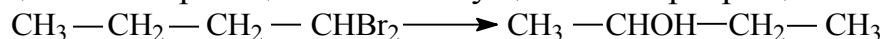
Для полученных спиртов напишите реакции дегидратации.

- Напишите уравнения реакций внутримолекулярной дегидратации:



Для каких из одноатомных спиртов дегидратация протекает легче?

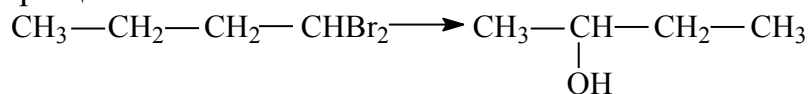
- С помощью каких реакций можно осуществить превращение:



- Исходя из бромистого этилмагния и любого второго подходящего компонента, получите реакцией Гриньяра следующие вещества:

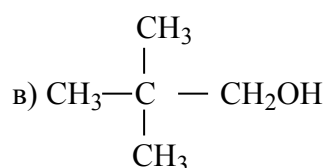
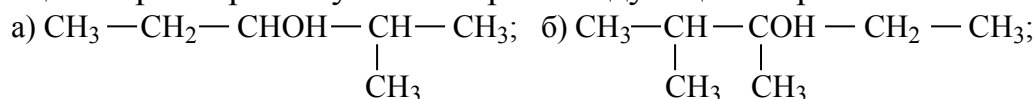
пропиловый спирт, бутиловый спирт, 3-пентанол, 3-метил-3-пентанол.

10. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращение:



11. Для одного из них напишите реакции взаимодействия с металлическим натрием, пятихлористым фосфором и иодистым этилмагнием.

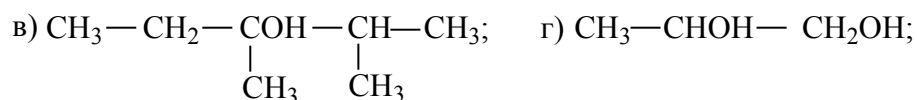
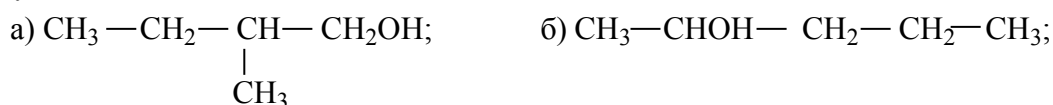
12. Реакцией Гриньяра получите спирты следующего строения:



Для этих спиртов напишите уравнения реакций окисления.

13. Какие соединения можно получить при взаимодействии пропилового спирта с серной кислотой в различных условиях?

14. Напишите уравнения реакций дегидратации следующих соединений:



Укажите для каких спиртов из приведенных одноатомных спиртов реакция дегидратации протекает легче. Какие дегидратирующие агенты вы знаете?

15. Используя в качестве исходного вещества ацетилен, напишите схемы получения: а) 1-бутанола; б) 2-бутанола; в) пропилового спирта; г) изопропилового спирта.

16. Напишите формулы промежуточных и конечных продуктов в следующей схеме:



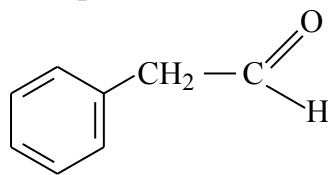
17. Получите любым способом изобутиловый спирт и напишите реакции взаимодействия его с трехбромистым фосфором, красным фосфором и иодом, иодистым водородом.

