

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова
Кафедра органической и биологической химии

А. Д. Котов
В. Ю. Орлов
Е. М. Волков

Задания для самостоятельной работы по органической химии

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано
Научно-методическим советом университета
для студентов, обучающихся по направлениям
Биология, Экология и природопользование

Ярославль
ЯрГУ
2015

УДК 547(072)
ББК Г2я73
К73

Рекомендовано
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2015 года

Рецензент
кафедра органической и биологической химии
ЯрГУ им. П. Г. Демидова

Котов, Александр Дмитриевич.
К73 Задания для самостоятельной работы по органической химии : учебно-методическое пособие / А. Д. Котов, В. Ю. Орлов, Е. М. Волков ; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. — Ярославль : ЯрГУ, 2015. — 84 с.

Учебно-методическое пособие составлено в соответствии с учебной программой дисциплины «Органическая химия» (раздела дисциплины «Химия (неорганическая и органическая)») и содержит задания для самостоятельного выполнения студентами при подготовке к аудиторным занятиям и контрольным мероприятиям. В каждой теме обучающимся предлагаются дополнительные задания повышенной сложности.

При подготовке пособия использованы результаты исследований по проекту № 178 в рамках базовой части государственного задания на НИР ЯрГУ.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 06.03.01 (020400.62) Биология, 05.03.06 (022000.62) Экология и природопользование (дисциплина «Химия (неорганическая и органическая) (часть 1)», цикл Б2), очной формы обучения.

УДК 547(072)
ББК Г2я73

© ЯрГУ, 2015

Введение

Одной из очень важных форм занятий студентов при освоении дисциплины «Химия (неорганическая и органическая)» является самостоятельная работа с учебной литературой. Учебно-методическое пособие служит дополнением к имеющейся учебной литературе для подготовки к аудиторным занятиям и экзамену по данной дисциплине и должно, по мнению авторов, активизировать работу студентов. Предлагаемые контрольные вопросы и задания составлены в соответствии с учебной программой раздела «Органическая химия» дисциплины «Химия (неорганическая и органическая)» для студентов факультета биологии и экологии ЯрГУ им. П. Г. Демидова, обучающихся по направлениям «Биология» и «Экология и природопользование». Пособие может быть использовано студентами, обучающимися по направлению «Химия», при подготовке к аудиторным занятиям и контрольным мероприятиям по дисциплине «Органическая химия». В каждой теме обучающимся предлагаются дополнительные задания повышенной сложности.

Тема 1

Теория строения органических соединений

Развитие теории химического строения (введение самого термина «структура», «строение») принадлежит А. М. Бутлерову и относится к 1861 г. Основные положения этой теории могут быть сформулированы следующим образом:

1. Химическое строение — последовательность соединения атомов в молекуле. Атомы в молекуле соединяются не произвольно, а в определенном порядке.
2. Связь атомов осуществляется согласно их валентности.
3. Свойства вещества определяются его химическим строением.
4. Каждому веществу присуща только одна определенная структура.
5. Атом углерода в подавляющем большинстве соединений 4-валентен. Атомы углерода способны соединяться, образуя линейные, разветвленные и замкнутые цепи.
6. Атомы в молекуле взаимно влияют друг на друга. Свойства определенного атома в соединении прежде всего зависят от того, с каким атомом он связан. На его свойства влияют также и другие соседние, непосредственно с ним не связанные атомы, хотя влияние это более слабое.
7. Органический синтез является мощным средством создания и познания органических веществ.

Эта теория служила и служит ***стержнем развития органической химии.***

В семидесятых годах XIX в. теория строения дополнилась теорией пространственного расположения атомов в молекулах — стереохимической теорией. В 1874 г. Я. Х. Вант-Гофф и Ж. А. Ле-Бель независимо друг от друга пришли к заключению, что четыре связи атома углерода направлены в трехмерном пространстве под равными углами к вершинам правильного тетраэдра. На основе этих представлений было объяснено явление пространственной изомерии (оптической и геометрической, т. е. ***цис-транс-изомерии***).

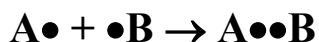
В начале XX в. электронная теория Г. Н. Льюиса дала объяснение влиянию атомов и групп атомов в молекулах друг на друга. Это влияние заключается в смещении электронной плотности от одних атомов к другим.

В соответствии с теорией химического строения каждое вещество имеет строго определенное химическое строение. В то же время одной и той же брутто-формуле может соответствовать несколько веществ (сколько можно построить молекул из данного количества атомов, учитывая правило валентности). Они будут иметь разное химическое строение и разные структурные формулы. Вещества, тождественные по составу и молекулярной массе, но отличающиеся по химическому строению, называют **изомерами**, например: C_2H_5OH — этанол и CH_3OCH_3 — диметиловый эфир.

Химическое поведение, реакционная способность молекулы зависит от природы составляющих ее атомов и от их взаимного расположения. Образуя молекулу, атомы изменяют свое состояние, влияют друг на друга. Естественно, что наиболее сильно взаимодействуют атомы, образующие между собой химическую связь. Однако если атомы не связаны непосредственно между собой, они испытывают взаимное влияние через другие атомы — происходит поляризация молекулы — или окружающую среду — эффект поля.

В органических соединениях встречаются следующие виды химической связи.

Ковалентная связь — образуется обобщением неспаренных валентных электронов с противоположными спинами.



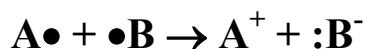
Разновидность ковалентной связи — **координационная связь** (донорно-акцепторная):



Аммиак — донор, предоставляет электронную пару, катион водорода — акцептор, предоставляет вакантную орбиталь. Разновидность координационной связи — **сепиполярная связь**:



Электровалентная (ионная) связь — притяжение разноименных заряженных ионов, образующихся за счет передачи неспаренного электрона одного атома другому.



Водородная связь — химическая связь между атомами водорода, связанными с сильно электроотрицательными атомами (чаще всего атомами кислорода), и атомами, имеющими не поделенную электронную пару:

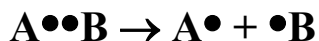


В органических соединениях встречается главным образом ковалентная связь. Это связано с тем, что эти молекулы состоят преимущественно из атомов, не столь значительно отличающихся по электроотрицательностям (С, Н, О, N, Р, S), как это характерно для неорганических структур (металлы и неметаллы). Хотя в отдельных классах органических соединений реализуются и связи другой природы, в том числе ионная, координационная (соли органических кислот, металлоорганические соединения, комплексные соединения с органическими лигандами).

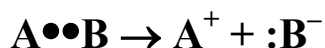
Между атомами углерода в органических соединениях могут образовываться одна, две и даже три общие электронные пары. При этом перекрывание орбиталей происходит как вдоль линии, связывающей ядра атомов, — это **σ -связь**, так и над и под этой линией — это **π -связь**. В образовании σ -связей у углерода участвуют гибридные орбитали, π -связей — p -орбитали.

Термин «**гибридизация**» **орбиталей** обозначает «смещение и выравнивание» по энергии и форме исходных s - и p -орбиталей. Смысл этого понятия (не явления) заключается в том, что близкие по энергии и имеющие общие элементы симметрии молекулярные (не атомные) орбитали могут взаимодействовать друг с другом, образуя так называемые гибридные орбитали. Различают sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизации (рис. 1).

Ковалентная связь между атомами А и В может быть разорвана, во-первых, **гомолитически** — электронная пара делится между атомами, частицы А и В получают по одному электрону и становятся свободными радикалами:

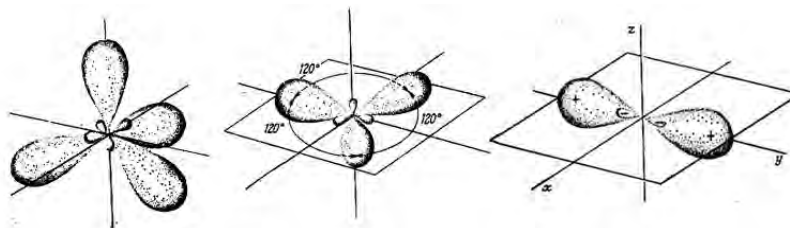


Во-вторых, *гетеролитически*, т. е. с образованием различных электронных структур — ионов, в которых атом А лишился электрона и обрел положительный заряд, а атом В захватил оба общих до того электрона и приобрел отрицательный заряд:



Образовавшиеся частицы подчинены обычным законам электростатического притяжения и отталкивания. Однако состояние такого взаимодействия будет определяться их природой, а также внешними факторами, например природой растворителя (сольватирующей или поляризующей способностью). Могут образоваться тесные, рыхлые или свободные ионные пары.

Свободные радикалы, в отличие от ионов, не имеют электрических зарядов. Таким образом, *свободнорадикальный* или *ионный механизм* реакции можно установить, изучая условия протекания процесса.



sp^3 -гибридизация sp^2 -гибридизация sp -гибридизация

Рис. 1. Типы гибридизации

Контрольные вопросы и задания

1. Приведите примеры органических веществ, содержащих ионную, ковалентную, семиполярную и водородную связи.

2. Объясните значение термина «гибридизация орбиталей». Какие связи называют σ -связями и π -связями? Приведите схемы 6 видов σ -связей. Нарисуйте схему образования π -связи.

3. Какие орбитали участвуют в образовании σ -связей в молекулах: а) водорода; б) аммиака; в) хлора; г) пропана; д) хлористого водорода?

4. Подсчитайте число s и sp^3 -гибридных орбиталей в молекуле пропана. Сколько σ -связей имеется в его молекуле?

5. По Льюису акцептор электронной пары рассматривается как кислота, а донор — как основание. Укажите, какие вещества являются кислотами Льюиса, а какие — основаниями в следующих реакциях (допишите уравнения):



Какого типа связи образовались в приведенных примерах?

6. К какому типу реакций относится полимеризация?

7. Одинаковый или различный молекулярный вес имеют молекулы а) изомеров, б) гомологов, в) полимеров?

8. Дайте определение понятиям: гомолитические (радикальные) реакции и гетеролитические (ионные) реакции. Какими особенностями ковалентной связи обусловлен ее распад по гомолитическому или гетеролитическому механизму? Приведите все возможные варианты распада ковалентной связи в молекуле этана.

9. Как классифицируются органические реакции по характеру реагирующих частиц? Приведите примеры: а) нуклеофильного реагента и нуклеофильной реакции, б) электрофильного реагента и электрофильной реакции.

10. Какому типу гибридизации подвергаются электронные орбитали атома углерода в молекулах: бензола, этана, этилена, ацетилен? Отметьте пространственное расположение орбиталей, валентные углы.

11. Объясните следующие факты: а) метиловый спирт, обладающий меньшей молекулярной массой, чем бромистый метил, является жидкостью и растворим в воде, тогда как CH_3Br — вещество газообразное и нерастворимое в воде; б) диметиловый эфир и этиловый спирт имеют одинаковую молекулярную формулу $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, в то же время первый из них — газ, нерастворимый в воде, а второе вещество — жидкость, растворимая в воде?

12. Укажите число σ - и π -связей в молекулах следующих соединений:



13. Сравните прочность химических связей в молекулах следующих соединений: CF_4 , CCl_4 , CBr_4 , Cl_4 .

14. Определите формулу органического вещества, при сгорании 0,333 г которого получилось 0,4884 г углекислого газа и 0,1998 г воды. Плотность паров этого вещества по водороду равна 30.

15. Приведите примеры 3 органических соединений, имеющих: а) температуру плавления $> 100^\circ\text{C}$, б) температуру кипения $< 100^\circ\text{C}$, в) плотность $> 1\text{ г/см}^3$, г) молекулярную массу < 150 а. е. м., д) хорошую растворимость в спирте.

16. Какова валентность фосфора в соединении триметилфосфиноксид?

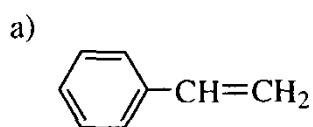
17. Что такое положительный и отрицательный индукционный эффект? Приведите примеры заместителей, обладающих $+I$ и $-I$.

18. Что такое резонансный или мезомерный эффект? Что такое положительный и отрицательный мезомерный эффект? Приведите примеры заместителей, обладающих $+M$ и $-M$.

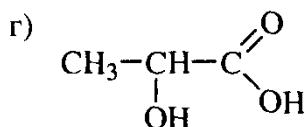
19. Какие факторы, кроме электронных эффектов заместителей, влияют на реакционную способность органических веществ?

20. Нижеприведенные соединения: гексан, пропанол, бензол, *n*-крезол, пропионовая кислота, глицерин — расположите в ряды по возрастанию а) температур кипения, б) молекулярных масс.

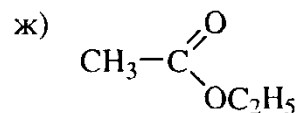
21. Определите функциональные группы в веществах:



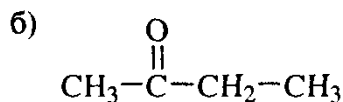
стирол



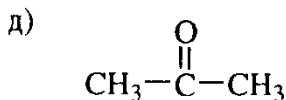
молочная
кислота



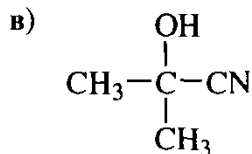
этилацетат



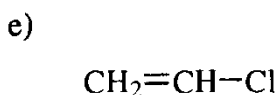
метилэтилкетон



ацетон



циангидрин
ацетона



винилхлорид

Дополнительные задания

1. Назовите двадцать восемь химических элементов, необходимых для роста ткани всех животных.

2. **«Лакмус для бензина».** Многие автолюбители часто сталкиваются с проблемой некачественного бензина на заправках. Это не только вредит двигателю, но и в некоторых случаях опасно для здоровья. Предложите простой экспрессный способ оценки качества бензина вне лаборатории. Какие основные компоненты, по вашему мнению, стоит проверять в первую очередь?

Тема 2

Предельные углеводороды

Предельными углеводородами называют такие соединения углерода с водородом, в молекулах которых каждый атом углерода затрачивает на соединение с любым соседним углеродным атомом не более одной валентности, причем все свободные (не затраченные на соединение с углеродными атомами) его валентности насыщены водородом. Все атомы углерода находятся в sp^3 -гибридном состоянии.

Общая формула предельных углеводородов C_nH_{2n+2} .

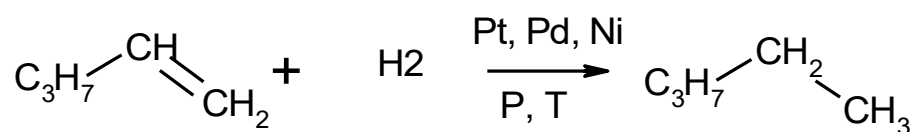
Предельные углеводороды с неразветвленной цепью (когда каждый атом углерода непосредственно связан не более чем с двумя другими атомами углерода) имеют эмпирические названия: CH_4 — метан, C_2H_6 — этан, C_3H_8 — пропан, C_4H_{10} — бутан, — или их названия образуются от греческих и латинских числительных путем добавления «-ан»: C_5H_{12} — пентан, C_6H_{14} — гексан, C_7H_{16} — гептан, C_8H_{18} — октан, C_9H_{20} — нонан, $C_{10}H_{22}$ — декан и т. д.

С четвертого члена гомологического ряда алканов начинается структурная изомерия. Это связано со способностью атомов углерода образовывать разветвленные цепи, т. е. образовывать связи с тремя или четырьмя атомами углерода. Число изомеров для C_5H_{12} равно 3, для C_6H_{14} — 5, C_7H_{16} — 9, $C_{10}H_{22}$ — 75, $C_{20}H_{42}$ — 336 319.

Способы получения алканов

1. Фракционная перегонка природного газа, или бензиновой фракции нефти, или смесей углеводородов, получаемых гидрированием угля. В природном газе до 95 % метана, остальное — пропан, бутан и др. Метан еще называют болотным газом, т. к. он образуется при гниении целлюлозы без доступа воздуха.

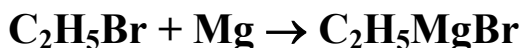
2. Каталитическое гидрирование непредельных углеводородов:



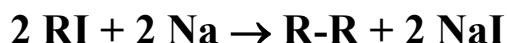
3. Восстановление галогенпроизводных водородом или химическими восстановителями:



4. Через магнийорганические соединения:



5. Реакция Вюрца:



В реакцию Вюрца с удовлетворительными выходами конечных углеводородов вступают лишь первичные галогенпроизводные.

6. Электролиз солей карбоновых кислот — реакция Кольбе:



7. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами:



Физические свойства. Алканы $\text{C}_1 - \text{C}_4$ при обычной температуре — газы, $\text{C}_5 - \text{C}_{15}$ — жидкости, с C_{16} — твердые вещества. Плотность предельных углеводородов лежит в пределах 0,4–0,7 г/мл. С увеличением молекулярного веса температура кипения возрастает, однако разность этих температур у ближайших гомологов уменьшается: метан — 161,60 °С, этан — 88,60 °С, гексан — 68,70 °С, гептан — 98,50 °С. Изомеры с нормальной цепью углеродных атомов кипят при более высокой температуре, чем с разветвленной цепью. Углеводороды с разветвленной цепью имеют меньшую склонность к комплексообразованию с мочевиной. Поэтому углеводороды с нормальной цепью отделяют в промышленности от углеводородов с разветвленной структурой в виде комплексов с мочевиной. Растворимость предельных углеводородов в воде ничтожна. Предельные углеводороды — вещества неполярные и трудно поляризуемые. Длина С–С-связи составляет 0,154 нм, валентный угол равен 109°28’.

Химические превращения алканов могут происходить в результате гомолитического разрыва или углеродной цепи, или связи углерод — водород с последующим замещением атомов

водорода другими атомами или группами. Отсюда для алканов характерны реакции расщепления и замещения.

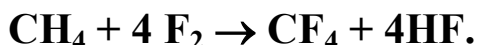
Предельные углеводороды при обычной температуре не реагируют с концентрированными кислотами, сильными окислителями.

Место вступления заместителя в молекулу алкана определяется вероятностью образования и стабильностью возникающего радикала. Наиболее стабильны радикалы с неспаренным электроном у третичного атома углерода, и поэтому они легче образуются. Устойчивость радикалов уменьшается в ряду:

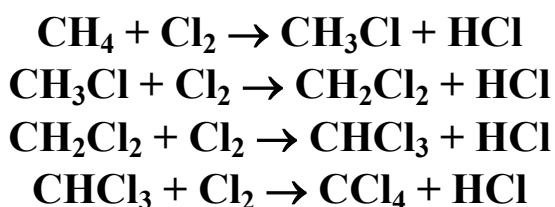
третичные > вторичные > первичные > метильный радикал.

Это связано со степенью делокализации неспаренного электрона в частице.

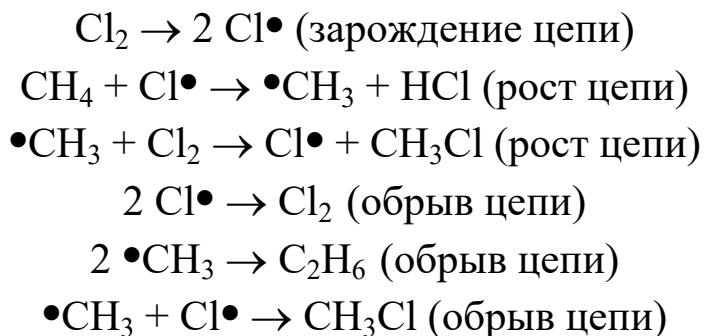
1. Галогенирование — замещение водородных атомов галогенами. Скорость реакции уменьшается в ряду галогенов: **F > Cl > Br > I**. Для фтора реакция идет со взрывом, поэтому применяют разбавление фтора азотом или проведение реакции в жидкой фазе (растворители — полифторпроизводные углеводородов):



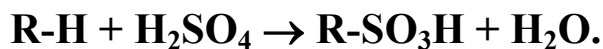
Хлор реагирует с алканами только под влиянием света, нагревания или в присутствии катализаторов. Это позволяет проводить последовательное замещение:



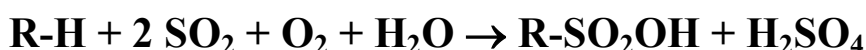
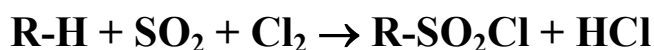
Н. Н. Семеновым установлен цепной радикальный механизм реакции:



2. Серная кислота при комнатной температуре не действует на алканы, а при нагревании она действует как окислитель. Дымящая серная кислота с высшими парафинами образует сульфокислоты:



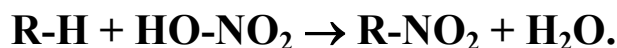
На практике большое значение приобретает способ превращения парафинов в сульфокислоты и их производные реакциями сульфохлорирования и сульфоокисления:



Для этих реакций сохраняется избирательность: замещение атома водорода легче протекает у вторичного углеродного атома, чем у первичного. Водороды у третичного углеродного атома не замещаются вследствие стерических факторов: затруднен подход реагирующей частицы к этому атому водорода. Катализаторами сульфохлорирования (в отсутствие света) служат органические перекиси. Реакция сульфохлорирования имеет цепной радикальный механизм (S_R). Эта реакция используется для получения заменителей мыла, стиральных порошков:



3. Нитрование — реакция замещения атомов водорода на нитрогруппу (М. И. Коновалов, 1888 г.):



Концентрированная азотная кислота или смесь концентрированной азотной и серной кислот (меланж) окисляет парафины. Нитрование же проводят разбавленной азотной кислотой. В реакцию жидкофазного нитрования вступают все углеводороды, однако скорость реакции невелика и выходы нитросоединений низкие. Замещение водорода легче протекает у третичного углеродного атома. Реакция сопровождается образованием полинитросоединений и окислительными процессами до спиртов, альдегидов, кетонов, кислот. В промышленности применяют парофазное нитрование — параами азотной кислоты при 250–500 °С. В этом случае теряется избирательность реакции, кроме этого

протекает крекинг парафинов (С–С-расщепление), в основном образуются моонитросоединения. Реакция нитрования парафинов — это радикальный процесс. Атакующей частицей является диоксид азота (NO₂), который содержится в азотной кислоте.