18. Получите любым способом 2,2,4-триметил-3-пентанол и напишите уравнения реакций спирта с иодистым метилмагнием, бромистоводородной кислотой, уксусной кислотой в присутствии H_2SO_4 .
19. Каким методом можно получить из ацетилену 3-бутин-1-ол?
20. Проведите реакцию гидратации для пропинола и 3-бутин-1-ола.
21. Используя реакцию Вагнера, получите из соответствующего непредельного соединения 2-метил-2,3-бутандиол. Напишите уравнение реакции образования из него гликолята меди.
22. Из пропилену получите глицерин и напишите для него реакции с уксусной и азотной кислотами.
23. Из 3-метилбутанола-1 получить 2-хлор-2-метилбутан.
24. Из этилового спирта получите $CHCl_3$.
25. Написать реакции пропанола с PCl_5 , цианистым водородом и кислородом.
26. Предложите промышленный способ получения глицерина из пропилену.
27. Напишите схемы превращений:
 $2\text{-бром-3-метилпентан} \rightarrow 3\text{-метилпентанол-2}$
28. Напишите схему синтеза пропанола-2 из этанола.
29. Какое карбонильное соединение может быть получено при взаимодействии этилмагниийодида с формальдегидом.
30. Получите спирты реакцией Гриньяра, исходя из: а) формальдегида и бромистого изопропилмагния; б) уксусного альдегида и бромистого *втор*-бутилмагния; в) метилэтилкетона и бромистого пропилмагния.
31. Какие спирты образуются в результате щелочного гидролиза: а) бромистого *втор*-бутила; б) 1-иод-4-метилпентана; в) 3-бромбутена-1; г) этиленхлоргидрина; д) 2,3-дибромбутана? Назовите спирты.
32. Получите любым способом 2,2,4-триметилпентанол-3. Напишите уравнения реакций его: а) с метилмагниийодидом; б) бромистоводородной кислотой; в) с уксусной кислотой в присутствии H_2SO_4 .

13.5 Альдегиды и кетоны

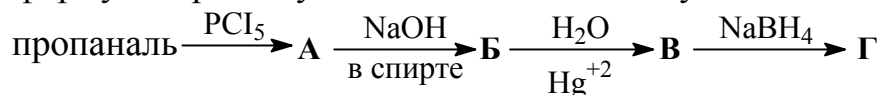
1. Напишите реакции гидролиза дигалогенопроизводных:
 - а) 1,1-дибром-3-метилпентана; б) 2-метил-3,3-дихлорпентана. Назовите полученные соединения.
2. Какие соединения получают при сухой перегонке кальциевых солей смесей следующих кислот: а) муравьиной и изомасляной; б) пропионовой и изовалериановой?
3. Получите 3-метилпентаналь окислением соответствующего спирта. Напишите для него уравнения реакций с пятихлористым фосфором, хлором, синильной кислотой.

4. Напишите схему альдольной и кротоновой конденсации для



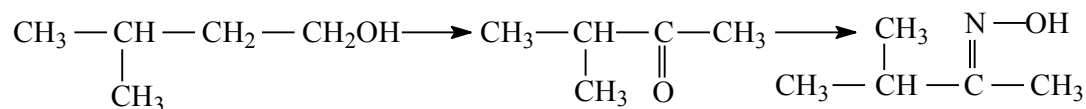
5. Предложите схемы получения ацетона из следующих исходных веществ: а) этиловый спирт; б) пропиловый спирт; в) пропилен.

6. Напишите формулы промежуточных веществ в следующей схеме:

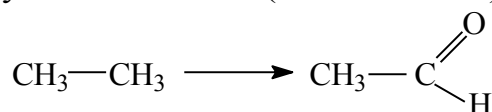


7. Гидратацией соответствующего ацетиленового углеводорода получите 4,4-диметилпентанон-2. Напишите для него уравнения реакций образования семикарбазона и фенилгидразона.

8. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:

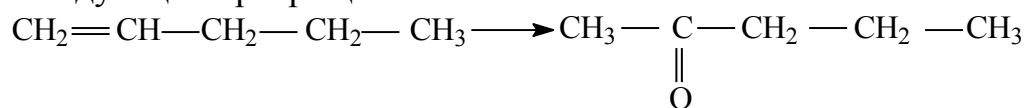


9. Получите из этана уксусный альдегид (ацетальдегид):



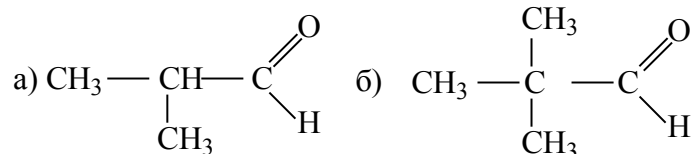
10. Из этилацетилена получите бутанон. Напишите для него уравнения реакции: а) с пятихлористым фосфором; б) с синильной кислотой; в) с гидросульфитом (бисульфитом) натрия; г) с гидроксиламином.

11. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



12. Напишите структурную формулу вещества $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, если известно, что оно образует гидросульфитное соединение, реагирует с гидроксиламином, дает реакцию серебряного зеркала и окисляется в изомаляную кислоту.

13. Напишите реакцию альдольной конденсации (если возможна) для следующих соединений:

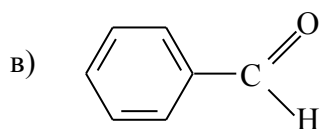
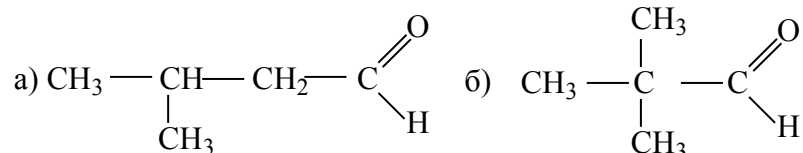


14. Соединение $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ образует фенилгидразон и оксим. При действии фуксинсернистой кислоты окрашивания не дает. При окислении об-

разует пропионовую и масляную кислоты. Определите строение соединения. Напишите уравнения указанных реакций.

15. Напишите схему взаимодействия *para*-толуилового альдегида со следующими веществами: а) синильной кислотой; б) гидросульфитом (бисульфитом) натрия; в) анилином; г) пятихлористым фосфором; д) диметиланилином; ж) ацетоном; з) спиртовым раствором цианистого калия.

16. Напишите уравнения альдольной и кротоновой конденсации (если возможно) для следующих соединений:



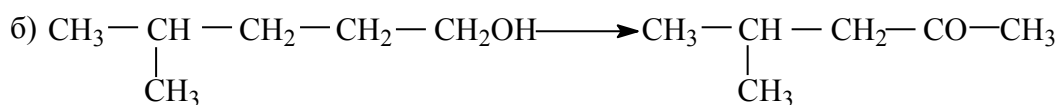
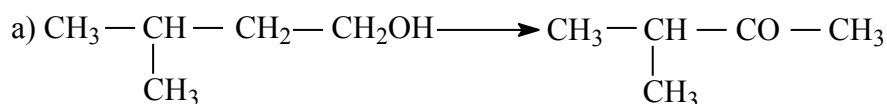
17. Какие соединения образуются в присутствии хлористого алюминия при взаимодействии следующих веществ:

а) этилбензола с хлористым ацетилом; б) толуола с хлористым пропионом; в) толуола с уксусным ангидридом?

18. Напишите уравнение реакции тримеризации уксусного альдегида.

19. Из этанола получите ацетон.

20. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



21. Из ацетилена получите бутанон-2.

22. Напишите реакции окисления следующих веществ хромовой кислотой: а) пропаналь; б) бутанон-2

23. Из карбида кальция получите ацетон.

24. Из уксусной кислоты получите бутанон.

25. Напишите схему получения иодоформа из ацетона.

26. Какие соединения получают при действии 2,4-динитрофенилгидразина и гидросиламина на пропаналь. Напишите уравнение реакций.

27. Какие соединения получаются при действии синильной кислоты на:
а) пропаналь; б) бутаналь.
28. Напишите уравнения реакции взаимодействия пропаналя со следующими веществами:
а) бисульфитом Na
б) синильной кислотой
в) гидросиламином
29. Из пропионового альдегида получите 3-окси-2-метилпентановую кислоту (через продукт альдольной конденсации) и подвергните ее нагреванию.
30. Напишите схему альдольной и кротоновой конденсации для пропионового альдегида.
31. Какие карбонильные соединения получатся в результате окисления или каталитического дегидрирования: а) 1-бутанола; б) 2-бутанола; в) 2-метил-1-бутанола; г) 2,4-диметил-1-пентанола; д) 3-метил-1-гексанола; е) 2-метил-3-пентанол; ж) 4,4-диметил-3-гексанола; з) триметиленгликоля; и) 2,4-пентандиола; к) 2,5-гептандиола?
32. Напишите реакции гидролиза следующих дигалогенпроизводных: 1,1-дибром-3-метилпентан; 3,3-дихлор-2-метилпентан. Назовите полученные соединения.
33. Какие альдегиды можно получить из пропилена реакцией оксосинтеза? Укажите условия реакции.
34. Проведите гидролиз соединений, полученных взаимодействием этилового спирта муравьиной кислоты с бромистым этилмагнием, иодистым изопропилмагнием, бромистым изобутилмагнием.
35. Получите 3-метилпентаналь окислением соответствующего спирта. Напишите для него уравнения реакций с пятихлористым фосфором, хлором, синильной кислотой, аммиаком. Приведите механизм реакции 3-метилпентанала с HCN.