4. Окисление. Такие окислители, как кислород воздуха, KMnO₄, K₂Cr₂O₇ и др. окисляют парафины только при высоких температурах с разрывом углеродной цепи и образованием в основном кислот. Идет также процесс декарбоксилирования с выделением CO₂. Так как при окислении низших парафинов требуется высокая температура, то процесс мало управляем. В промышленности используют окисление высших парафинов нефти до синтетических высших жирных кислот (СЖК), которые используют в мыловаренной промышленности. Температура реакции 150 °С, катализатор — соединения марганца. Наряду с различными кислотами образуются оксикислоты, альдегиды, кетоны, спирты и др.

5. Крекинг углеводородов. При температурах выше 1 000 °С все предельные углеводороды распадаются на углерод и водород. На этом основано производство дешевой газовой сажи и водорода. В определенных условиях удается отделять промежуточные продукты, например ацетилен. Его получают из метана. Строение углеводородов и их молекулярная масса сказываются на температурах начала их разложения. Чем больше молекулярная масса, тем легче идет разложение. При 300–700 °С предельные углеводороды образуют сложную смесь предельных, непредельных и ароматических углеводородов. Основные реакции при крекинге — дегидрогенизация углеводорода и разрыв углеродной цепи, например:



Введение катализатора в процесс может сильно изменить направление реакции. Например, платина ускоряет процесс дегидрогенизации, хлорид алюминия — изомеризации.

Отдельные представители. Метан — основная часть природных и попутных газов. Химической промышленностью перерабатывается в основном в ацетилен, газовую сажу, фтор-

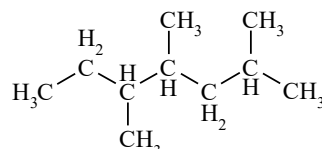
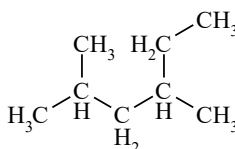
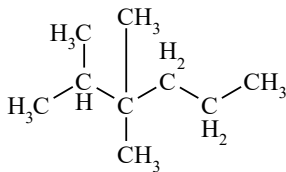
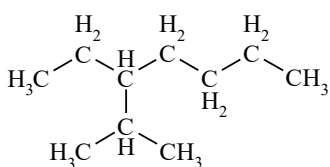
и хлорпроизводные (используются в качестве растворителей и исходных полупродуктов в синтезе хладагентов), синтез-газ, метанол, формальдегид, пластмассы, синильную кислоту, волокна, каучуки:



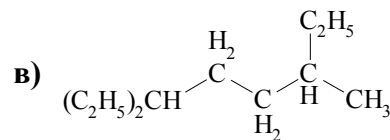
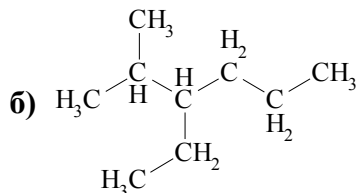
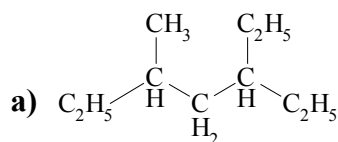
Смесь пропана и бутана используется в быту (топливо). В последние годы бутан используется при получении уксусной кислоты реакцией окисления. Жидкие углеводороды применяются как моторное топливо, высшие твердые парафины используются как смазочный материал.

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите углеводороды:



2. Есть ли среди приведенных ниже формул одинаковые, отличающиеся лишь способом написания?



3. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_8H_{18} с шестью углеродными атомами в главной цепи. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

4. Сколько существует третичных гептильных радикалов, не имеющих других точек разветвления, кроме третичного атома углерода?

5. Напишите реакции получения гексана из следующих соединений:

а) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COONa}$

б) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$

в) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$.

Рассмотрите механизм реакции Вюрца.

6. Получите электролизом водных растворов калиевых солей органических кислот соответствующего строения:

а) этан; б) бутан; в) 2,3-диметилбутан.

Рассмотрите механизм этой реакции на примере получения этана.

7. Какие углеводороды получатся

а) при электролизе калиевой соли уксусной кислоты;

б) при нагревании натриевой соли пропановой кислоты с твердой щелочью?

Напишите уравнения реакций.

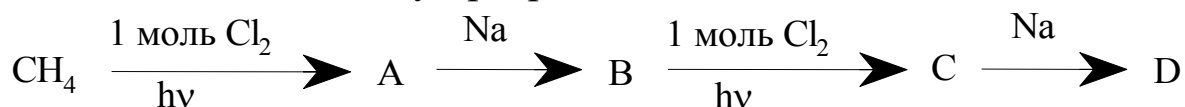
8. Какие углеводороды образуются при действии металлического натрия:

а) на изобутилбромид;

б) смесь 1-йод-2-метилпропана и 2-йодпропана?

Напишите уравнения реакций.

9. Заполните схему превращений:

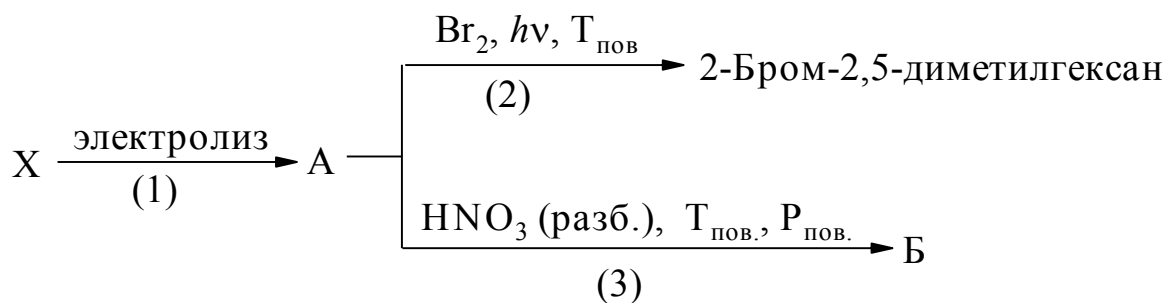


10. Составьте структурные формулы всех изомеров гексана.

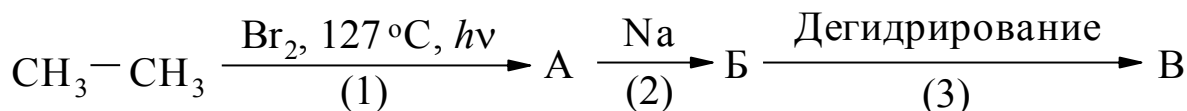
11. Вычислите объем метана (н. у.), полученный при гидролизе карбида алюминия массой 72 г. Массовая доля выхода продукта реакции равна 80 %.

12. Вычислите массу ацетата натрия, затраченного на получение метана массой 80 г при выходе продукта 70 % от теоретически возможного выхода.

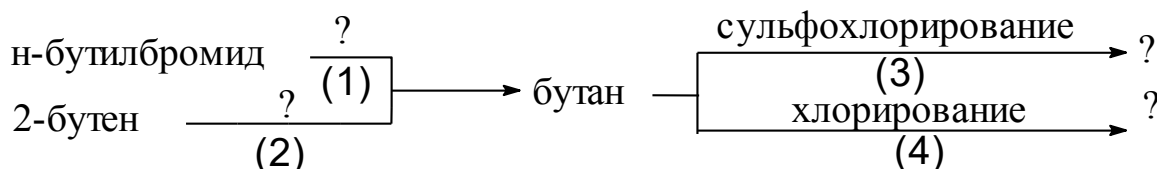
13. Напишите уравнения реакций, назовите все соединения. Рассмотрите механизм реакции (2).



14. Напишите уравнения реакций:



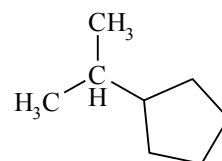
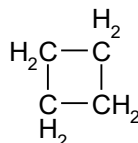
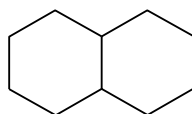
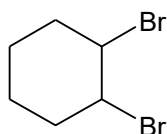
15. Напишите уравнения реакций для превращений:



16. Зависит ли скорость протекания реакции алканов с галогенами в газовой фазе (если да, то как): а) от температуры; б) освещенности; в) присутствия кислорода; г) дня недели; д) фазы луны; е) материала стенок реактора; ж) формы реактора?

17. Какие мононитропроизводные изомерных пентанов получают при нитровании в условиях реакции Коновалова? Напишите уравнения реакций.

18. Назовите соединения:



19. Сформулируйте теорию напряжения Байера.

20. Получите циклопропан внутримолекулярной реакцией Вюрца.

21. Напишите реакции циклопропана и циклогексана с бромом.

22. Изобразите конформации циклогексана и укажите наиболее устойчивую конформацию.

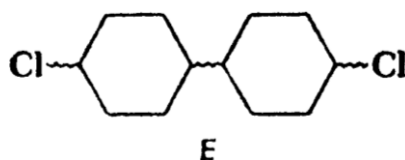
Дополнительные задания

1. Напишите механизм хлорирования 2,2,3,3-тетраметилбутана. Рассчитайте теплоту реакций отдельных стадий, укажите медленную стадию. Объясните, почему реакция хлорирования протекает при комнатной температуре, а реакция бромирования — при $+127^{\circ}\text{C}$.

2. Какие алкильные радикалы могут образовываться в реакции бромирования из молекулы 4,5-дипропилоктана? Сравните их устойчивость, легкость образования. Укажите наиболее прочную C–H связь в данном соединении. Рассчитайте процентный состав монобромпроизводных, образующихся в реакции.

3. При свободнорадикальном сульфохлорировании соединения брутто-формулы C_9H_{20} образуются только два моноссульфохлорпроизводных. Изобразите структурные формулы этих продуктов и количественно оцените их соотношение. Приведите механизм свободнорадикального сульфохлорирования углеводородов. Укажите лимитирующую стадию процесса.

4. Свободнорадикальное хлорирование хлорциклогексана дает небольшое количество соединения **E**.



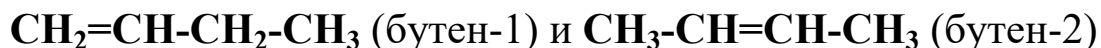
Объясните его образование. Какое количество стереоизомеров возможно для структуры **E**? Изобразите каждый продукт в наиболее устойчивой конформации.

Тема 3

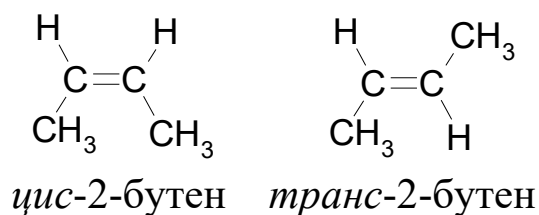
Этиленовые и диеновые углеводороды

Этиленовыми углеводородами называют такие углеводороды, в молекуле которых содержатся углеродные атомы, затрачивающие на соединение с соседним углеродным атомом две валентности, т. е. образующие одну двойную связь. Этиленовые углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} , родоначальником которого является этилен ($CH_2=CH_2$).

У алкенов атомы углерода при двойной связи находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Длина связи $C=C$ равна 0,134 нм (для $C-C$ 0,154 нм). Структурная изомерия для ряда этиленовых углеводородов начинается с 4-го члена, но изомеров больше, чем у алканов. Это связано с существованием изомерии положения двойной связи:



Кроме того, в ряду олефинов имеет место пространственная изомерия (геометрическая или *цис-транс*). Это происходит потому, что π -связь не допускает свободного вращения вокруг связи. *Цис*-изомеры содержат определенные атомы или группы атомов при углеродах с двойной связью по одну сторону от этой связи, *транс*-изомеры — по разные стороны:



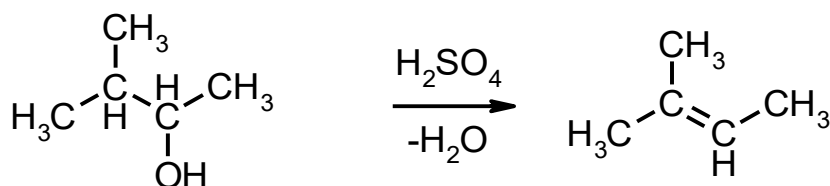
По систематической номенклатуре названия олефинов образуют из названий аналогично построенных парафинов, заменяя «-ан» на «-ен», причем дополнительно цифрой указывается, после какого атома углерода стоит двойная связь. За главную цепь принимают самую длинную цепь с двойной связью. Нумерацию углеродных атомов начинают с того конца цепи, к которому двойная связь ближе.

Способы получения

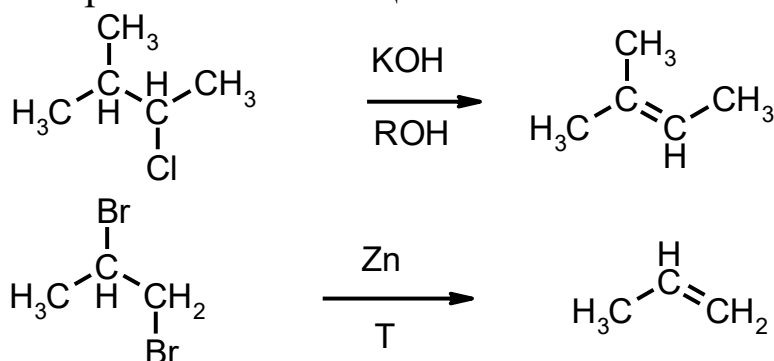
1. В природе олефины встречаются в некоторых нефтях. Их выделяют из продуктов крекинга нефтяных дистиллятов разгонкой ($C_2 - C_4$), из газов коксования угля ($C_2 - C_3$). Растущие потребности в олефинах привели к созданию ряда технических способов их получения — дегидрогенизацией предельных углеводородов на окиси хрома (катализатор):



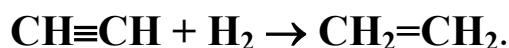
2. В лабораторных условиях олефины получают дегидратацией спиртов. В качестве катализаторов дегидратации используют различные кислоты (серную, фосфорную), кислые соли $KHSO_4$, соли алюминия и др. Наиболее легко дегидратируются третичные спирты, которые часто отщепляют воду уже при перегонке. Отщепление воды определяется правилом Зайцева: водород отщепляется от ближайшего углерода, наименее гидрогенизированного.



3. Олефины получают из галогенопроизводных углеводородов отщеплением галогенводородов по правилу Зайцева под действием спиртового раствора щелочи ($NaOH$, KOH) или галогенов при кипячении с цинком:



4. В лабораторной практике иногда используется метод селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в олефины водородом на палладиевом катализаторе:



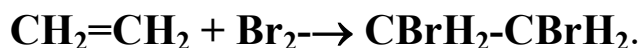
Физические свойства. Олефины C_2-C_4 — газы, C_5-C_{17} — жидкости, далее — твердые вещества. Плотность олефинов меньше единицы, но больше, чем соответствующих парафинов. Растворимость в воде мала, но выше, чем у парафинов.

Химические свойства. Основным структурным элементом, определяющим реакционную способность олефинов, является двойная связь. Для олефинов характерны реакции присоединения.

1. Присоединение водорода (гидрирование) в присутствии катализатора (Pt, Pd, Ni):



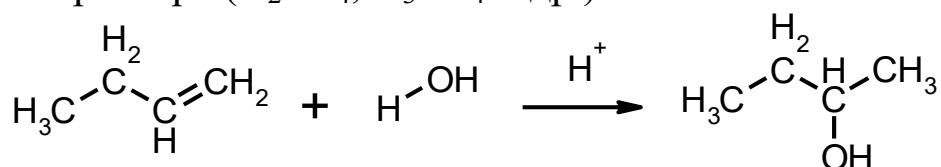
2. Присоединение галогенов (галогенирование). При этом происходит обесцвечивание бромной воды — качественная реакция на кратную (двойную) связь:



3. Присоединение галогеноводородов (гидрогалогенирование). Реакция протекает по правилу Марковникова: водород присоединяется по месту разрыва двойной связи преимущественно к наиболее гидрогенизированному атому углерода (для ионной реакции):

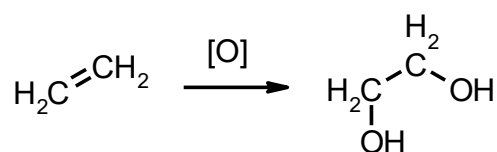


4. Присоединение воды (гидратация) протекает по правилу Марковникова. Реакция протекает в присутствии катализаторов кислого характера (H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.):



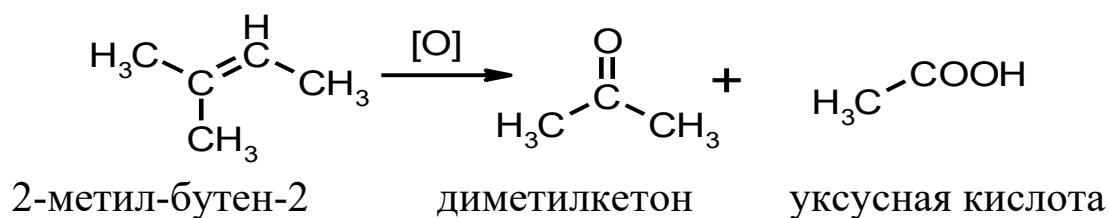
5. Окисляются алкены различными окислителями, в зависимости от их природы и условий реакции образуются различные продукты окисления:

а) окисление разбавленным водным раствором $KMnO_4$ — качественная реакция на двойную связь:

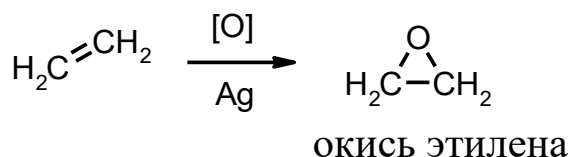


этиленгликоль

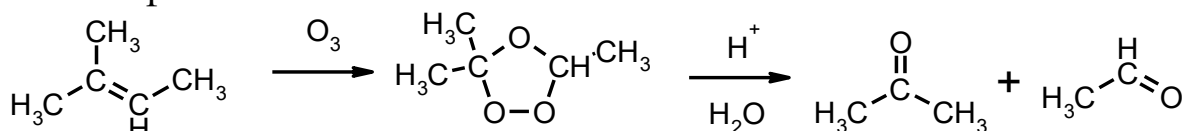
б) окисление концентрированным водным раствором KMnO_4 или другими сильными окислителями приводит к разрыву двойной связи:



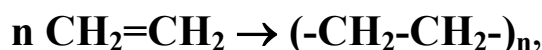
в) кислород воздуха в присутствии Ag (катализатор) окисляет олефины до окисей (эпоксидов):



г) озонирование по Гарриесу — метод установления строения олефинов:



6. Реакция полимеризации — процесс образования высокомолекулярных веществ путем соединения друг с другом молекул исходного низкомолекулярного вещества мономера



где n — степень полимеризации.

Диеновые углеводороды содержат в своей молекуле две двойные связи. Общая формула гомологического ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. В зависимости от взаимного расположения двойных связей диены разделяются на три типа:

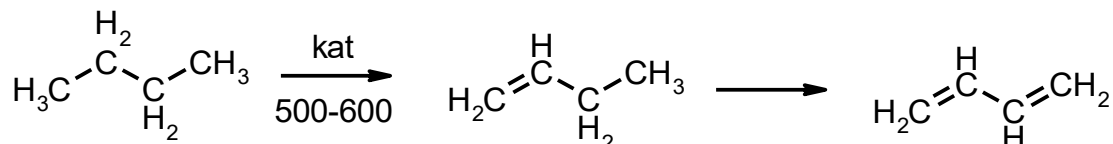
- 1) с кумулированными (у одного атома углерода) двойными связями;
- 2) с сопряженными (конъюгированными) двойными связями;
- 3) с изолированными двойными связями.