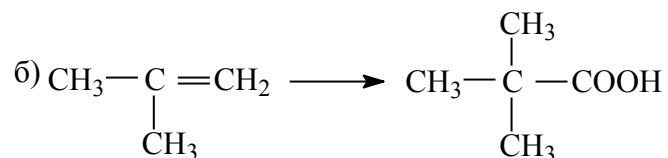
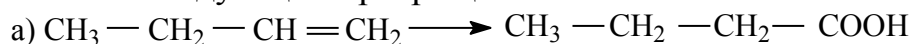
13.6 Карбоновые кислоты и их производные

- Из пропилового спирта получите масляную кислоту.
- Напишите для изомасляной кислоты уравнения реакций образования ангидрида и хлорангидрида всеми возможными способами.
- Напишите схему превращений:

$$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH}$$
- Из 1-хлорпропана получите пропионовую кислоту. Напишите уравнение реакции ее с хлористым тиоилом.

5. Получите ангидрид пропионовой кислоты из: а) пропионовой кислоты; б) пропионата натрия.

6. Напишите схемы следующих превращений:



7. Из бутилового спирта получите хлористый бутирил. Напишите уравнение реакции его с безводным ацетатом натрия.

8. Напишите уравнения реакций, отличающих муравьиную кислоту от других карбоновых кислот.

9. Напишите схему получения метакриловой кислоты из изомаляной кислоты. Какие производные метакриловой кислоты находят техническое применение?

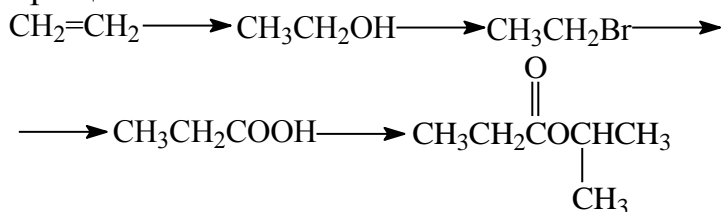
10. Предложите метод выделения масляной кислоты из смеси ее с бутиловым спиртом и хлористым бутилом.

11. Из ацетилена получите акрилонитрил метиловый эфир акриловой кислоты. Напишите схему полимеризации этих соединений.

12. Из *para*-нитроанизола получите *para*-метоксибензойную кислоту. Напишите для нее уравнения реакций: а) с гидроокисью натрия; б) с пятихлористым фосфором; в) с хлористым тиоилом.

13. Из этанола получите этилпропионат.

14. С помощью каких реагентов и в каких условиях можно осуществить следующие превращения:



15. Из пропана получите хлорангидрид пропионовой кислоты.

16. Из уксусной кислоты получите малоновую кислоту.

17. Получите пропановую кислоту из хлористого этила.

18. Напишите все производные карбоновых кислот для масляной кислоты (амиды, нитрилы, ангидриды, галоидангидриды, сложные эфиры, соли).

19. Напишите уравнения реакций взаимодействия 2,3-диметилбутановой кислоты:

а) с гидроксидом Na

б) этиловым спиртом

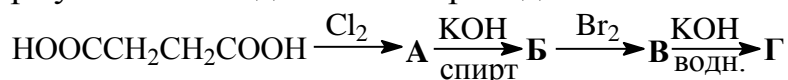
в) пятихлористым фосфором.

20. На винную кислоту подействуйте избытком уксусного ангидрида.
21. С помощью магнийорганических соединений получите 2-метилпентановую кислоту.
22. Напишите формулы промежуточных и конечных веществ в следующей схеме превращений:
- $$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{А} \xrightarrow{\text{Mg}} \text{Б} \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{В} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{Г} \xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{Д} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH}} \text{С}$$
23. Какие соединения получают при нагревании следующих кислот:
а) 2-оксипропановой; б) 4-окси-2-метилпентановой.
24. Из ацетиленов получите этиловый эфир этановой кислоты.
25. Напишите реакцию 3-метилпентанона с синильной кислотой. Подвергните гидролизу продукт реакции.
26. Получите бутановую кислоту, используя хлористый пропилен (двумя способами).
27. Назовите кислоту, которая получается при окислении:
а) изобутилового спирта
б) 3-метилгептанола
28. Напишите уравнения реакций окисления следующих соединений (укажите окислители и условия): а) изобутиловый спирт; б) 2-гексанон; в) 3-метилбутаналь; г) 2-метил-3-гексен; д) 2-метил-1,5-гександиол.
29. Получите изомасляную кислоту, используя реакции окисления этиленового углеводорода, спирты, альдегида, кетона.
30. Из бромистого этила получите пропионовую кислоту.
31. Из пропилового спирта получите масляную кислоту.
32. Напишите уравнения реакций, с помощью которых ацетон можно превратить в изомасляную кислоту.
33. Из бутилового спирта получите валериановую кислоту и напишите уравнения реакций образования ее хлорангидрида и амида.
34. Из 1-хлорпропана получите пропановую кислоту и напишите реакцию ее с хлористым тиоцианом.
35. С помощью магнийорганических соединений получите следующие кислоты: изомасляную, валериановую, 2-метилбутановую, 2,3-диметилбутановую.

13.7 Оксикислоты

1. Напишите уравнения реакций формальдегида, изомасляного альдегида, метилбутанона, 4-метилгексанона-3 с синильной кислотой. Проведите гидролиз продуктов присоединения. Назовите полученные соединения.

- Из пропионового альдегида через продукт альдольной конденсации получите 2-метил-3-оксипентановую кислоту. Напишите уравнения реакций взаимодействия ее: а) с уксусным ангидридом; б) с этиловым спиртом в присутствии серной кислоты.
- Получите из пропионовой кислоты молочную кислоту. Напишите для последнего уравнения реакции: а) с уксусным ангидридом; б) с хлористым водородом; в) с этиловым спиртом (условия?).
- Напишите проекционные формулы D- и L-глицериновой кислоты.
- Какие соединения образуются при щелочном гидролизе: а) α-бромпропионовой кислоты; б) β-хлормасляной кислоты; в) γ-хлорвалериановой кислоты; г) хлорянтарной кислоты? Назовите их по рациональной и систематической номенклатуре.
- Проведите циангидринный синтез, исходя из следующих соединений: а) формальдегид; б) ацетальдегид; в) пропионовый альдегид; г) ацетон; д) гликолевый альдегид. Назовите образующиеся соединения и укажите те из них, которые содержат асимметрический атом углерода. Будут ли полученные соединения реагировать с FeCl₃?
- Какие из перечисленных ниже соединений могут проявлять оптическую изомерию: а) 2-бромпропановая кислота; б) 2-метилпропановая кислота; в) 2-метилбутановая кислота; г) 3-метилбутановая кислота?
- Напишите формулы всех соединений в приведенной схеме:



Укажите, какие пространственные изомеры возможны для каждого из этих соединений.

- Напишите схемы реакций взаимодействия избытка хлористого водорода с кислотами: а) оксипропановой; б) α-оксималяной.
- Напишите уравнения реакций между: а) молочной кислотой и едким натром; б) γ-оксибутановой и гидроксидом кальция.

13.8 Углеводы. Моносахариды

- Напишите проекционные формулы: а) α- и β-галактозы; б) α- и β-фруктозы.
- Напишите формулы: а) метил-α-D-глюкопиранозид; б) метил-β-L-глюкопиранозид; в) метил-α-D-фруктофуранозид.
- Напишите уравнения реакций окисления и восстановления моноз: а) L-глюкозы; б) D-маннозы; в) D-галактозы.
- Напишите уравнения реакций фруктозы: а) с синильной кислотой; б) с гидросиламином; в) с уксусным ангидридом.