По систематической номенклатуре название дается так же, как и олефинам, но вместо суффикса «-ен» применяется «-адиен» (указывает на наличие двух двойных связей). Положение двойных связей указывается двумя цифрами. Для некоторых диенов сохранились эмпирические или старые рациональные

названия ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ — аллен, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ — дивинил, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ — изопрен).

Способы получения дивинила

1. Дегидрирование бутано-бутиленовых смесей (метод Бызова):

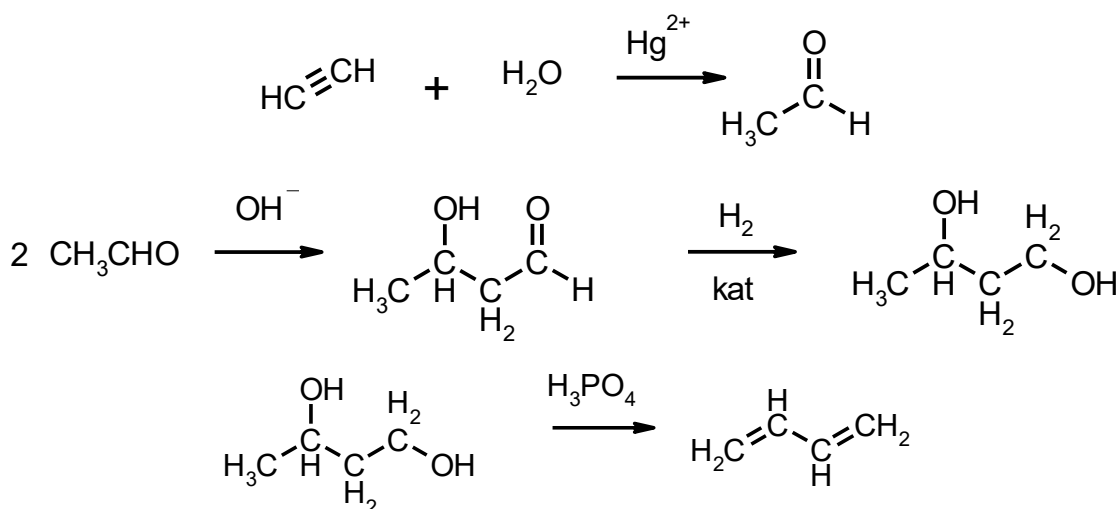


2. Метод С. В. Лебедева (1932 г. Ярославль СК-1):

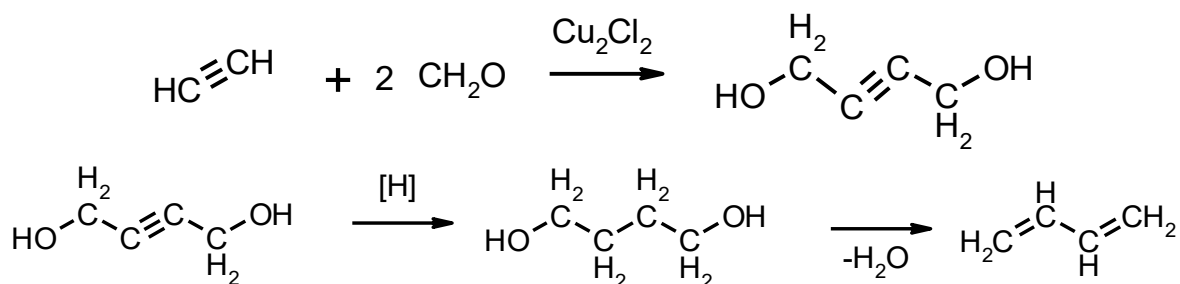


3. Из ацетилена

а)



б)

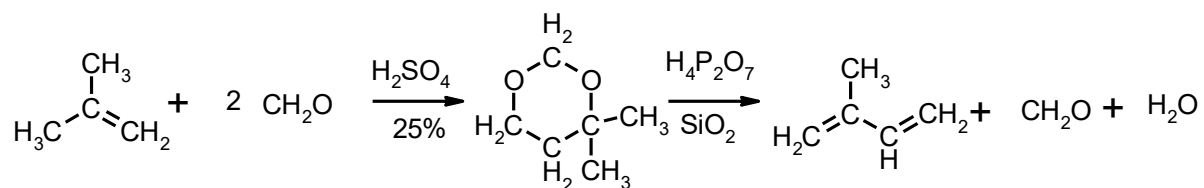


Способы получения изопрена

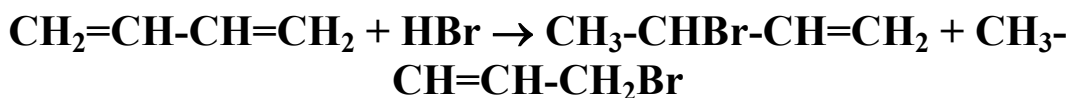
1. Дегидрирование изопентан-изоамиленовых смесей



2. Реакция Принса — Фарберова (осуществлена в промышленности):

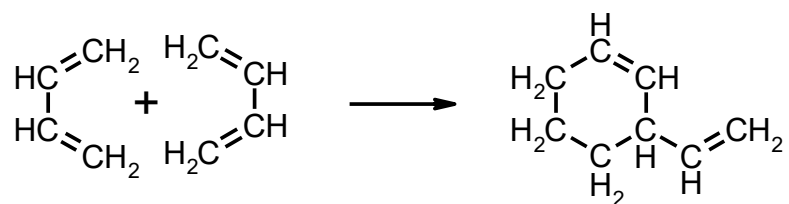


Химические свойства сопряженных систем показывают, что содержащиеся в них двойные связи отличаются от изолированных двойных связей. Это обусловлено особым характером взаимного влияния ненасыщенных атомов сопряженных систем. Эти особенности строения сопряженных диеновых углеводородов выражаются в способности присоединять различные вещества не только по одной двойной связи, но и к крайним атомам углерода сопряженной системы — 1,4-присоединение с перемещением двойной связи:



Соотношение образующихся продуктов 1,4- и 1,2-присоединения зависит от условий реакции, а также от устойчивости полученных соединений.

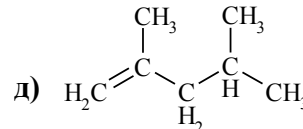
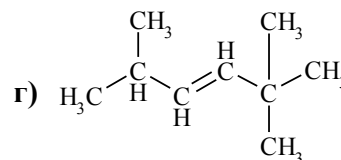
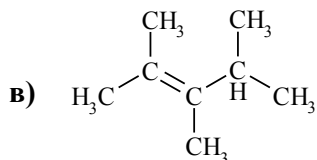
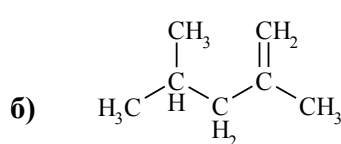
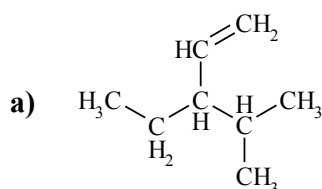
При нагревании диены способны присоединяться друг к другу таким образом, что одна из молекул реагирует в 1,2-положениях, а другая в 1,4-положениях с образованием циклических димеров (реакция Дильса — Альдера):



Практически важной особенностью диенов с сопряженными связями является способность их полимеризоваться в каучукоподобные продукты.

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите следующие углеводороды.



2. Напишите формулы геометрических изомеров:

а) бутена-2;

б) пентена-2;

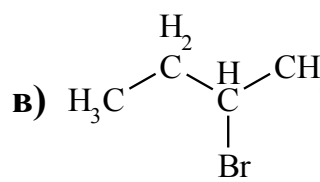
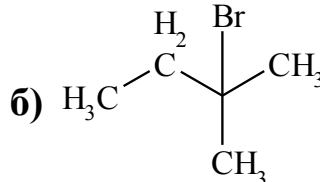
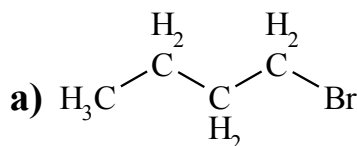
в) 2,5-диметилгексена-3;

г) 3-метилпентена-2.

Каковы условия существования геометрических изомеров?
Какие виды изомерии алкенов вам еще известны?

3. Напишите реакции получения бутена-2 всеми известными вам способами. Укажите условия химических реакций.

4. Какой алкен образуется предпочтительно в каждом случае при обработке раствором КОН в этаноле следующих галогенидов:



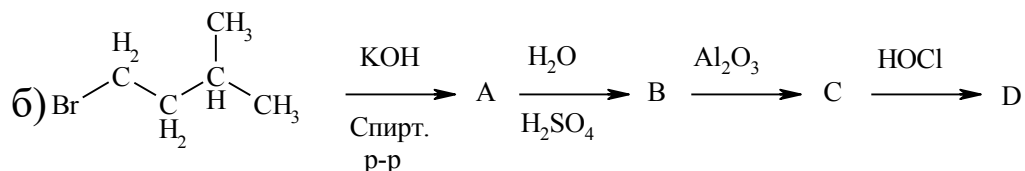
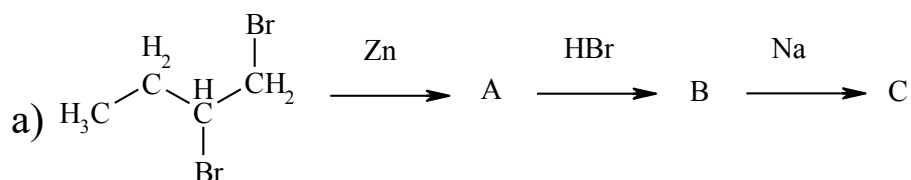
Каков порядок изменения реакционной способности этих трех гало-геналкилов? Как формулируется правило Зайцева?

5. Получите любым способом 2-метилпентен-1 и напишите для него реакции с Br₂ и HOCl. Рассмотрите механизм реакций электрофильного присоединения (A_E) на примере реакции с бромом.

6. Какой алкен из каждой пары более активен в реакции присоединения бромистого водорода: а) этилен или пропилен; б) пропилен или бутен-1; в) бутен-1 или изобутилен; г) пентен-2 или 2-метилбутен-2 ? Дайте объяснение.

7. Проведите окисление бутена-1 и пентена-2: а) кислородом воздуха без катализатора, б) кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора; в) хромовой смесью.

8. Заполните схемы следующих превращений:



9. Напишите схему полимеризации изопрена. Чем отличаются натуральный каучук и гуттаперча? Что такое карбоцепные полимеры?

10. В чем состоит сущность эффекта сопряжения в соединениях с сопряженными двойными связями (на примере бутадиена-1,3)? Покажите на схеме.

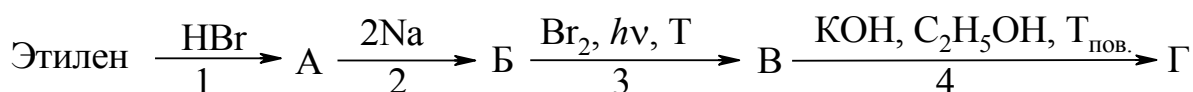
11. Составьте уравнение полного бромирования бутадиена-1,3 и назовите продукт.

12. Через трубку с Al_2O_3 пропущен этанол массой 100 г. При этом получен углеводород объемом 33,6 л (н. у.). Какова массовая доля (%) прореагировавшего спирта?

13. Сравните механизм взаимодействия 1-пентена с бромоводородом в различных условиях: а) в отсутствии пероксида, б) в присутствии ROOR.

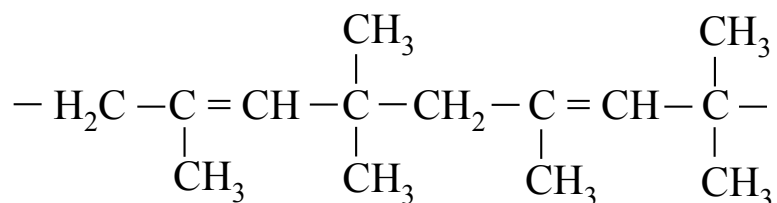
14. В результате озонлиза C_4H_8 был получен ацетальдегид. Установите строение исходного соединения. Напишите уравнения реакции его озонирования и последующего гидролиза.

15. Напишите уравнения реакций для превращений:



Укажите механизмы реакций.

16. Какой мономер следует взять для получения полимера



17. Получите по реакции Дильса — Альдера аддукт, исходя из соединений:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—CH=CH—C}_6\text{H}_5$ и $\text{CH}_2=\text{CH—COOC}_2\text{H}_5$.

18. Укажите, где применяются этилен, пропилен, дивинил, изопрен.

19. Напишите схему реакции присоединения хлороводорода к пропену в присутствии перекисей.

20. Напишите качественные реакции для алкенов.

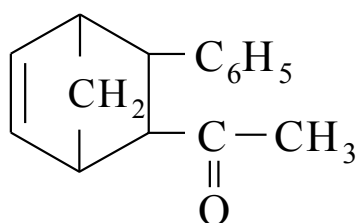
Дополнительные задания

1. Рассмотрите механизм реакции взаимодействия 3,5,5-триметил-1-гексена с водой, укажите условия проведения реакции (образуется два продукта, учтите возможность перегруппировки), сформулируйте правило Марковникова в современной трактовке.

2. Установите строение соединения **A** состава C_6H_{12} , если известно, что оно при каталитическом гидрировании превращается в 3-метилпентан, а продукт взаимодействия соединения **A** с бромоводородом в присутствии пероксида при нагревании с металлическим натрием дает 3,8-диметилдекан. Напишите уравнения всех названных реакций.

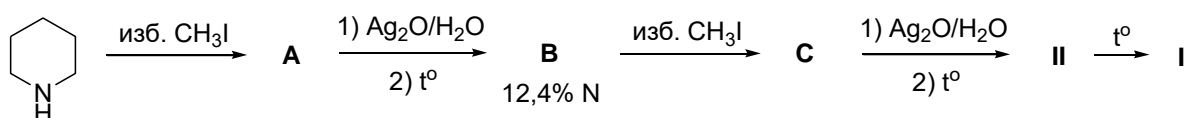
3. Рассмотрите стереохимический результат реакции отщепления одной молекулы бромоводорода от *мезо*-1,2-дибром-1,2-дифенилэтана. При решении задачи используйте общепринятые приемы написания стереоизомеров (типа «козлы», проекции Ньюмена и формулы Фишера). Рассмотрите моно- и бимолекулярные механизмы реакции. Выполните то же задание для оптически активного 1,2-дибром-1,2-дифенилэтана.

4. Получите по реакции Дильса — Альдера следующее соединение.



5. Смесь пентадиена-1,3 (**I**) и пентадиена-1,4 (**II**) полностью прореагировала с 9,6 л (45 °С, 110,2 кПа) H_2 в присутствии Pt с выделением 46,7 кДж тепла. Такая же навеска смеси взаимодействует с 73,5 г 20 %-го раствора малеинового ангидрида

в бензоле. Напишите уравнения обсуждаемых реакций. Установите состав смеси в мольных %. Рассчитайте энергии гидрирования **I** и **II** (кДж/моль), если при гидрировании 0,2 моль эквивалентной смеси выделяется 48,1 кДж тепла. Определите, насколько изомер **I**, содержащий сопряженную систему двойных связей, стабильнее, чем изомер **II** с изолированными двойными связями (ΔE , кДж/моль). Соединения **I** и **II** можно получить из пиперидина, используя превращения, показанные на приведенной ниже схеме. Именно таким путем А. В. Гофман впервые установил строение пиперидина.



Расшифруйте схему превращений. Напишите структурные формулы соединений **A–C**.

Тема 4

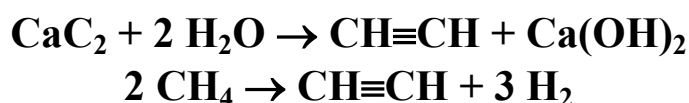
Ацетиленовые углеводороды

Ацетиленовые углеводороды содержат в молекуле одну тройную связь между атомами углерода. Общая формула гомологического ряда C_nH_{2n-2} . Атомы углерода в ацетилене находятся в *sp*-гибридном состоянии, длина связи C–C составляет 0,12 нм.

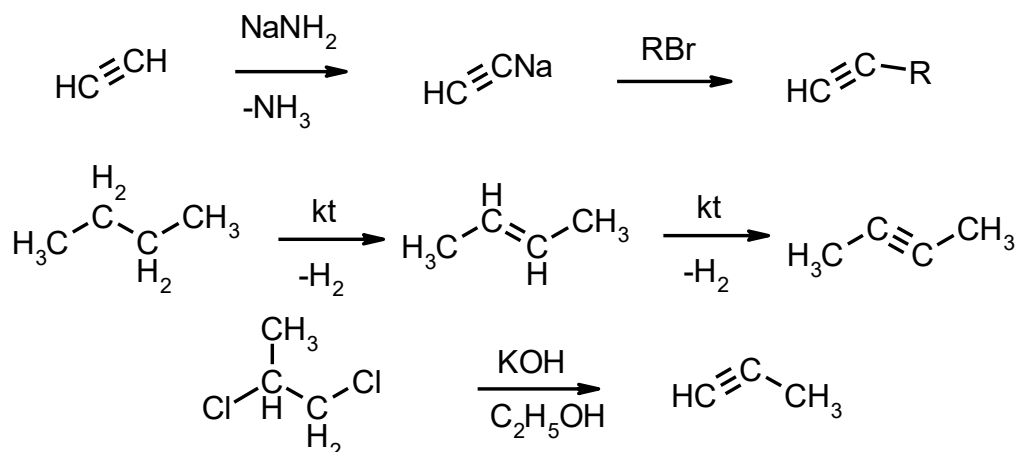
Структурная изомерия для ряда ацетиленовых углеводородов начинается с 4-го члена. Кроме изомерии углеродного скелета, существует изомерия положения тройной связи и межклассовая с диеновыми углеводородами.

Алкины называют по систематической номенклатуре, заменяя суффикс «-ан» в названии соответствующих предельных углеводородов на «-ин», при этом цифрой указывают местоположение кратной связи.

Способы получения. Ацетилен получают из карбида кальция или пиролизом метана:



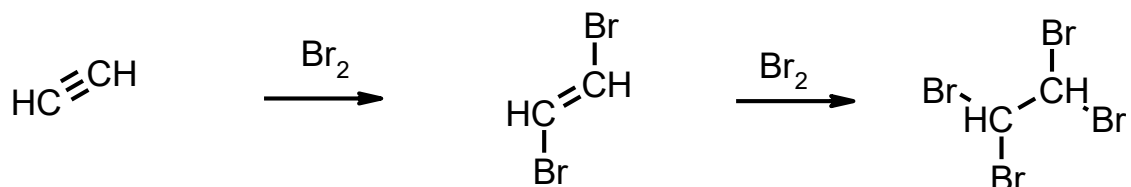
Гомологи ацетилена получают его алкилированием, дегидрированием алканов (алкенов) или отщеплением галогенводородов от полигалогенпроизводных:



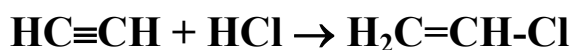
Физические свойства. Первые три члена гомологического ряда — газы. С возрастанием молекулярного веса увеличивается $T_{кип.}$, $T_{пл.}$, удельный вес. Плотность выше, чем у олефинов и парафинов, но меньше единицы.

Химические свойства. Ацетиленовые углеводороды склонны к трем типам реакций: присоединению по тройной связи, замещению водородных атомов у углеродов при тройной связи, полимеризации.

1. Реакции присоединения идут в две стадии.