5. Сколько металлического серебра можно получить при взаимодействии 18 г глюкозы с аммиачным раствором окиси серебра, если выход реакции составляет 75% от теоретического. Какой объем газа (при н.у.) может выделиться при спиртовом брожении такого же количества глюкозы, если считать, что брожение протекает на 75%?
6. Напишите в виде открытой и циклической форм L-ксилозу. Назовите циклические формулы соединений.
7. Нарисуйте строение сахарозы, укажите характер связи между остатками моносахаридов и возможность взаимодействия с Ag_2O .
8. Нарисуйте таутомерные формы глюкозы и назовите их.
9. Напишите в виде открытой и циклической форм D-фруктозу. Назовите циклическую форму соединения.
10. Напишите строение молекулы амилозы, укажите характер связи между остатками моносахаридов и возможность взаимодействия с Ag_2O (уравнение реакции).
11. Нарисуйте таутомерные формы D-фруктозы и назовите их.
12. Напишите в виде открытой и циклической форм L-арабинозу. Назовите циклические формы соединений.
13. Напишите схему превращения альдопентозы в альдогексозу.
14. Напишите в виде открытой и циклической формы L-глюкозу. Назовите циклические формы соединений.
15. Окислите маннозу. Назовите продукт реакции.
16. Напишите уравнения реакции D-фруктозы:
 - а) с синильной кислотой
 - б) с гидроксиламином
 - в) с уксусным ангидридом.
17. На мальтозу подействовали метиловым спиртом в присутствии HCl . Какое вещество образовалось?
18. Напишите схему перехода в щелочной среде глюкозы во фруктозу.
19. Лактозу подвергните гидролизу. Для каждого полученного соединения напишите реакцию с этанолом в присутствии HCl .
20. Изобразите фрагменты амилозы и амилопектина по Хеурсу.
21. Напишите уравнения образования фруктозо-6-фосфата и рибо-5-фосфата.
22. Напишите схему перехода в щелочной среде глюкозы в галактозу.
23. Напишите формулу:
 - а) метил β , D-глюкофуранозид
 - б) метил α , D-глюкопиранозид
 - в) метил β , D-фруктофуранозид
24. Напишите в виде открытой и циклической форм D-арабинозу. Назовите циклические формы соединений.
25. Напишите схему превращения альдопентозы в альдогексозу.

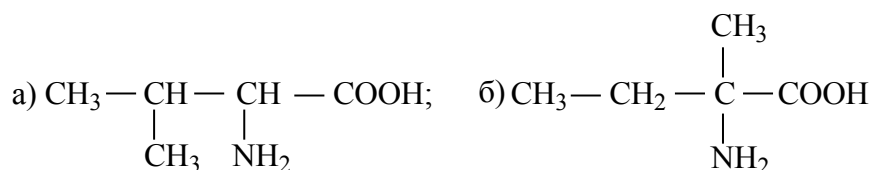
13.9 Нитросоединения. Амины

1. Напишите все возможные структурные формулы аминов C_3H_9N и $C_4H_{11}N$. Укажите первичные, вторичные и третичные амины.
2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых из этилена можно получить: а) этиламин; б) пропиламин; в) триэтиламин; г) хлористый тетраэтиламмоний.
3. Расположите следующие соединения в порядке возрастания их основных свойств: мочевина, метиламин, триметиламин, гидроокись тетраметиламмония, сукцинимид.
4. Из пропилового спирта получите диизопропиламин. Напишите для него уравнение реакции с азотистой кислотой.
5. Используйте ацетон для получения изопропиламина. Напишите для изопропиламина уравнения реакций: а) с хлористым ацетилом; б) с азотистой кислотой.
6. Получите всеми известными способами 2-аминобутан.
7. Из этилена получите пропиламин.
8. Из этанола получите этиламин. На этиламин подействуйте азотистой кислотой.
9. Используя фталимид (синтез Габриэля), получите этиламин.
10. Подействуйте азотистой кислотой на 1-аминопропан и 2-аминопропан.
11. Напишите уравнения реакций, с помощью которых из этилена можно получить: а) этиламин; б) пропиламин; в) триэтиламин; г) этилпропиламин; д) хлористый тетраэтиламмоний.
12. Напишите схему превращения изобутилена в *трет*-бутиламин.
13. Напишите реакции, с помощью которых масляную кислоту можно превратить в бутиламин.
14. Получите триметиламин, используя в качестве исходных веществ: а) метиловый спирт; б) формальдегид.
15. Получите изобутиламин, используя следующие исходные вещества: а) изопропиловый спирт; б) изомасляную кислоту; в) изовалериановую кислоту.
16. Из триметилуксусной кислоты получите 2,2-диметилпропиламин.
17. Используя в качестве исходного вещества изовалериановый альдегид, получите изопентиламин.
18. Используя ацетилен в качестве основного исходного продукта, получите метиламин, этиламин, пропиламин.
19. Напишите реакции получения изопентиламина из следующих веществ: а) хлористого изопентила; б) изобутилового спирта; в) изобутилуksусной кислоты.