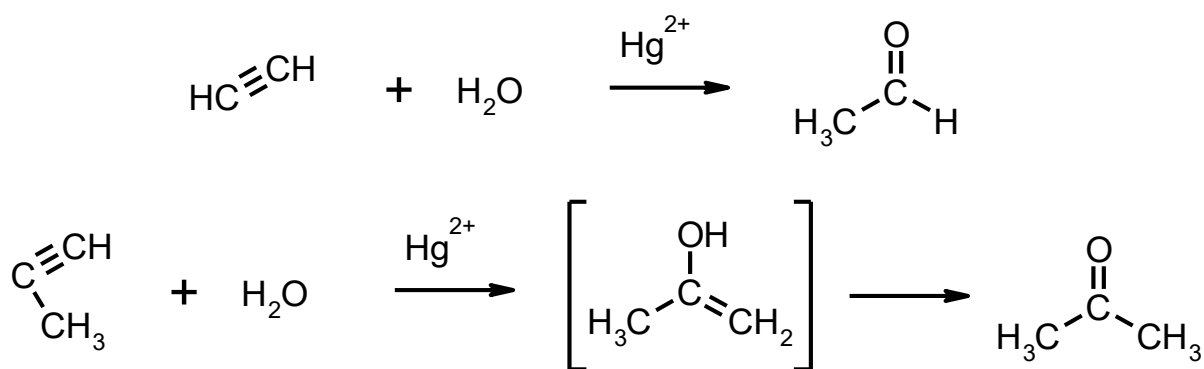
Первая стадия протекает наиболее энергично. Эта реакция является качественной на кратную связь. Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов) идет в две разделимые стадии:



Хлористый винил — крупнотоннажный продукт органического синтеза. Из него получают полихлорвинил. Вторая стадия реакции присоединения идет по правилу Марковникова:



Гидратация — присоединение воды. Из ацетилена получается ацетальдегид, а из его гомологов — кетоны:

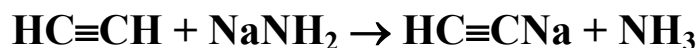


Ацетилен присоединяет синильную кислоту, что приводит к образованию акрилонитрила — очень важного мономера.



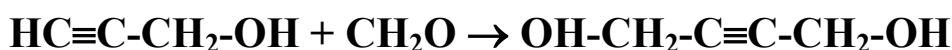
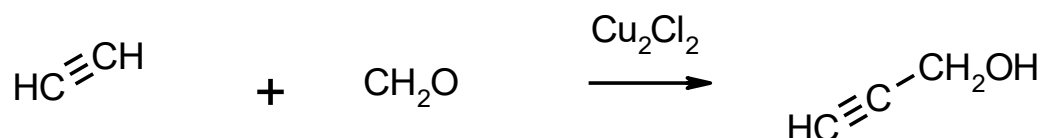
2. Реакции замещения водорода (образование ацетиленидов). Водородные атомы ацетилена и его гомологов при углеродах

с кратной связью способны замещаться на атомы металла (серебра, меди, натрия), что указывает на кислотные свойства ацетилена.



Эти реакции служат для открытия ацетиленовых углеводов, имеющих атом водорода у тройной связи, и для выделения их в чистом виде из смесей с другими углеводородами.

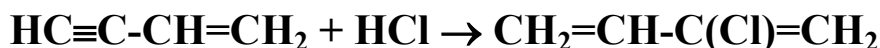
Аналогично синильной кислоте для ацетилена происходит присоединение к альдегидам и кетонам:



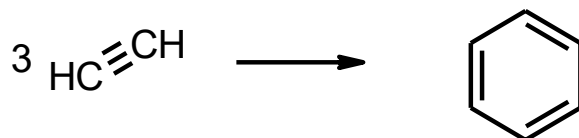
3. Полимеризация. Ацетиленовые углеводороды способны полимеризоваться в нескольких направлениях. Под воздействием медных комплексов (Cu_2Cl_2) происходит линейная полимеризация ацетилена с образованием преимущественно винилацетилена и дивинилацетилена (реакция Ньюленда, 1931 г.):



Моновинилацетилен применяется для получения хлоропрена — мономера для маслостойких хлоропреновых каучуков:



При нагревании (темно-красное каление) ацетилен образует бензол с низким выходом:



Н. Д. Зелинский показал, что в присутствии активированного угля образование бензола проходит в более мягких условиях (450–500 °С) и с хорошим выходом.

4. Окисление. Обесцвечивание водного раствора перманганата калия — качественная реакция на кратную связь:

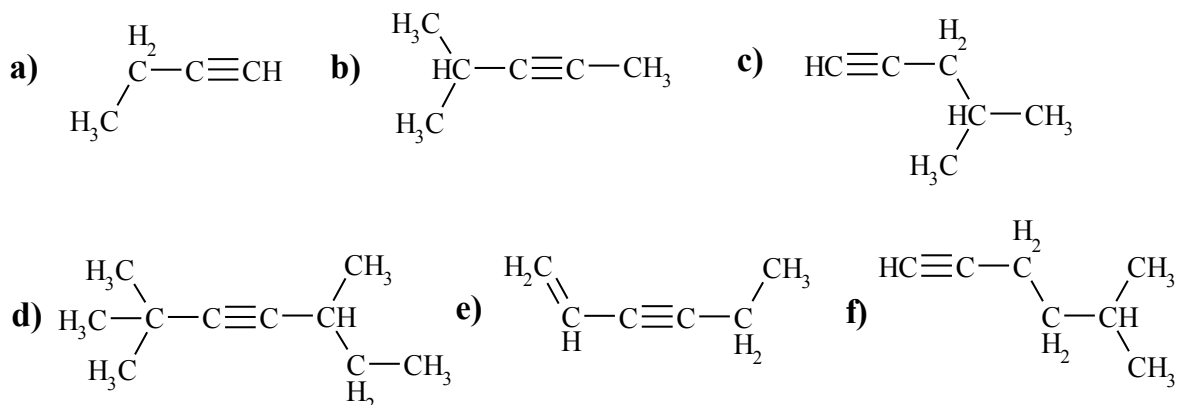


При окислении концентрированными растворами окислителей происходит разрыв углеродной цепи по месту тройной связи.

Ацетилен применяют для автогенной сварки металлов. Хранят в баллонах в виде раствора в ацетоне (300 об/об ацетона) при 12–15 атм.

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения



2. Какие виды изомерии характерны для ацетиленовых углеводородов? Напишите структурные формулы всех изомерных алкинов молекулярной формулы C_5H_8 . Назовите их по рациональной и систематической номенклатурам.

3. С помощью реакции с магнийгалогеналкилом получите из ацетилена: а) 4-метилпентин-1; б) 6-метилгептин-3.

4. Используя реакцию алкилирования ацетилена, получите: а) 5-метилгексин-2; б) 6-метилгептин-3.

5. Напишите реакции метилацетилена со следующими веществами (укажите условия реакции и назовите полученные соединения): а) водородом; б) бромом; в) бромистым водородом; г) натрием металлическим; д) аммиачным раствором оксида серебра.

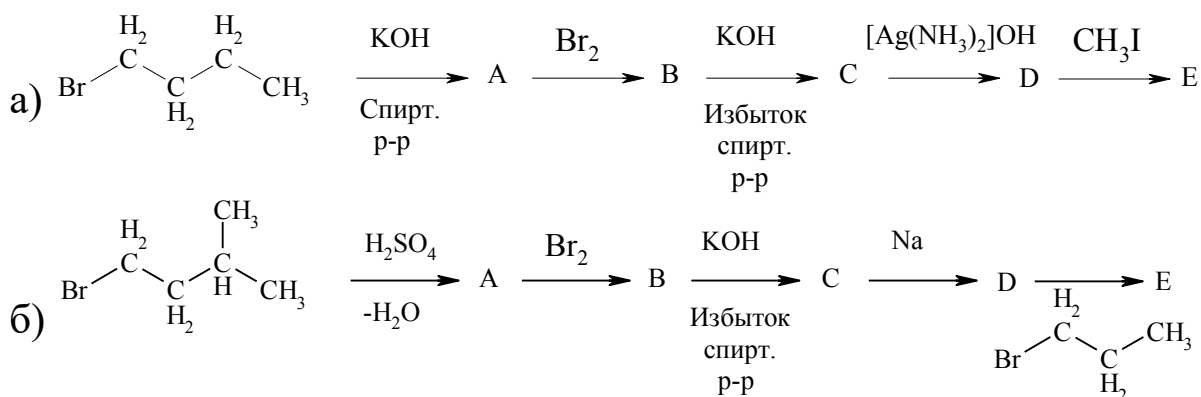
6. Напишите схемы реакций гидратации: а) ацетилена; б) метилацетилена; в) диэтилацетилена; г) изопропилацетилена.

Укажите условия протекания реакции Кучерова. Каково ее практическое значение?

7. С помощью какой реакции можно отличить изопропилацетилен от метилэтилацетилена? Напишите схему реакции.

8. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующих активность атома водорода у ацетилена и его моноалкилгомологов.

9. Заполните схемы следующих превращений:



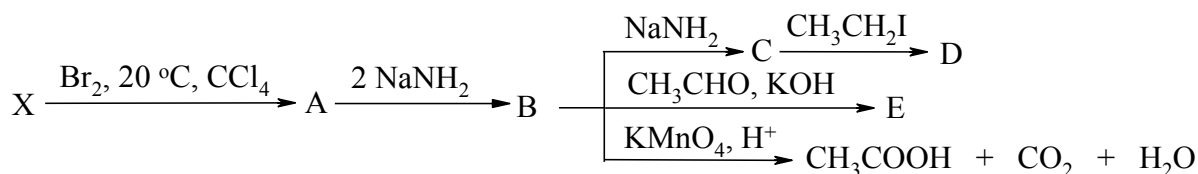
10. Составьте структурные формулы следующих соединений: а) 3,4,4-триметилпентин-1; б) 3-этилгексин-1; в) бутин-1-ен-3. Напишите для них уравнения качественных реакций.

11. Из технического карбида кальция массой 1 кг получен ацетилен объемом 260 л (н. у.). Определите массовую долю примесей, содержащихся в образце.

12. В трех сосудах находятся бесцветные газообразные вещества этан, этилен, ацетилен. С помощью каких качественных реакций можно их различать?

13. Объем ацетилена (в л, н. у.), необходимый для получения 22,1 г бензола с практическим выходом 28 %, равен ...

14. Напишите уравнения реакций, указанных в схеме.



15. Предложите качественные реакции для того, чтобы отличить следующие вещества, находящиеся в неподписанных склянках: гексан, гексен-2, гексин-1, пропилциклопропан. Приведите уравнения соответствующих реакций.

16. При гидратации каких углеводов образуется ацетон? В каких условиях? Напишите уравнения реакций.

17. Напишите уравнения реакций промышленных способов получения ацетилен. Где применяют ацетилен? Напишите уравнение реакции тримеризации ацетилен.

18. Из ацетилен получите полиакрилонитрил, поливинилхлорид.

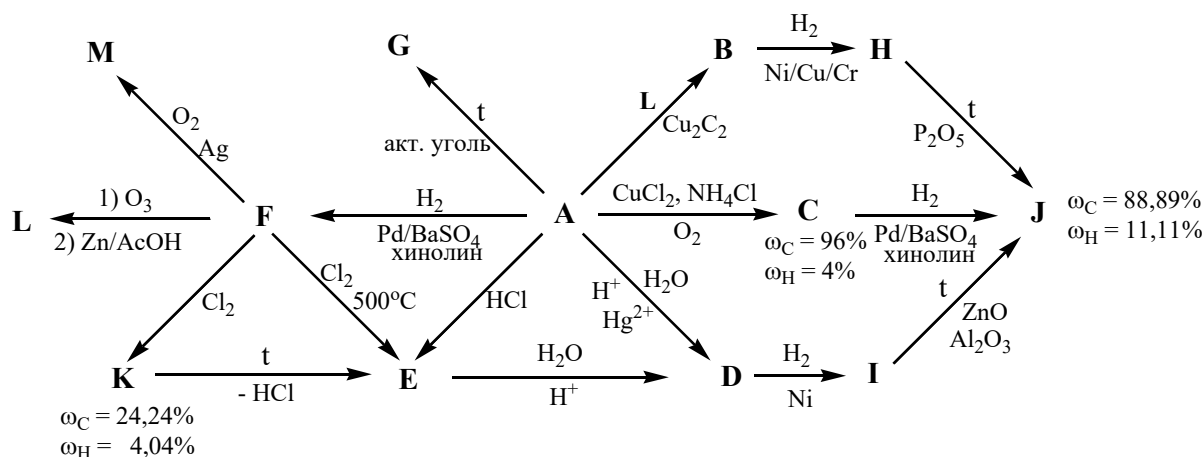
19. Охарактеризуйте физические свойства ацетиленовых углеводородов.

20. Сравните реакционную способность этилена и ацетилен в реакциях электрофильного присоединения. Сравните длину связи углерод — углерод в этих соединениях.

Дополнительные задания

1. Соединение C_6H_{10} при взаимодействии с аммиачным раствором гидроксида серебра дает осадок серого цвета, а при озонлизе превращается в муравьиную $HCOOH$ и триметилуксусную $(CH_3)_3C-COOH$ кислоты. Установите строение соединения.

2. На приведенной ниже схеме превращений зашифрованы важные промышленные процессы, используемые для получения различных мономеров. Расшифруйте эту схему, учитывая, что на ней отсутствуют коэффициенты.



Напишите структуры повторяющихся звеньев полимеров, образующихся при полимеризации соединений E, F, M. Соединения A и J в зависимости от условий полимеризации могут об-

разовывать по два типа регулярных полимеров. Напишите структуры повторяющихся звеньев для каждого из них.

3. Напишите формулы и названия органических соединений, образующихся при взаимодействии гексина-2 со следующими реагентами:

- | | |
|---|--|
| а) H_2 , Pd/BaSO ₄ , хинолин | и) KMnO ₄ , H ₂ O, t° |
| б) избыток H_2 , Ni | к) бутадиен-1,3 |
| в) 1 моль Br ₂ | л) H ₂ O, H ⁺ , Hg ²⁺ |
| г) 2 моля Br ₂ | м) Hg(OAc) ₂ , CH ₃ COOH |
| д) 1 моль HCl | н) CH ₃ COCl, AlCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , – 40 °C |
| е) 1 моль HCl, CH ₃ COOH | о) N-бромсукцинимид / CCl ₄ , 80 °C |
| ж) 2 моля HCl | п) O ₃ , затем H ₂ O |
| з) KMnO ₄ , H ₂ O, 0 °C, pH 7 | р) C ₃ H ₇ SH, NaOH |

Тема 5

Ароматические углеводороды

Ароматический ряд охватывает все карбоциклические соединения, в молекулах которых имеется бензольное кольцо (рис. 2).

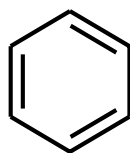
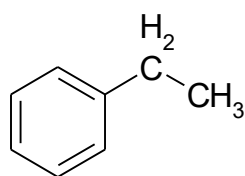
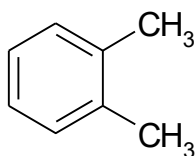


Рис. 2. Бензольное кольцо

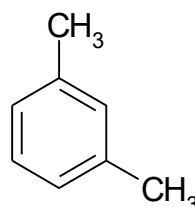
Эта группа атомов обуславливает определенные физические и химические свойства соединений, так называемый ароматический характер. Молекула бензола совершенно плоская и имеет форму правильного шестиугольника. Расстояния между атомами равны 0,139 нм. Угол между валентностями 120 град. Это нормальный валентный угол атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, т. е. бензольный цикл — это цикл без напряжения. В результате квантово-химических расчетов было установлено, что моноциклические полиеновые системы, имеющие $(4n + 2)$ π -электронов ($n = 1, 2, 3, \dots$), обладают высокой энергией сопряжения и, следовательно, ароматическим характером (**правило Хюккеля**). Существует только одно ароматическое соединение с формулой C_6H_6 и только один его гомолог с формулой C_7H_8 . Соединение с формулой C_8H_{10} существует уже в виде четырех изомеров. Изомерия связана с величиной и положением радикалов:



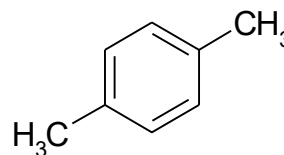
этилбензол



орто-ксилол
(1,2-диметил-
бензол)



мета-ксилол
(1,3-димертил-
бензол)



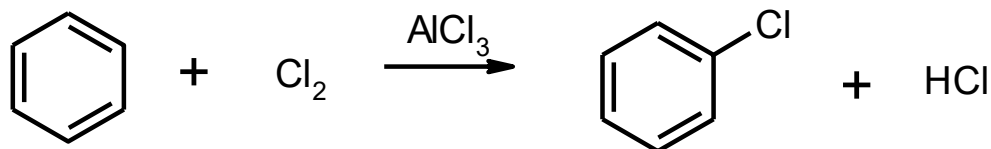
пара-ксилол
(1,4-диметил-
бензол)

Физические свойства. Бензол и его ближайшие гомологи — жидкости. Обладают специфическим резким запахом. Температура кипения бензола (80 °С) выше температуры кипения гексана (68,8 °С). Плотность углеводородов ароматического ряда выше плотностей углеводородов жирного и алициклического рядов. Ароматические углеводороды почти нерастворимы в воде. Они являются ядовитыми веществами.

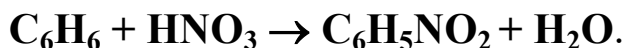
Химические свойства. Бензол абсолютно устойчив к щелочному раствору перманганата, который является характерным реактивом на двойную связь. Водный раствор брома также не реагирует с бензолом. Очень характерна термическая устойчивость ароматических соединений. Бензол можно нагревать непродолжительное время до 900 °С без разложения. Ароматические углеводороды обладают гораздо большей склонностью к реакциям замещения, чем присоединения.

Реакции замещения

1. При действии на бензол хлора или брома в присутствии катализаторов — кислот Льюиса происходит замещение атома водорода на галоген:



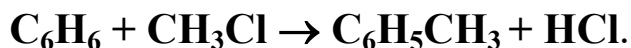
2. При действии смеси азотной и серной кислот протекает реакция нитрования:



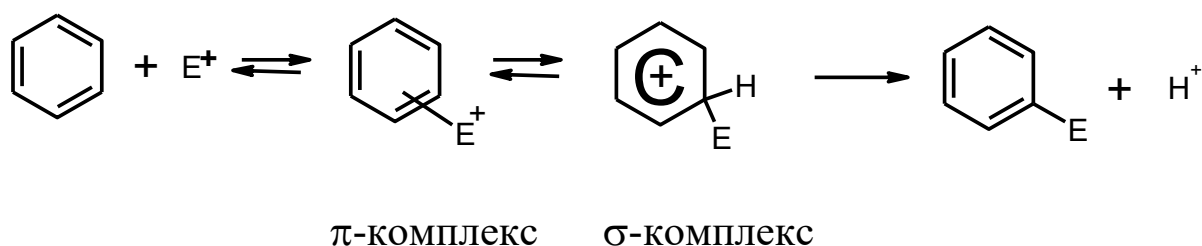
3. При действии на бензол концентрированной серной кислоты идет реакция сульфирования:



4. Алкилирование бензола проводят при невысокой температуре в присутствии AlCl_3 или FeCl_3 (реакция Фриделя — Крафтса — Густавсона):



Механизм реакции электрофильного замещения приведен на схеме.



Правила ориентации в бензольном кольце

В отличие от незамещенного бензола в молекулах производных бензола электронная плотность распределена в цикле неравномерно, длина связей в молекуле также становится отличной от 0,139 нм, т. е. введение заместителя в бензольное кольцо нарушает равномерное распределение электронной плотности и система поляризуется. Появляется чередующаяся полярность углеродных атомов по всему кольцу. Это альтернирующий эффект. Поэтому новые заместители вступают в бензольное кольцо в определенные положения по следующим правилам.

1. Место вступления нового заместителя определяется природой уже имеющегося заместителя и природой действующего агента.

2. Ориентанты делятся на две группы:

- ориентанты 1 рода (электронодонорный эффект сопряжения) -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -CH₃, -CH₂R, -CHR₂, -CR₃, -F, -Cl, -Br и др.;

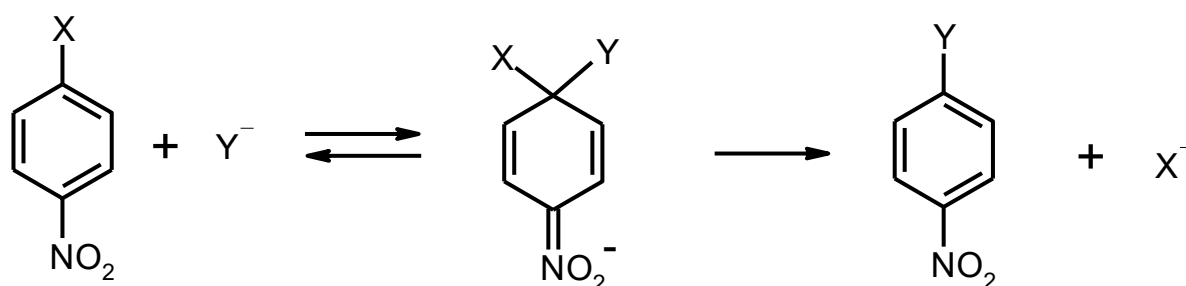
- ориентанты 2 рода (электроноакцепторные) -SO₃H, -NO₂, -CH=O, -C≡N, -COOH и др.

3. Ориентанты 1 рода облегчают реакции вступления нового заместителя и направляют его в *орто*- и *пара*-положения, ориентанты 2 рода затрудняют (замедляют) реакции и направляют вступающую группу в *мета*-положение по отношению к себе.

4. При наличии двух заместителей разного рода вступление следующего заместителя в кольцо определяет заместитель 1 рода, т. к. он более активирует бензольное кольцо.

5. Если оба ориентанта одного рода, то место вступления определяет более сильный ориентант. Если же они не слишком отличаются по силе, то получаются все возможные изомеры.

Незамещенный бензол практически не реагирует с нуклеофильными агентами. Заместители 1 рода увеличивают электронную плотность бензольного кольца, т. е. затрудняют нуклеофильное замещение. Напротив, электроноакцепторные заместители облегчают его. Большинство реакций нуклеофильного замещения идут по S_N2 бимолекулярному механизму. Наличие такой сильной электроноакцепторной группы, как нитрогруппа, вызывает стабилизацию промежуточного σ -комплекса, что облегчает нуклеофильное замещение:



σ -комплекс

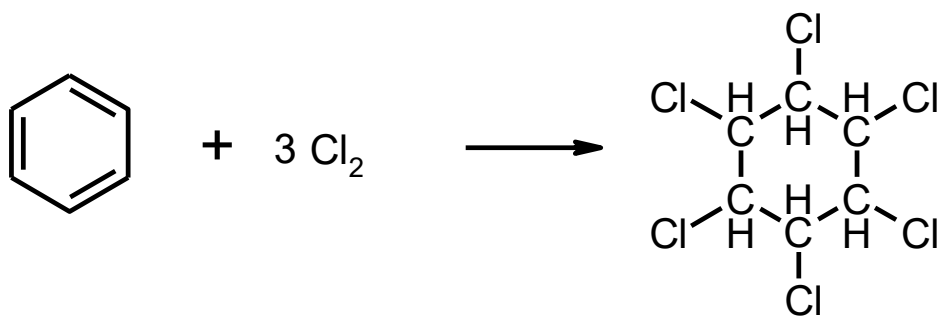
В этой реакции заместитель X должен отрываться вместе с парой электронов в виде аниона. Поэтому в отличие от электрофильного замещения для практически важных синтезов используют нуклеофильное замещение не водорода ароматического кольца, а заместителя, способного при отщеплении образовать достаточно стабильный анион. К таким заместителям относятся сульфогруппа, галогены, нитро-, окси- и аминогруппы.

Реакции присоединения протекают для бензола в жестких условиях.

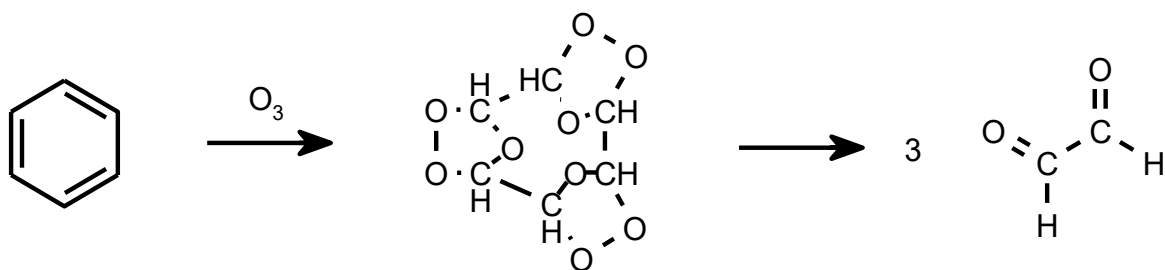
1. Гидрогенизация бензола в циклогексан происходит при высокой температуре на катализаторах Ni, Pt, Pd и др.:



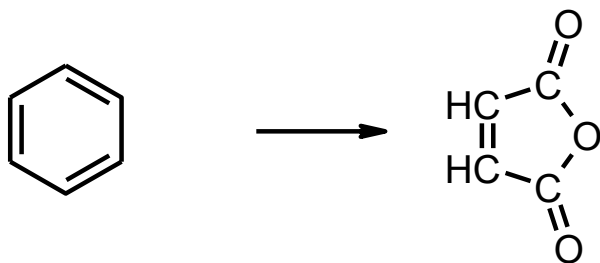
2. Хлор и бром присоединяются под непосредственным влиянием солнечного света, образуя гексахлор- и гексабром-циклогексаны.



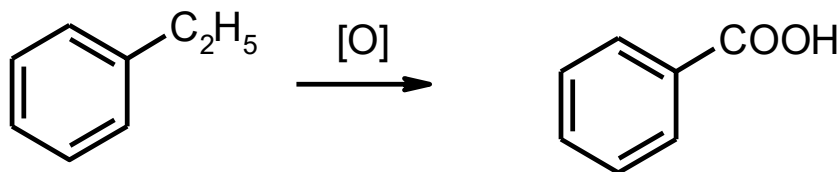
3. Подобно другим непредельным соединениям бензол присоединяет озон, образуя крайне взрывчатый триозонид, который разлагается водой на три молекулы глиоксаля:



Окисление. Бензол чрезвычайно трудно поддается окислению. При окислении кислородом воздуха на V_2O_5 (катализатор) из бензола образуется малеиновый ангидрид:



Гомологи бензола при действии обычных окислителей превращаются в ароматические кислоты. Независимо от длины боковая цепь превращается в карбоксильную группу (сказывается влияние ароматического кольца на α -углеродный атом).

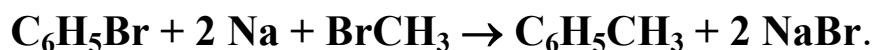


Способы получения и применение. Бензол, его ближайшие гомологи, а также другие ароматические соединения находят

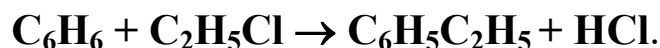
разнообразное применение в промышленности: в производстве пластмасс, каучуков, красителей, лекарственных веществ, растворителей. Их мировое потребление измеряется многими миллионами тонн. Большая их часть получается пиролизом или каталитической ароматизацией углеводородов нефти. Пиролиз, проводимый при 800 °С, превращает алициклические и жирные углеводороды в ароматические. Катализаторы сильно понижают температуру ароматизации. Особенно легко образуют ароматические углеводороды циклопарафины, содержащие шесть атомов. Н. Д. Зелинский нашел, что парообразный циклогексан (или его гомологи) над Pt или Pd при 300 °С можно количественно превратить в бензол или его гомологи.

В лаборатории ароматические углеводороды в чистом виде получают из других, более доступных ароматических соединений следующими способами.

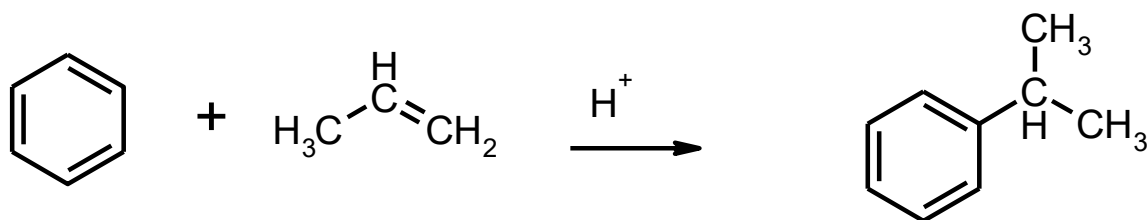
1. Реакция Вюрца — Фиттига:



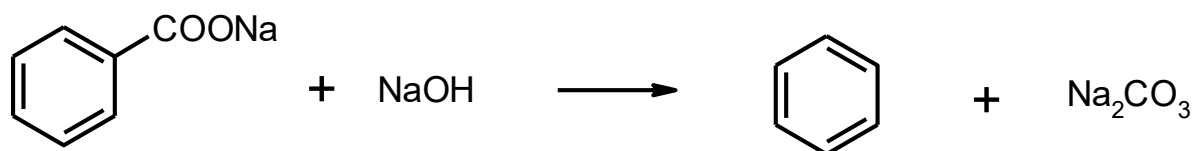
2. Реакция Фриделя — Крафтса — Густавсона (катализатор AlCl_3):



Вместо галогенопроизводных в качестве алкилирующих агентов можно использовать олефины и спирты. Тогда в качестве катализатора можно использовать кислоты: фосфорную, серную или плавиковую.



3. Сплавление солей соответствующих кислот с гидроксидами щелочных металлов:



Контрольные вопросы и задания

1. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь галогенопроизводных (реакция Вюрца — Фиттига):

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

2. Напишите схему синтеза этилбензола по реакции Фриделя — Крафтса. Приведите механизм реакции.

3. Изобразите схемой и кратко изложите современные представления о строении бензола. В каком валентном состоянии находится атом углерода в молекуле бензола?

4. Напишите реакции исчерпывающего каталитического гидрирования: а) бензола; б) толуола; в) *м*-ксилола; г) фенилэтилена (стирола); д) метилфенилацетилена. Назовите образующиеся углеводороды. В какой последовательности будут идти реакции гидрирования связей в веществах «г» и «д»?

5. Какое строение будут иметь продукты, полученные в результате окисления следующих соединений: а) бутилбензола; б) *м*-диэтилбензола; в) бензола?

6. Напишите схемы реакции метилбензола с хлором:
- а) при освещении солнечным светом;
 - б) в присутствии катализатора (FeCl_3).

По каким механизмам протекают эти реакции? Рассмотрите механизм реакции б).

7. На примере реакций этилена и бензола с бромом сравните механизм реакций электрофильного присоединения к алкенам с механизмом реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду. На какой стадии наблюдается различие и почему?

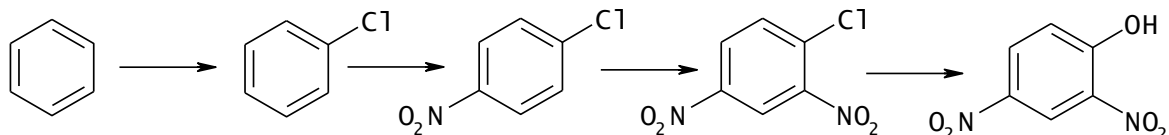
8. Для ароматического соединения C_9H_{12} напишите все возможные изомеры.

9. Вычислите массу нитробензола, образовавшуюся из бензола массой 15,6 г.

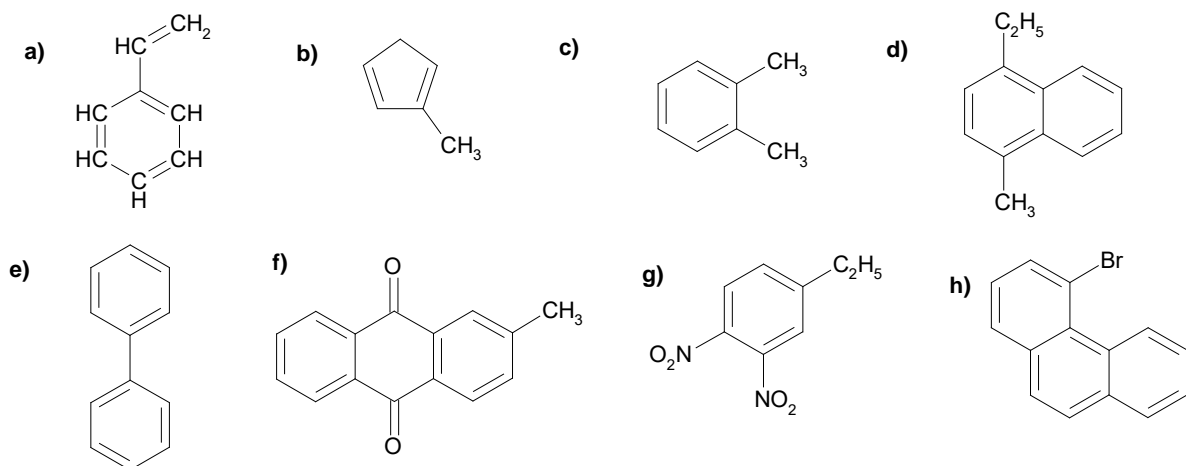
10. Действием брома на бензол массой 78 г получено столько же бромбензола. Какова массовая доля выхода продукта реакции?

11. С помощью каких реактивов можно отличить бензол от стирола? Напишите уравнения реакций.

12. Заполните схему превращений. Укажите номер этапа, на котором применяется катализатор.



13. Назовите соединения:



14. Предложите схему синтеза 3-нитро-1,2,4-бензолтрикарбоновой кислоты из 2-метилнафталина.

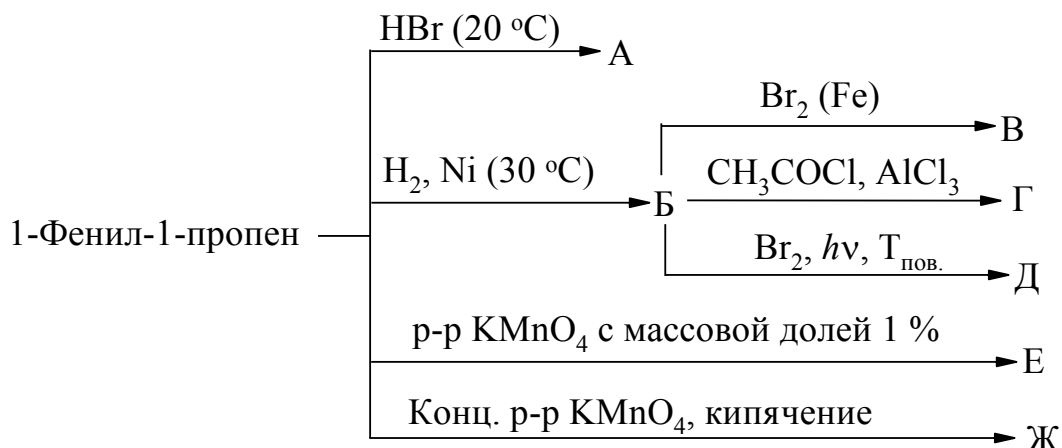
15. Какие продукты получаются при окислении фенантрена? Напишите уравнения реакций.

16. Расположите углеводороды в порядке возрастания их температур кипения: а) бензол, б) нафталин, в) п-ксилол, г) толуол, д) фенантрен, е) дифенил, ж) мезитилен.

17. Напишите реакцию полимеризации стирола. Где применяется продукт реакции?

18. Исходя из бензола и используя любые реагенты, кроме ароматических соединений, получите 4-бром-2-нитротолуол и *n*-дibuтилбензол.

19. Напишите уравнения реакций, назовите все соединения, укажите механизмы реакций:

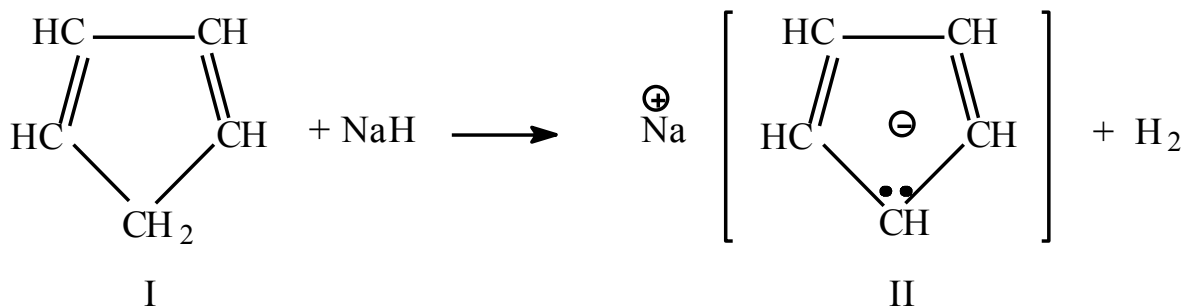


20. Напишите структурные формулы и назовите соединения, образующиеся в реакциях н-пропилбензола со следующими реагентами: а) разбавленным холодным раствором перманганата калия; б) горячим концентрированным раствором перманганата калия; в) циклогексеном (HF); г) $\text{Br}_2 (\text{Fe})$, а затем Br_2 при облучении и нагревании; д) O_3 , а затем $\text{H}_2\text{O (Zn)}$.

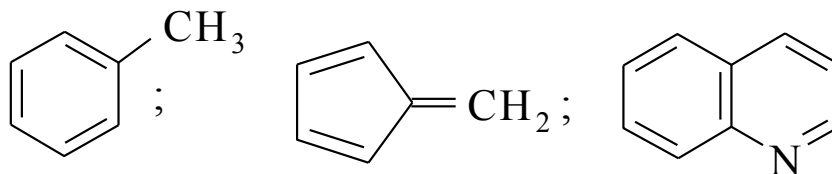
Дополнительные задания

1. При замене всех атомов водорода в молекуле углеводорода А на дейтерий процентное содержание углерода в молекуле уменьшается в 1,077 раза. При замене одного из атомов водорода в молекуле А на атом хлора (вещество Б) процентное содержание углерода уменьшается в 1,44 раза. Определите строение А и укажите условия, в которых его можно превратить в полностью дейтерированный аналог и вещество Б.

2. В реакции цикlopentadiена (I) с гидридом натрия (NaH) образуется 1,3-циклопентадиенид натрия (II). Являются ли соединения I и II ароматическими? Ответ обоснуйте.

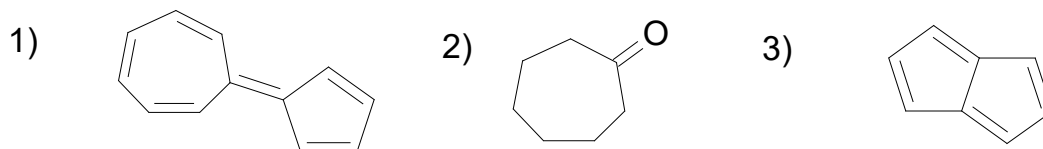


3. Какие из приведенных ниже соединений являются ароматическими? Ответ обоснуйте.

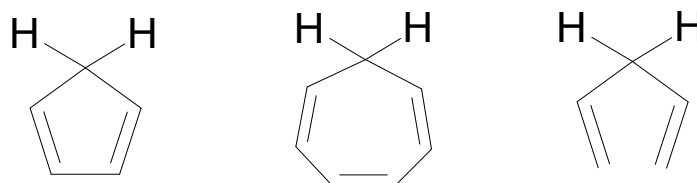


4. Какие (какое) из приведенных ниже соединений обладают(-ет) аномально высоким дипольным моментом? Какова причина этого явления?

Указание: для ответа на вопрос проведите анализ значимых резонансных структур.



5. Какое из приведенных соединений является более сильной СН-кислотой? Аргументируйте свой ответ.



6. Объясните механизм ориентирующего влияния группы $-\text{OC}_2\text{H}_5$ в реакции хлорирования фенола (механизм $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$). Напишите реакцию образования электрофила, дайте названия исходным соединениям и продуктам реакции.

7. Некоторые активированные производные бензола могут хлорироваться хлорноватистой кислотой HOCl ; эта реакция катализируется H^+ . Какова роль H^+ в этом случае?

Тема 6

Галогенпроизводные углеводородов

К данному классу органических соединений относятся такие, которые содержат в своем составе один или несколько атомов галогенов. Их классифицируют по количеству атомов галогена (моно- и полигалогенпроизводные), по углеводородному радикалу (предельные, непредельные). Соединения с атомами галогена у одного и того же атома углерода называются *геминальными*, у рядом стоящих атомов углерода — *вициальными*.

Для галогенпроизводных ациклических углеводородов характерна изомерия углеродного скелета и изомерия положения галогена.

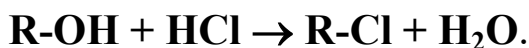
Название соединений этого ряда дается от соответствующего углеводорода с указанием местоположения и количества атомов галогенов. Часто применяют тривиальные названия (CHCl_3 — хлороформ).

Способы получения

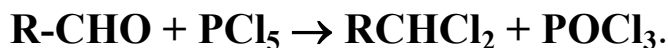
1. Галогенирование алканов (S_R). $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$.
2. Присоединение галогенов, галогенводородов к непредельным углеводородам (A_E или A_R):



3. Замещение гидроксильной группы в спиртах:



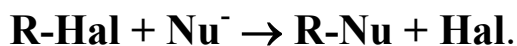
4. Замещение кислорода в карбонильной группе:



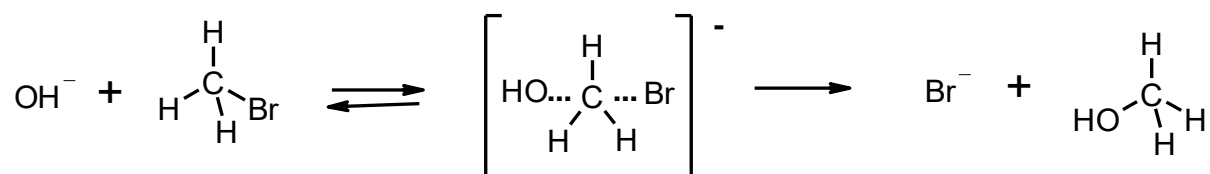
Физические свойства. Низшие галогеналкилы обладают сладковатым запахом. Они практически не растворяются в воде, обладают значительной полярностью.