20. Расположите следующие соединения в порядке возрастания их основных свойств: метиламин, триметиламин, гидроокись тетраметиламмония, мочевины, сукцинимид.
21. Из 1-хлорбутана получите 2-бутанамина, проалкилируйте его; сравните основные свойства полученных аминов и покажите отношение к азотистой кислоте.
22. Из пропилового спирта получите метилпропиламина и напишите для него реакцию с азотистой кислотой.
23. Из пропионовой кислоты получите пропиламина и бутиламина, для одного из аминов напишите реакцию с хлористым ацетилом.
24. Из бутанона получите 2-бутанамина и напишите для него реакции алкилирования и ацилирования.
25. Получите любым способом 2-пентанамина и напишите для него реакции с соляной кислотой, азотистой кислотой и уксусным ангидридом.
26. Предложите реакции, которые можно использовать для следующих превращений: а) этиленовый углеводород → 3-метил-2-бутанамина; б) предельный углеводород → метил-*трет*-пентиламина. Приведите реакции, характерные для каждого из этих аминов.
27. Из пропилена получите изопропиламина. Напишите для него реакции с хлороформом в щелочной среде, хлористым ацетилом, хлористым изопропилом.
28. Из бромистого *трет*-бутила получите метил-*трет*-бутиламина и напишите для него уравнения реакций с азотистой кислотой, с уксусным ангидридом.
29. Покажите, с помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: а) 1-нитропропана в 1-пропанол; б) 1-бутанамина в бутаналь; в) бутанона в 2-метилбутиламина.
30. Предложите способ получения пропиламина из 1-хлорпропана и напишите уравнение реакции.
31. Предложите схему получения изопропиламина из пропена и напишите уравнения соответствующих реакций.
32. Какие нитросоединения следует взять, чтобы при их восстановлении получить; а) изопропиламина, б) пара-метиланилин, в) этиламина.
33. Расположите в порядке возрастания основности следующие вещества: метиламина, аммиак, анилин, диметиламина.
34. Как можно отличить метиламина от аммиака? Напишите уравнение необходимых реакций.
35. Какие амины получают при восстановлении:
 - а) 2-нитробутана;
 - б) 4-нитротолуола;
 - в) 2-метил-2-нитропропана?

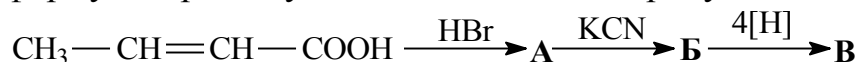
13.10 Аминокислоты и полипептиды

1. Подвергните нагреванию α -, β - и γ -аминовалериановые кислоты. Назовите полученные соединения.
2. Напишите строение вещества $C_5H_{11}O_2N$, если известно, что оно растворяется в щелочах и кислотах, с этиловым спиртом в присутствии H_2SO_4 образует соединение $C_7H_{15}O_2N$. Исследуемое вещество при нагревании выделяет аммиак и переходит в соединение, при окислении которого образуется ацетон и щавелевая кислота.
3. Действием аммиака на галоидзамещенные кислоты получите следующие вещества:

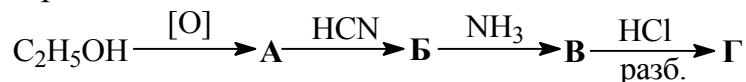


Назовите аминокислоты. Какие соединения образуются при действии на них азотистой кислоты.

4. Напишите уравнение реакции хлорангидрида α -хлоризовалериановой кислоты с аланином. На полученный продукт воздействуйте аммиаком.
5. Предложите схему синтеза аланина из этилового спирта. Для аминокислоты напишите уравнения реакции: а) с HCl ; б) с $NaOH$; в) с HNO_2 .
6. Напишите уравнения реакций гидролиза: а) аланилглицина; б) аланилаланина.
7. Напишите формулы промежуточных и конечных продуктов в схеме:



8. Получите: а) глицилаланин; б) аланилглицилвалин; в) глициллизи-лтриптофан.
9. Из изобутанола получите валин.
10. Осуществить превращения в схеме:



11. Какой продукт образуется при взаимодействии валина с гидроксидом меди?
12. Напишите реакцию декарбоксилирования изолейцина (условия протекания).
13. Расшифруйте следующую схему:



14. Напишите реакцию взаимодействия аланина с этиловым спиртом. Назовите продукты реакции.