Химические свойства обусловлены наличием связи «углерод — галоген» (ковалентная, полярная).

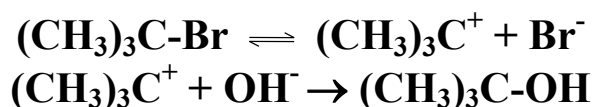
1. Наиболее характерны реакции нуклеофильного замещения:



Для первичных галогеналкилов реакция протекает по механизму S_N2 :

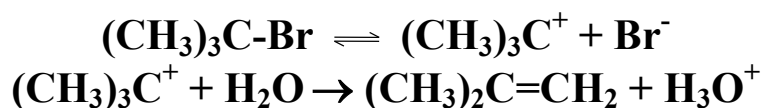


Для третичных галогеналкилов замещение идет по механизму S_N1 (первая стадия медленная):

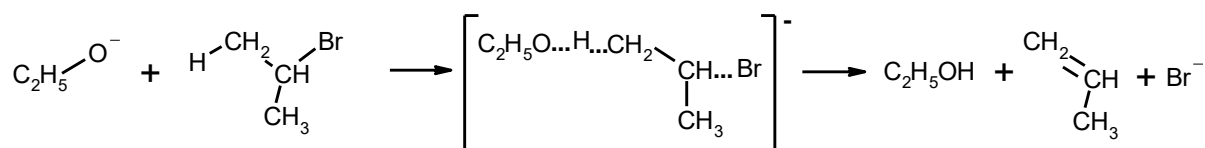


Для вторичных галогеналкилов — смешанный механизм.

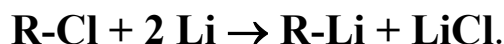
2. Галогенпроизводные углеводородов способны отщеплять галогенводороды с образованием олефинов. Для третичных галогеналкилов реакции протекают по механизму $E1$ (первая стадия медленная):



Реакции, протекающие по бимолекулярному механизму ($E2$), требуют присутствия основания. Скорость этой реакции зависит от концентрации обоих реагентов.



3. При действии многих металлов в эфире галоген замещается на металл:



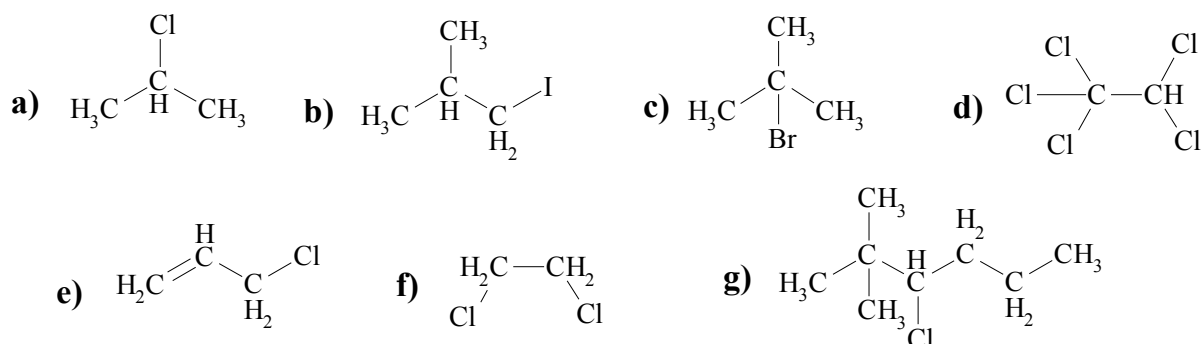
Применение галогенпроизводных углеводородов: в качестве растворителей, хладоагентов, мономеров для каучуков, в медицине (хлороформ).

Контрольные вопросы и задания

1. Напишите следующие структурные формулы:

- а) 2-хлор-3,3-диметилпентан; б) 1,4-дихлор-3,3-диметилбутен-1;
в) 3-хлорбутин-1; г) 5,5-дихлор-3-метилгексен-1.

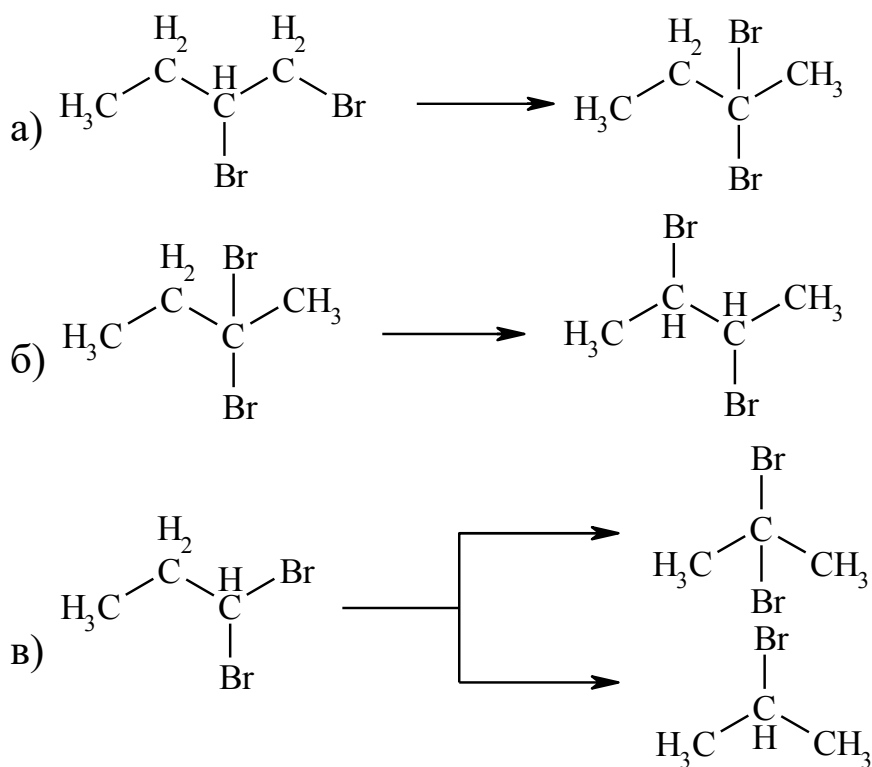
2. Назовите по систематической (ИЮПАК) номенклатуре следующие соединения.



3. Напишите схемы получения:

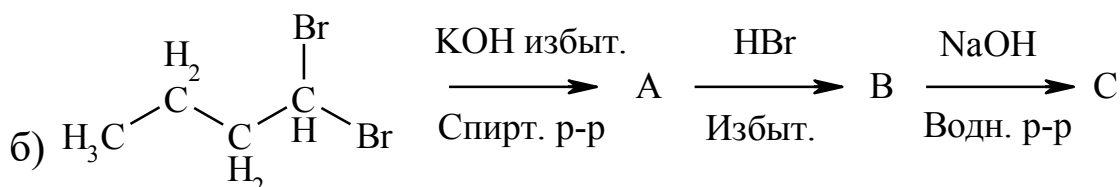
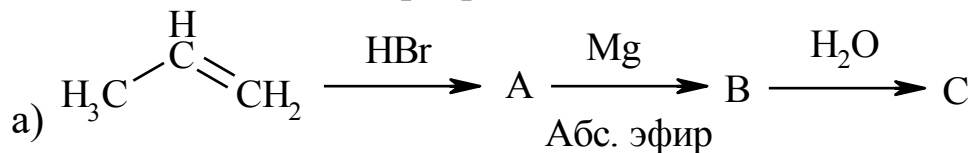
- а) 2-бром-3-метилбутана из 1-бром-3-метилбутана;
б) 2-метил-2-хлорбутана из 2-метилбутена-1;
в) 1,2-дихлорэтана из этилового спирта.

4. Напишите уравнения реакций для следующих превращений:



5. При помощи каких восстановителей можно осуществить превращение йодистого этила в этан? Напишите уравнения реакций.

6. Заполните схемы превращений:



7. Рассмотрите механизмы реакций гидролиза а) изопропилхлорида; б) метилхлорида; в) трет-бутилхлорида. В чем заключается различие между ними?

8. Определите плотность хлорметана по воздуху.

9. Получите поливинилхлорид, имея карбид кальция, воду, хлорид натрия, серную кислоту. Напишите уравнения реакций.

10. Взаимодействие двух изомерных углеводородов состава C_5H_{10} с бромом протекает в различных условиях, причем в одном случае образуется монобромпроизводное, а во втором — дибромпроизводное неразветвленного строения, в котором атомы брома находятся в 1 и 2 положениях. Определите строение исходных углеводородов и объясните причины различного направления реакций.

11. Установите строение алкилиодида, который при взаимодействии с $(\text{Zn} + \text{HCl})$ дает изобутан, а при взаимодействии с Na образует по реакции Вюрца 2,5-диметилгексан. Рассмотрите механизм хлорирования 2,5-диметилгексана.

12. Какие соединения получатся при щелочном гидролизе: а) хлорбензола; б) 2-нитрохлорбензола; в) 2,4,6-тринитрохлорбензола. Для какого соединения реакция гидролиза пройдет труднее и почему?

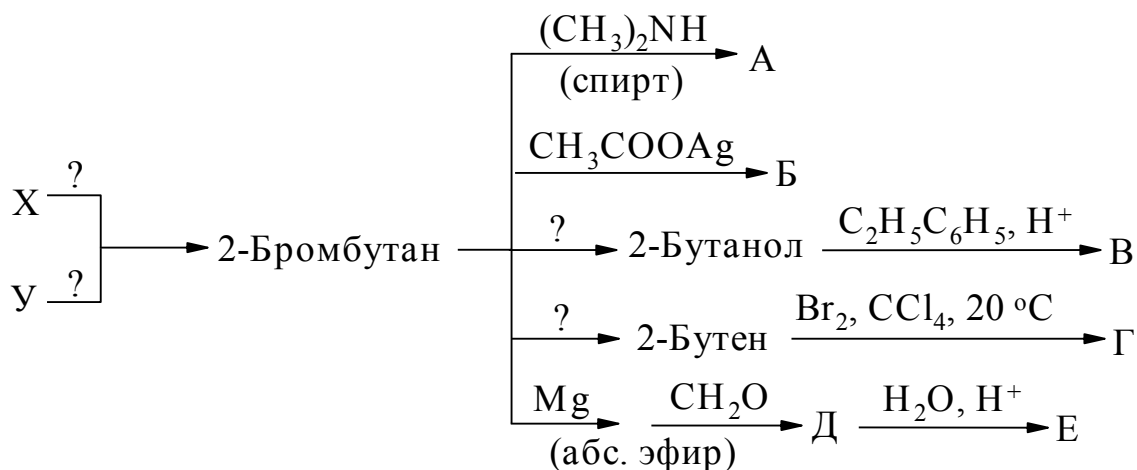
13. Расположите изомеры состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ в порядке увеличения их реакционной способности в $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакциях. Рассмотрите механизм реакции, укажите факторы, способствующие протеканию реакции по этому механизму.

14. Объясните устойчивость к действию водной щелочи хлорбензола, хлористого винила и хлористого неопентила.

15. Напишите реакцию с гидроксидом натрия в воде для наиболее реакционноспособного из соединений:

а) 4-бром-1-бутен; б) 3-бром-1-бутен; в) 2-бром-1-бутен.

16. Напишите уравнения реакций, приведенных в схеме. Назовите промежуточные и конечные продукты. Укажите механизмы реакций.



17. Как различить пентан, пентен-2, пентин-1 и 1-хлорпентен-2, находящиеся в неподписанных емкостях, с использованием качественных реакций? Опишите последовательность проведения анализа (что планируется прибавить, что может наблюдаться). Напишите необходимые уравнения реакций.

18. Предложите метод синтеза 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-D) — широко используемого пестицида — из ближайших предшественников.

19. Приведите пример E2 реакции.

20. Укажите типы электронных эффектов атома хлора в молекуле хлорэтена.

Дополнительные задания

1. Один из изомеров 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана не подвергается дегидрогалогенированию по E2-механизму. Нарисуйте его структуру. Объясните его инертность.

2. Сравнение относительных скоростей реакции $\text{R-Br} + \text{I}^- \rightarrow \text{R-I} + \text{Br}^-$ дает следующие результаты:

R	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
Отн. скорости реакции	145	1	0,008	0,0005

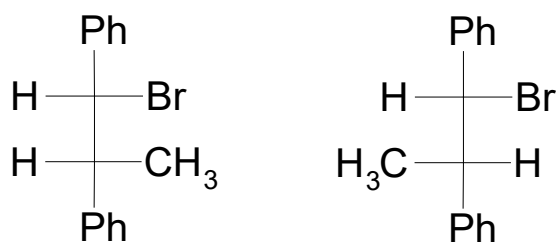
С каким механизмом это согласуется? Объясните сущность механизма. Укажите факторы, благоприятствующие этому механизму.

3. Напишите уравнение реакции: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{NH}_3 \rightarrow ?$ Рассмотрите механизм, сравните распределение зарядов в исходном и переходном состояниях, выберите подходящий растворитель: спирт или ацетон.

4. Расположите следующие растворители в порядке возрастания скорости гидролиза в них хлористого *трет*-бутила: вода, водный ацетон, водная муравьиная кислота, влажный бензол, водный спирт. Дайте объяснение.

5. Предложите комбинацию субстрата и нуклеофила, которая позволила бы получить метил-*трет*-бутиловый эфир с лучшим выходом (учтите возможность протекания конкурирующей реакции).

6. Предскажите стереохимический результат реакций элиминирования в условиях E1 и E2 приведенных ниже соединений



Тема 7

Спирты и фенолы

Спиртами, или «алкоголями», называют гидроксильные производные углеводородов. Различают спирты предельные и непредельные. Атомность спиртов определяется количеством гидроксильных групп (-ОН).

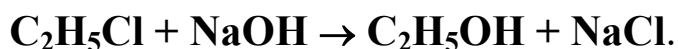
Предельные одноатомные спирты. Общая формула $C_nH_{2n+1}OH$. Их подразделяют на первичные ($R-CH_2OH$), вторичные (R_2CH-OH) и третичные (R_3C-OH).

Изомерия: углерод-углеродной цепи, положения функциональной группы, межклассовая с простыми эфирами. Для спиртов с асимметрическим атомом углерода (с 4 разными заместителями) возможно существование оптических изомеров (например, для бутанола-2).

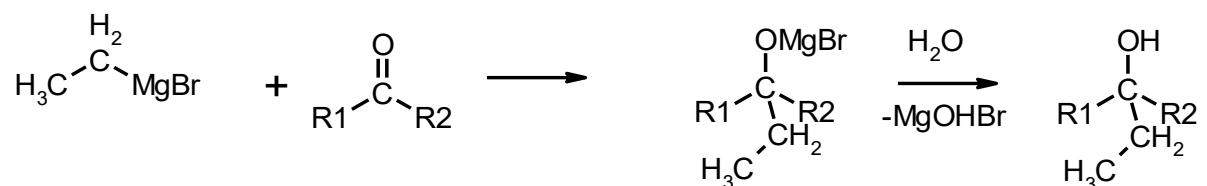
Номенклатура: к названию соответствующего предельного углеводорода добавляют суффикс «-ол» и цифрой указывают местоположение функциональной группы.

Способы получения

1. Гидролиз галогеналкилов при нагревании с водной щелочью:

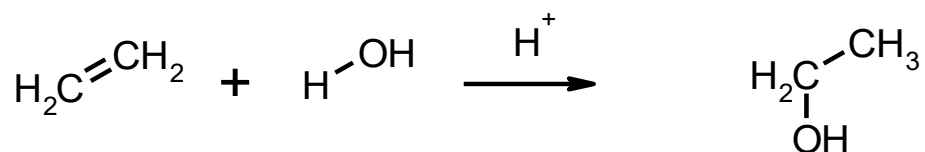


2. Синтез спиртов через магнийорганические соединения (реакция Гриньяра):

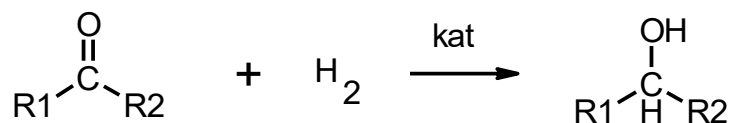


С формальдегидом получают первичные спирты, с другими альдегидами — вторичные, а с кетонами — третичные спирты.

3. Гидратация олефинов:



4. Восстановление альдегидов, кетонов и сложных эфиров также приводит к образованию спиртов:



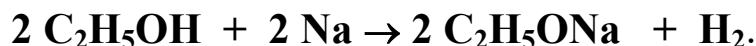
5. Биохимический способ (брожением сахаристых веществ):



Физические свойства. Спирты $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ — жидкости, с C_{11} — твердые тела. С водой спирты состава $\text{C}_1\text{--C}_3$ смешиваются во всех отношениях, имеют характерный запах. С увеличением M растворимость у спиртов в воде уменьшается и запах становится неприятным. Спирты — ассоциированные жидкости за счет наличия водородных связей. Это оказывает влияние на их физические свойства. Имеются в жидкости димерные, тримерные и полимерные молекулы.

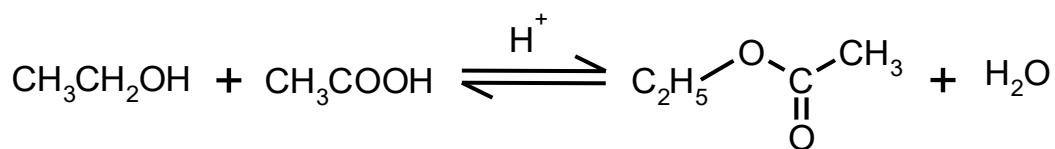
Химические свойства

1. Щелочные металлы вытесняют водород из спиртов (происходит разрыв связи O--H):



Кислотные свойства спиртов убывают в ряду: первичные > вторичные > третичные.

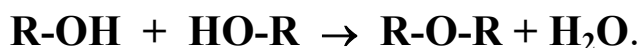
2. Реакция этерификации



Реакция равновесная. Для смещения равновесия вправо необходимо:

- а) избыток одного из реагентов (чаще спирта),
- б) удаление из зоны реакции одного из продуктов или его связывание.

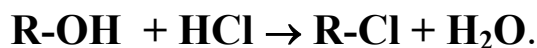
3. Дегидратация спиртов (дегидратирующие агенты: H_2SO_4 , H_3PO_4 , щавелевая кислота, бензолсульфокислота и др., а также соли хлорид цинка, сульфат меди и т. п.). Межмолекулярная дегидратация приводит к простым эфирам:



Внутримолекулярная дегидратация происходит при более высокой температуре и приводит к образованию непредельных углеводородов (по правилу Зайцева).

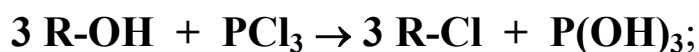
4. Замещение гидроксильной группы

а) галогеноводородными кислотами:

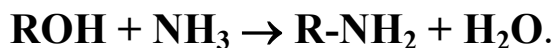


Реакцию проводят в присутствии водоотнимающих средств: серной кислоты, хлорида кальция, хлорида цинка;

б) галогенидами фосфора:

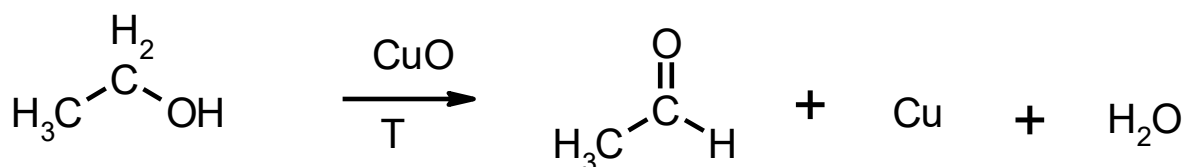


в) аммиаком:

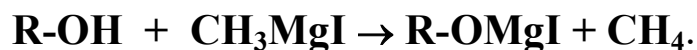


Реакция протекает в жестких условиях — при высокой температуре и давлении.

5. Окисление. Спирты окисляются кислородом воздуха в присутствии медных и других катализаторов при 300–500 °С такими окислителями, как хромовая смесь ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$), KMnO_4 и др. и дегидрируются при 100–180 °С над Cu, Ag, Ni, Co, Pt и Pd.



6. Замещение водорода магниегалогеналкилами:

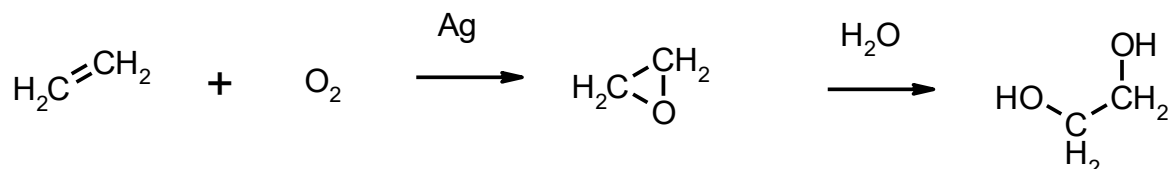


По количеству CH_4 судят о процентом содержании спирта (Чугаев — Цереветинов).

Многоатомные спирты. Простейшим представителем спиртов с двумя или несколькими гидроксильными группами является метиленгликоль — HOCH_2OH . Он устойчив только в водных растворах. Если гидроксильные группы находятся у разных углеродных атомов, то спирты устойчивы, имеют высокие температуры кипения, плохо растворяются в неполярных растворителях, относи-

тельно хорошо — в воде. Основные представители — этиленгликоль ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}_2(\text{OH})$) и глицерин ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$).

1,2-Диолы (гликоли) обычно получают окислением алкенов перманганатом калия или перекисью водорода. Этиленгликоль получают через окись этилена:

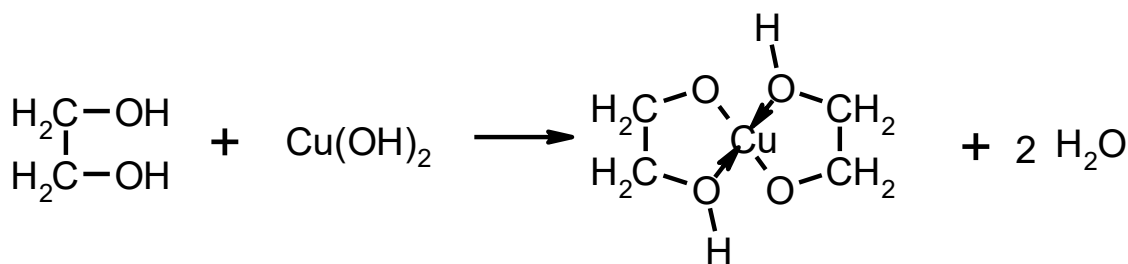


Этиленгликоль используется как антифриз в смеси с водой в автомобилях, растворитель, полупродукт для пластмасс — полиэтилентерефталата (терилена).

Глицерин — водорастворимая вязкая гигроскопичная жидкость. Является важнейшей составной частью пищевых продуктов, косметических и фармацевтических препаратов. Ранее получали только как продукт омыления жиров. Сейчас основным источником глицерина служит пропилен. Проводят его высокотемпературное хлорирование, гидролиз, гипохлорирование непердельного спирта.

Сложный эфир глицерина и азотной кислоты — нитроглицерин. Это взрывчатое вещество, обладающее высокой чувствительностью к удару. Пористый материал, пропитанный нитроглицерином, представляет собой динамит.

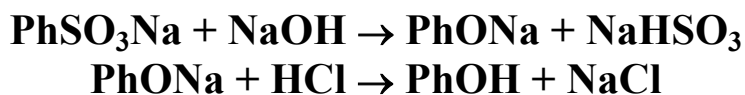
Для двух- и многоатомных спиртов характерны те же реакции, что и для одноатомных спиртов. В зависимости от условий проведения реакций вступает во взаимодействие одна или несколько гидроксильных групп. Многоатомные спирты обладают более сильными кислотными свойствами — результат влияния соседней гидроксильной группы. В отличие от одноатомных спиртов глицерин и этиленгликоль взаимодействуют с гидроксидом меди (II) — это качественная реакция на многоатомные спирты.



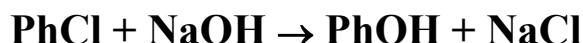
Фенолы — органические соединения, содержащие гидроксильные группы (ОН), связанные непосредственно с атомом углерода ароматического ядра. Если гидроксильная группа удалена от ароматического ядра, то органическое соединение относят к подклассу ароматических спиртов ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ — бензиловый спирт). Фенол и его метильные гомологи (*о*-, *м*- и *п*-крезолы) в значительных количествах находятся в каменноугольной смоле и до сих пор добываются из нее. По количеству гидроксильных групп различают одноатомные, двухатомные и многоатомные фенолы.

Способы получения

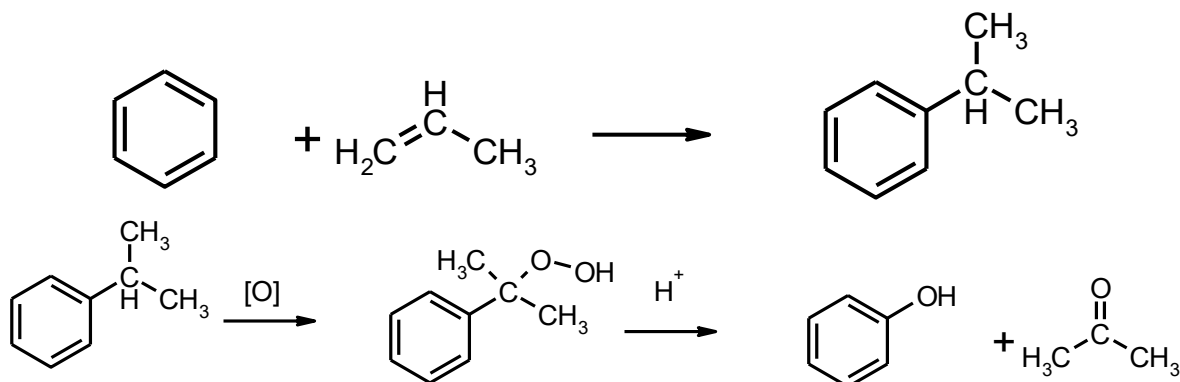
1. Сплавление натриевой соли бензолсульфокислоты с гидроксидом натрия:



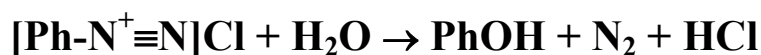
2. Гидролиз галогенсодержащих бензолов:



3. Окисление изопропилбензола (кумольный метод):



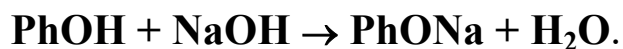
4. Гидролиз солей диазония



Физические свойства. Фенолы в химически чистом состоянии — твердые бесцветные вещества, имеют специфический запах. При попадании на кожу вызывают ожоги, язвы. Фенолы хорошо растворимы в воде за счет водородных связей. Водные растворы их обладают дезинфицирующим свойством (карболка), вызывают свертывание белка. Для фенола $\text{pK}_a = 9,7$ (на 8 поряд-

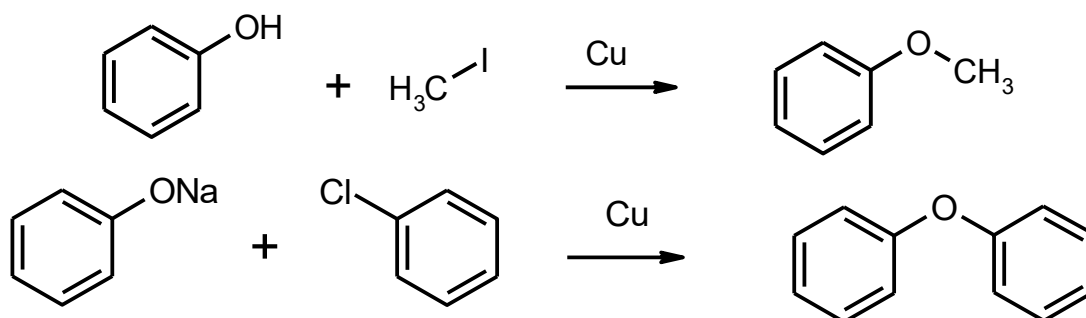
ков меньше, чем у алифатических спиртов), следовательно кислотные свойства выражены ярче.

Химические свойства. Фенол реагирует со щелочами:

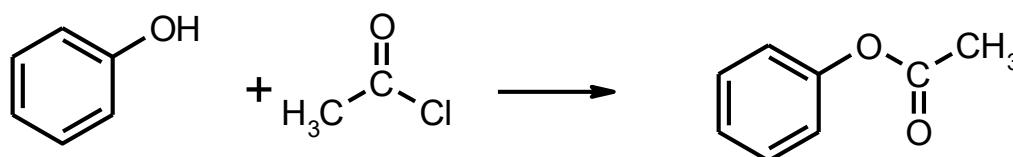


Фенольные соединения взаимодействуют с хлоридом железа и образуют характерные комплексы фиолетового цвета (качественная реакция), крезолы — голубого цвета.

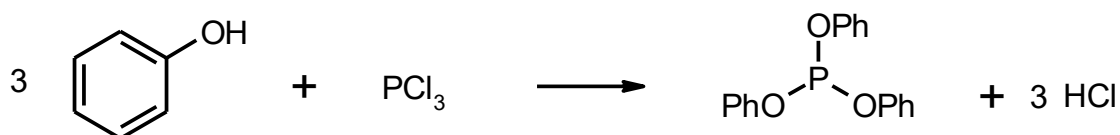
Образование простых эфиров:



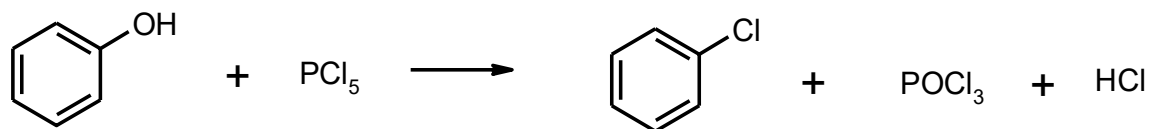
Образование сложных эфиров:



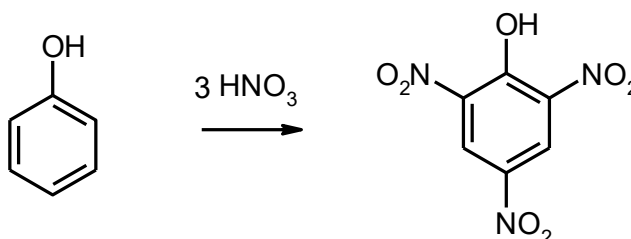
Фенолы с галогеноводородами не взаимодействуют. Взаимодействие с PCl_3 :



Взаимодействие с PCl_5 :

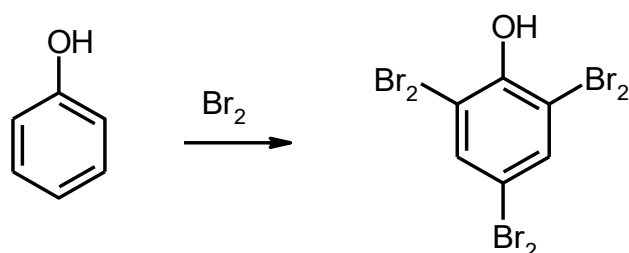


Реакции по ароматическому кольцу. Нитрование:

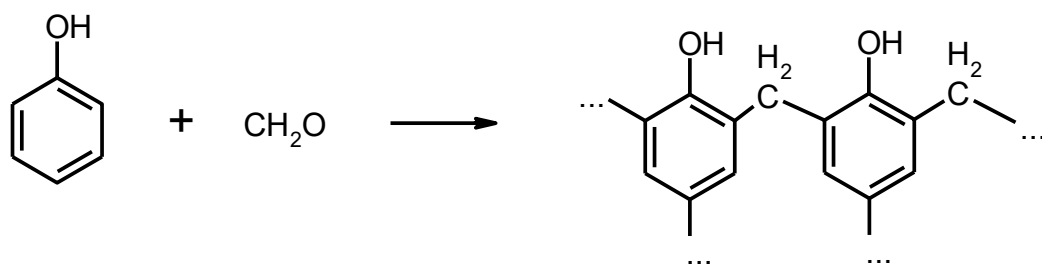


Введение электроноакцепторных заместителей в ядро сильно увеличивает кислотность гидроксила (тринитрофенол, или пикриновая кислота, по силе приближается к HCl). Пикриновая кислота дает хорошо кристаллизующиеся соединения с большинством органических соединений и применяется для их идентификации. Полинитросоединения — сильные взрывчатые вещества.

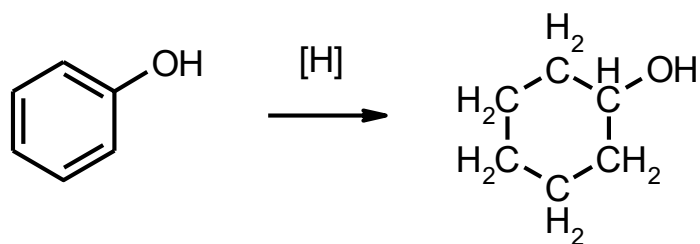
Галогенирование:



Получение фенол-формальдегидных смол взаимодействием с формальдегидом:

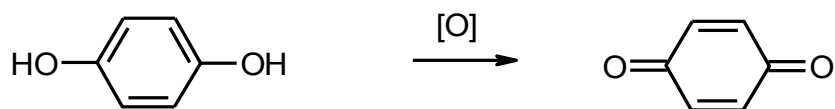


Восстановление:

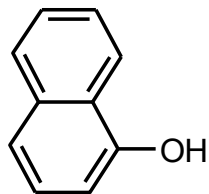


Многие алкилфенолы благодаря легкой окисляемости применяются в качестве антиоксидантов — ингибиторов окисления (2,4-диметил-6-третбутилфенол — ингибитор окисления бензилов, *n*-трет-бутилпирокateхин — ингибитор полимеризации бутадиена).

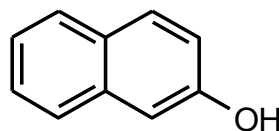
Двухатомные фенолы дают все характерные реакции для фенолов, участвуя одной или двумя гидроксигруппами. С увеличением числа гидроксильных групп молекула становится все менее устойчивой к действию окислителей:



Оксисоединения нафталинового ряда называются нафтолами:



α -нафтол



β -нафтол

Ядро *p*-нафтохинона является основой витаминов группы К и генетически связано с группой витаминов Е.

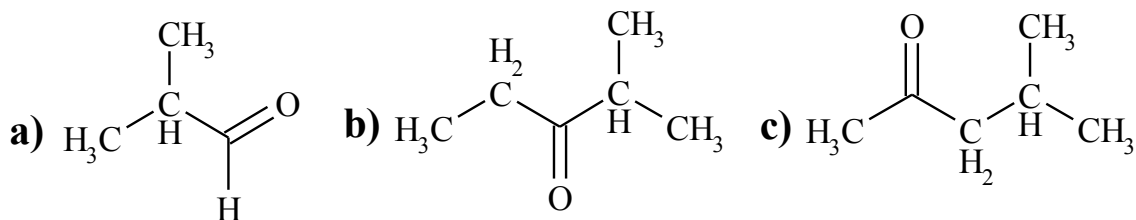
Контрольные вопросы и задания

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 2-метилпентанола-3;
- 2,3-диметилбутанола-2;
- 2,2,4-триметилгексанола-3;
- бутен-3-ола-2;
- пропин-2-ола-1;
- 2-метилбутандиола-2,3.

2. Какие спирты образуются в результате щелочного гидролиза: а) бромистого *втор*-бутила; б) 1-йод-4-метилпентана; в) 3-бромбутена-1; г) 2,3-дибромбутана? Напишите уравнения реакций и назовите эти спирты.

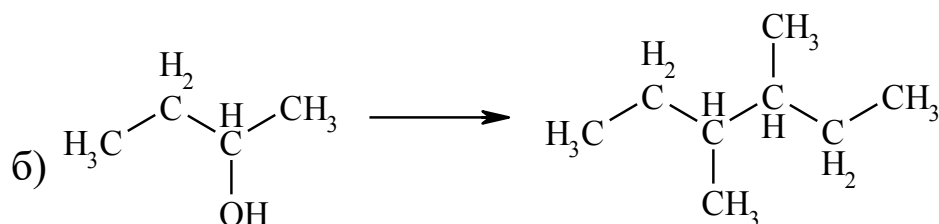
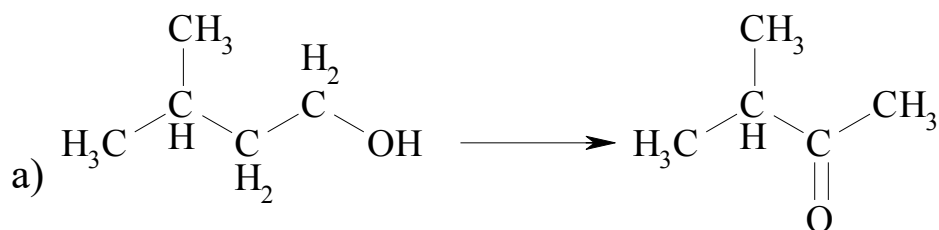
3. Какие одноатомные спирты получают при восстановлении следующих соединений:



Напишите схемы реакции.

4. Получите гидратацией соответствующих этиленовых углеводородов следующие спирты: а) 3,3-диметилбутанол-2; б) 2-метилпентанол-2; в) 3-метилгексанол-2.

5. Предложите уравнения реакций для следующих превращений:



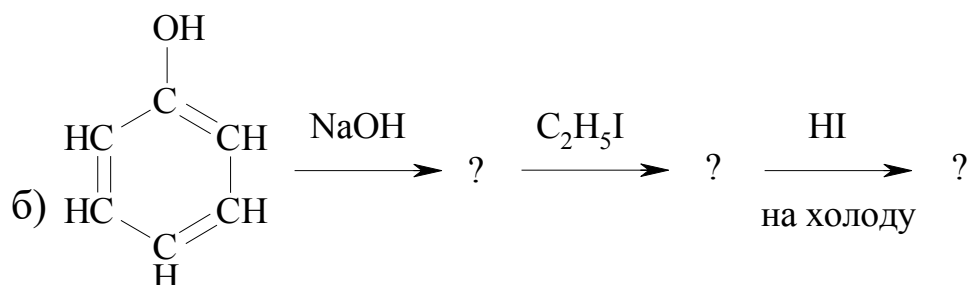
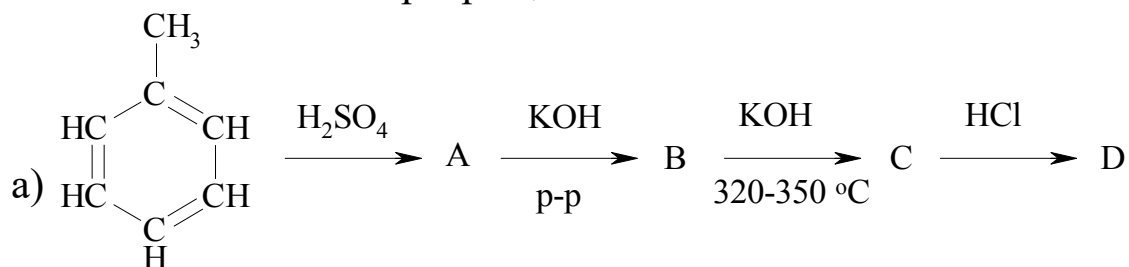
6. Напишите структурные формулы первичных; вторичных и третичных спиртов состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ и назовите их. Сравните их реакционную способность в реакциях дегидратации. Дайте объяснения.

7. Какие соединения получатся при щелочном гидролизе:

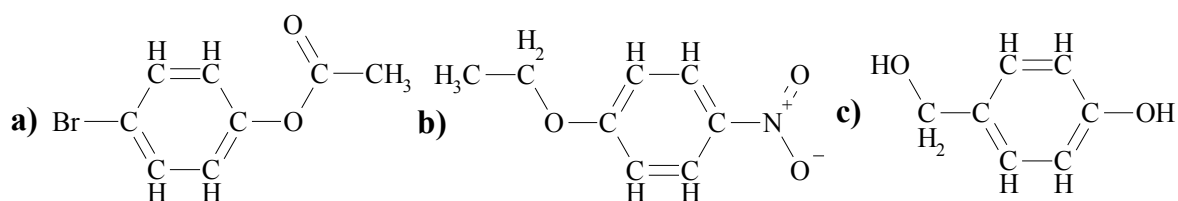
- а) хлорбензола;
- б) *o*-нитрохлорбензола;
- в) 2,4,6-тринитрохлорбензола.

Для какого соединения реакция гидролиза пройдет труднее и почему?