15. Какие продукты реакции образуются при нагревании α -, β -, γ -аминовалериановых кислот.
16. Напишите реакцию взаимодействия глицина с гидроксидом меди.
17. Из уксусного альдегида и малоновой кислоты получите β -аминомасляную кислоту.
18. Из хлоруксусной кислоты получите глицин (аминоуксусная кислота).
19. Из пропен-2-овой кислоты и аммиака получите β -аминопропановую кислоту.
20. Напишите реакцию α -аминопропановой кислоты с хлорангидридом уксусной кислоты.
21. Получите любым способом аланин и напишите для него реакцию с азотистой кислотой.
22. Напишите реакцию взаимодействия глицина с гидроксидом меди.
23. Подвергните α -аминопропановую кислоту нагреванию. Назовите продукт реакции.
24. Напишите схему образования трипептида, образованного аланином, глицином и лейцином. Укажите пептидную связь.
25. Какие соединения получают при действии азотистой кислоты на глицин.
26. Предложите схему получения этилового эфира аминоксусной кислоты, исходя из ацетилен и неорганических веществ.
27. Какие вещества и в каких количествах образуются при действии 50 мл соляной кислоты с концентрированной 3 моль/л на 14,6 г лизина?
28. Приведите примеры аминокислот, один моль которых может прореагировать с двумя молями: а) натрия; б) хлороводорода; в) гидроксида натрия; г) гидрокарбоната натрия.
29. Напишите уравнения реакций одного и того же дипептида с избытком концентрированной соляной кислоты и с избытком концентрированного раствора щелочи при нагревании.
30. Оцените молекулярную массу белка инсулина, если известно, что в его состав входят шесть остатков цистина, а массовая доля серы равна 3,3%.

13.11 Гетероциклические соединения

1. Напишите структурные формулы соединений: а) 2,5-диметилфурана; б) α -бромтиофена; в) 2-аминопиридина; г) β -пиридинсульфокислоты; д) 4-индолкарбоновой кислоты.
2. Сравните основные (щелочные) свойства пиридина и пиперидина.
3. Сравните основные (щелочные) свойства пиррола и пирролидина.

4. Напишите таутомерные формулы: а) 2-аминопиридина; б) 4-оксипиридина; в) урацила; г) тимина; д) цитозина; е) аденина; ж) гуанина.
5. Напишите уравнения реакций, происходящих при пропускании над нагретой до 450°C окисью алюминия (реакция Юрьева) веществ: а) α -метилфурана с метиламином; б) тиофена с этиламином; в) α -метилпиррола с сероводородом.
6. Напишите уравнение реакции гидролиза витамина РР (никотинамид). Какова структура получившегося вещества в кислой, нейтральной и щелочной средах?
7. Сравните на примере галогенирования (например, иодирования) реакционную способность ядра пиррола, тиофена, бензола и пиридина.
8. Сравните пиридин и пиперидин по их основности, отношению к углеродному ангидриду, иодистому метилу, азотистой кислоте.
9. Предложите пути получения 2-амино и 3-аминопиридинов, исходя из пиридина. Какое из этих аминопроизводных синтезируется по реакции Чичибабина?
10. Расставьте в ряд по легкости нитрования следующие соединения: пиридин, *m*-динитробензол, тиофен, *n*-ксилол, бензол.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

| Наименование литературы | Наличие в библиотеке БГАУ, шт. |
|---|--------------------------------|
| а) основной: | |
| Органическая химия [Электронный ресурс]: учебник для бакалавров/ И.И. Грандберг, Н.Л. Нам.- М.: Юрайт, 2013 – 608 с. | - |
| Основы органической химии [Текст]: учебное пособие для преподавателей, аспирантов и студентов (бакалавров и магистров): рек. Мин. образования РБ/ М.Г. Сафаров [и др.].- М, Химия, 2012. – 535 с. | 30 |
| б) дополнительной: | |
| Практические работы и семинарские занятия по органической химии [Текст]: учебное пособие для студентов (бакалавров и магистров)/ И.И. Грандберг.-М.: Высшая школа, 2012. – 348с. | 223 |
| Органическая химия для нехимических направлений подготовки [Текст] : учебное пособие / А. И. Артеменко. - 3-е изд., испр. - Санкт-Петербург; Москва ; Краснодар : Лань, 2013. - 605 с. | 2 |
| Органическая химия: мультимедийный самоучитель по химии на CD-ROM [Электронный ресурс]. - М. : [б. и.], 2001. - эл. опт. диск (CD-ROM). - (TeachPro.Химия). | 1 |
| www. chemistry-chemists. com | |
| him. Iseptember. ru | |
| www. alhimik. ru | |
| www. himik. ru | |

Учебное издание

Ишбердина Разида Рамировна

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