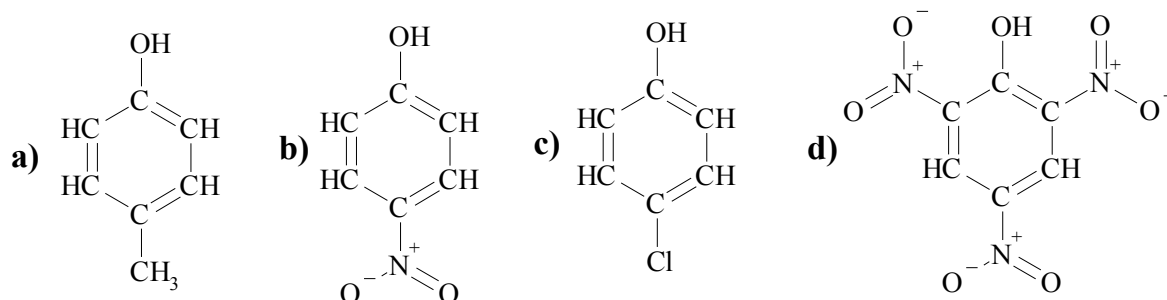
8. Заполните схемы превращений:



9. Предложите схемы превращения фенола в следующие соединения:



10. Расположите следующие соединения в порядке убывания кислотных свойств:



11. Напишите структурные формулы изомерных ароматических гидроксисоединений состава C_7H_8O и назовите их.

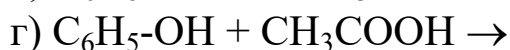
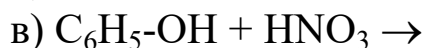
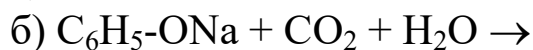
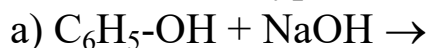
12. Расположите следующие соединения в порядке убывания кислотных свойств: метанол, этиленгликоль, фенол, 4-нитрофенол.

13. С какими из приведенных веществ взаимодействует $Cu(OH)_2$: а) метанол, б) этанол, в) этиленгликоль, г) пропанол-1, д) глицерин? Напишите уравнения реакций.

14. Вычислите объем водорода (н. у.), выделившийся при взаимодействии натрия массой 4,6 г с этиловым спиртом массой 9,5 г.

15. Массовые доли углерода, водорода и кислорода в спирте равны соответственно 52,18; 13,04 и 34,78 %. Выведите формулу спирта и вычислите его молярную массу.

16. Закончите уравнения реакций:



17. Какая масса ацетальдегида образовалась при окислении этанола (массовая доля выхода 75 %), если известно, что при взаимодействии такой же массы спирта с металлическим натрием выделился водород объемом 11,2 л (н. у.)?

18. Напишите уравнения реакций:



б) ацетилен \rightarrow ацетальдегид \rightarrow этанол \rightarrow этилен \rightarrow этанол

в) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow$ этанол $\rightarrow CO_2 + H_2O$

19. Напишите структурные формулы и назовите основные продукты, образующиеся при взаимодействии (если оно происходит) циклогексанола со следующими реагентами:

а) холодная конц. H_2SO_4

б) H_2SO_4 , нагревание

в) хол. разб. р-р $KMnO_4$

г) CrO_3 / H_2SO_4

д) Br_2 / CCl_4

е) конц. Водный р-р HBr

ж) $P + I_2$

з) Na

и) CH_3COOH, H^+

к) H_2, Ni

л) CH_3MgBr

м) $Cu, 250^\circ C$

н) $NaOH$ (водн.)

о) продукт (е) + Mg

п) продукт (о) + продукт (м)

р) продукт (б) + Br_2 / CCl_4

с) продукт (б) + Cl_2 / OH^-

т) продукт (б) + $HCOOH / H_2O_2$

у) продукт (т) + HIO_4

ф) продукт (б) + N-бромсукцинимид

х) продукт (б) + $NaIO_4 / OsO_4$

ц) продукт (м) + C_6H_5MgBr

20. Напишите структурные формулы непредельных спиртов состава C_4H_7OH и C_5H_9OH и назовите их. Отметьте *цис*- и *транс*-изомеры.

Дополнительные задания

1. Используя в качестве исходных соединений этан, муравьиный альдегид и любые неорганические соединения, получите (на основе Mg -органического синтеза) спирт, а затем окислите его. Напишите уравнения реакций, укажите механизмы, назовите промежуточные и конечный продукты.

2. Рассмотрите механизм взаимодействия (*S*)-2-циклогексил-2-бутанола с бромоводородом, предскажите стереохимический результат реакции. Напишите уравнение реакции указанного спирта с тионилхлоридом.

3. Основным продуктом элиминирования 1-бутанола является 2-бутен. Рассмотрите механизм реакции, дайте объяснение. Предложите ряд последовательных превращений, позволяющих получить из 1-бутанола 1-бутен.

4. Соединение с формулой $C_7H_{16}O$, проявляющее оптическую активность, реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, а продукт его дегидратации дает при озонлизе этаналь

и пентаналь. Напишите уравнения реакций, установите строение соединения, рассмотрите механизм реакции дегидратации.

5. Укажите для спиртов характеристические полосы в ИК-, УФ- и ЯМР-спектрах, значения *m/e* ключевых фрагментов в масс-спектрах.

6. Фенол превращается в сложный эфир действием хлорангидрида уксусной кислоты CH_3COCl . При нагревании этого эфира с хлористым алюминием происходит миграция ацильной группы в *o*- или *n*-положение (перегруппировка Фриса). Напишите уравнения реакции. Почему *o*-продукт перегоняется с водяным паром, а *n*-продукт не перегоняется? Один из продуктов в щелочном растворе введите в реакцию с диэтилсульфатом.

7. Фенетол легко расщепляется бромоводородом и иодоводородом до фенола и этилгалогенида (приведите механизм реакции), а дифениловый эфир не реагирует с иодоводородом даже при 200 °С. Объясните эти факты.

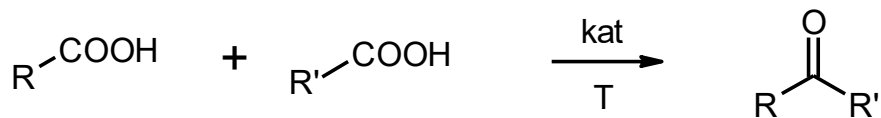
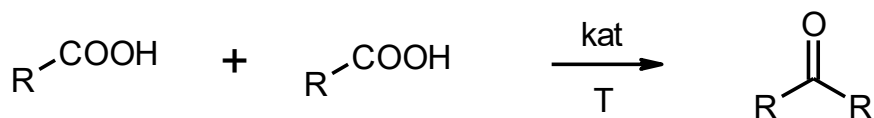
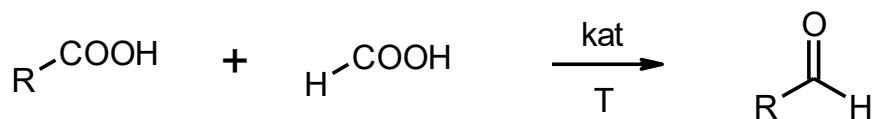
Тема 8

Альдегиды и кетоны

Предельные альдегиды и кетоны. ($C_nH_{2n}O$), или оксосоединения, — это производные углеводородов, содержащие карбонильную группу ($C=O$).

Способы получения альдегидов и кетонов

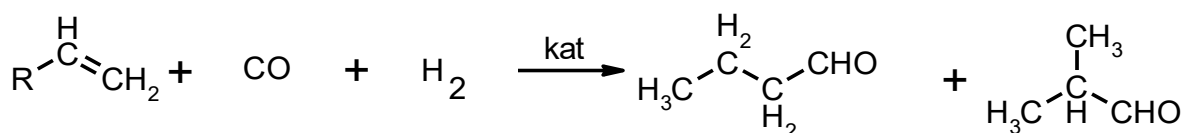
1. Окисление или каталитическое дегидрирование первичных спиртов.
2. Пиролиз кислот и их смесей над оксидами металлов:



3. Гидролиз геминальных дигалогенпроизводных (если галогены находятся у крайнего атома углеродной цепи, то образуются альдегиды, если галогены у одного из средних атомов углерода — кетоны):



4. Гидратация ацетилена и его гомологов.
5. Оксосинтез:



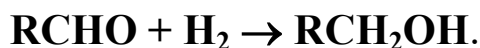
Физические свойства. Муравьиный альдегид — газ с резким удушливым запахом. Другие низшие альдегиды и кетоны —

жидкости, легко растворимые в воде. Альдегиды и кетоны кипят при температуре более низкой, чем спирты с тем же числом атомов углерода. Это указывает на то, что альдегиды и кетоны являются неассоциированными жидкостями.

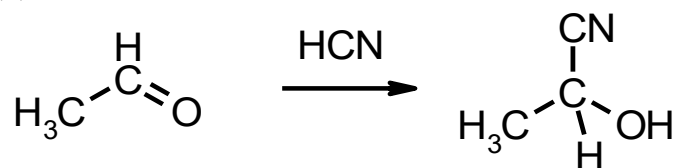
Химические свойства обусловлены особенностями строения карбонильной группы. Двойная связь сходна с двойной связью между атомами углерода. Вследствие того, что кислород более электроотрицателен, двойная связь поляризована, электронная плотность смещена к кислороду.

Реакции присоединения

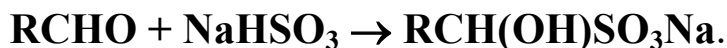
1. Водород присоединяется в присутствии катализаторов Ni, Pt или Pd (из альдегидов получают первичные спирты, из кетонов — вторичные спирты):



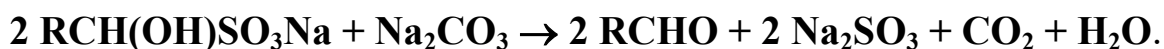
2. Присоединение синильной кислоты:



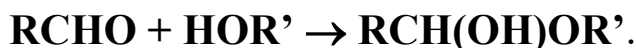
3. Присоединение бисульфита натрия:



Продукты реакции — кристаллические соединения, а сама реакция используется для выделения и очистки альдегидов и кетонов:



4. Присоединение спиртов (кислотный катализ):

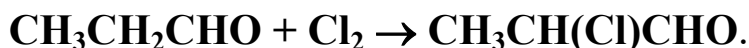


Реакции замещения

Взаимодействие с PCl_5 :

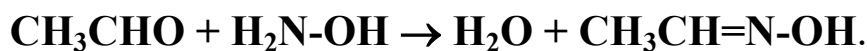


Замещение водорода у α -углеродного атома (влияние карбонильной группы):

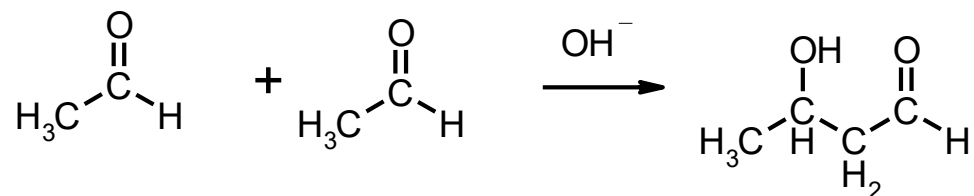


Реакции конденсации

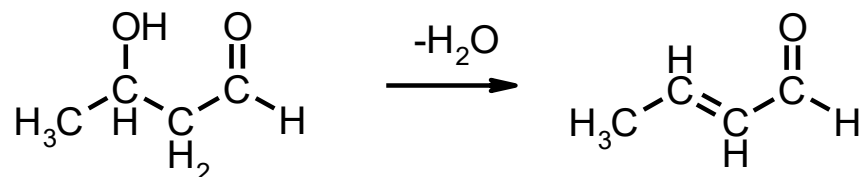
Взаимодействие с гидроксиламином используют для количественного определения карбонильных групп:



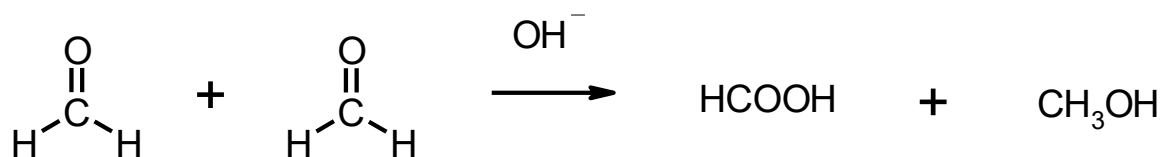
Альдольная конденсация:



Кротоновая конденсация:



Метаналь в присутствии оснований вступает в реакцию окисления-восстановления (Канницаро):



Сложно-эфирная конденсация (в присутствии алкоголятов алюминия):

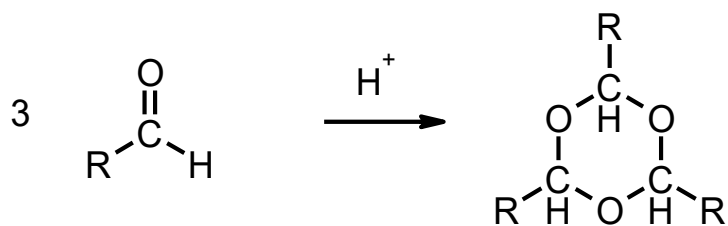


Реакции окисления. Альдегиды окисляются в кислоты без изменения углеродного скелета, а кетоны — с разрывом углеродного скелета (с образованием двух или более кислот, кислот и кетонов).

Аммиачный раствор окиси серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ — реагент для качественного определения альдегидов — реакция серебряного зеркала. Кетоны не реагируют.

Реакции полимеризации характерны только для альдегидов.

Тримеризация альдегидов протекает под влиянием кислот:



Применение. Муравьиный альдегид, или метаналь (формальдегид), — бесцветный газ с резким запахом. Ядовит, раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, хорошо растворим в воде (40 %-й водный раствор — формалин). Формалин применяется в качестве дезинфицирующего средства.

Ацетон — бесцветная жидкость с характерным запахом. Применяют ацетон как растворитель в лакокрасочной промышленности, в производстве ацетатного шелка, киноплёнки, для растворения ацетиленов (в баллонах). Ацетон служит исходным продуктом в производстве органического стекла.

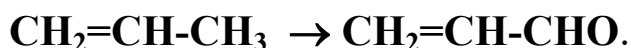
Непредельные альдегиды

Методы получения:

1. Реакция конденсации:



2. Каталитическое окисление пропилена:



Химические свойства

Из-за взаимного влияния двойной связи и карбонильной группы есть некоторая особенность в их реакционной способности.

1. Присоединение галогеноводорода идет не по правилу Марковникова:



2. Присоединение HCN идет по карбонильной группе.

Ароматические альдегиды

Эти соединения (PhCHO — бензальдегид) характеризуются наличием карбонильной группы, которая связана с атомом углерода бензольного кольца.

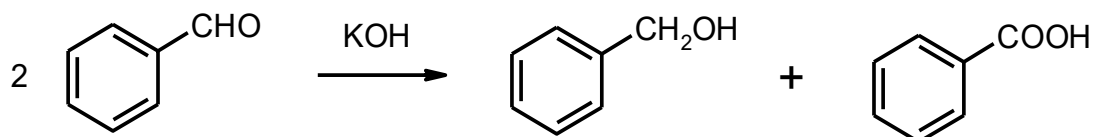
Получают:

1) окислением гомологов бензола (толуола) кислородом воздуха на катализаторе (V_2O_5);

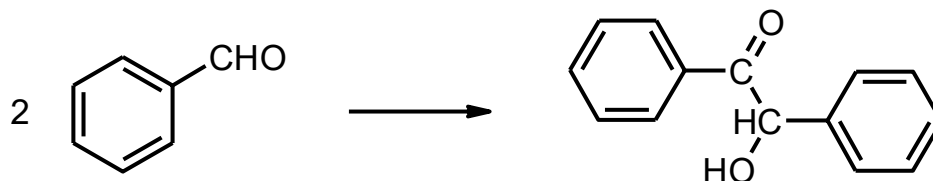
2) гидролизом геминальных дигалогенпроизводных (хлористый бензильден).

Для ароматических альдегидов характерны реакции присоединения, окисления (мягкие условия), замещения, полимеризации (идут труднее).

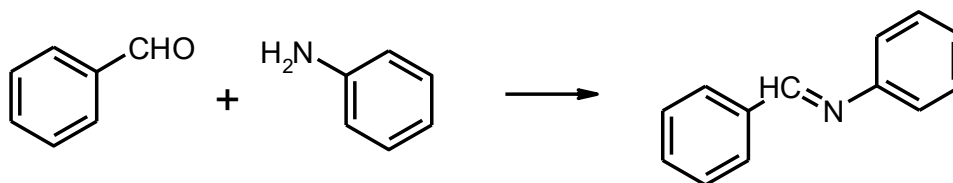
Реакция Канниццаро:



Бензоиновая конденсация (в присутствии солей синильной кислоты):



Конденсация с анилином:



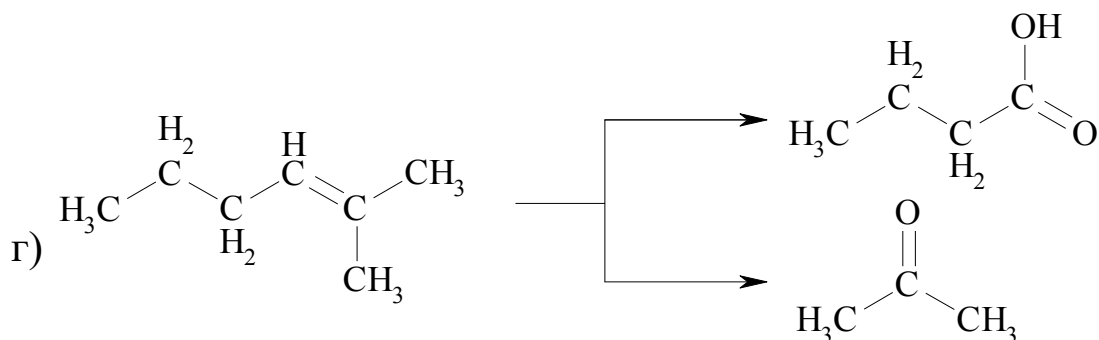
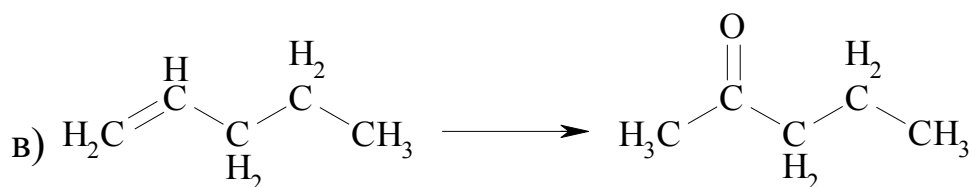
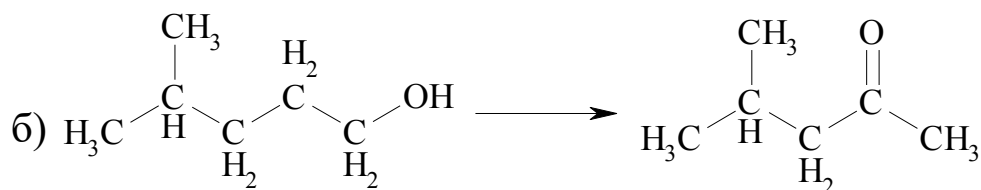
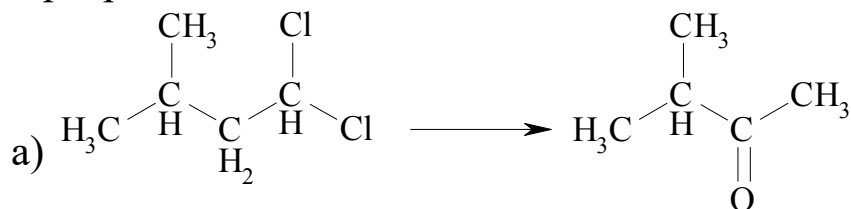
Контрольные вопросы и задания

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) изомасляного альдегида;
- б) изобутилметилкетона;
- в) 2-метилпентаналь;
- г) метилбутанона;
- д) 3-метилгексаналь;
- е) 2,2-диметилгексанон-3;
- ж) 3-метилбутен-2-аль;
- з) 2-метилгептен-2-он-4.

2. Из соответствующих дигалогенопроизводных получите следующие карбонильные соединения: а) 4,4-диметилпентаналь; б) метилбутанон; в) *n*-бромбензальдегид; г) ацетофенон.

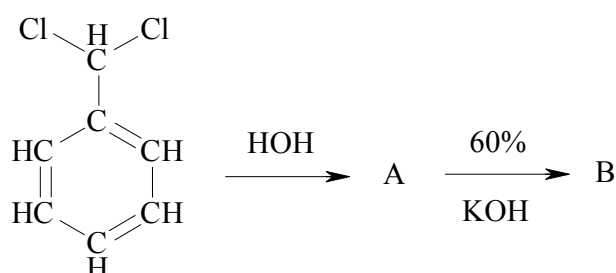
3. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения?



4. Охарактеризуйте строение карбонильной группы. В чем сходство и различие связей C=O и C=C? Какую электронную конфигурацию имеет углеродный атом в молекуле формальдегида?

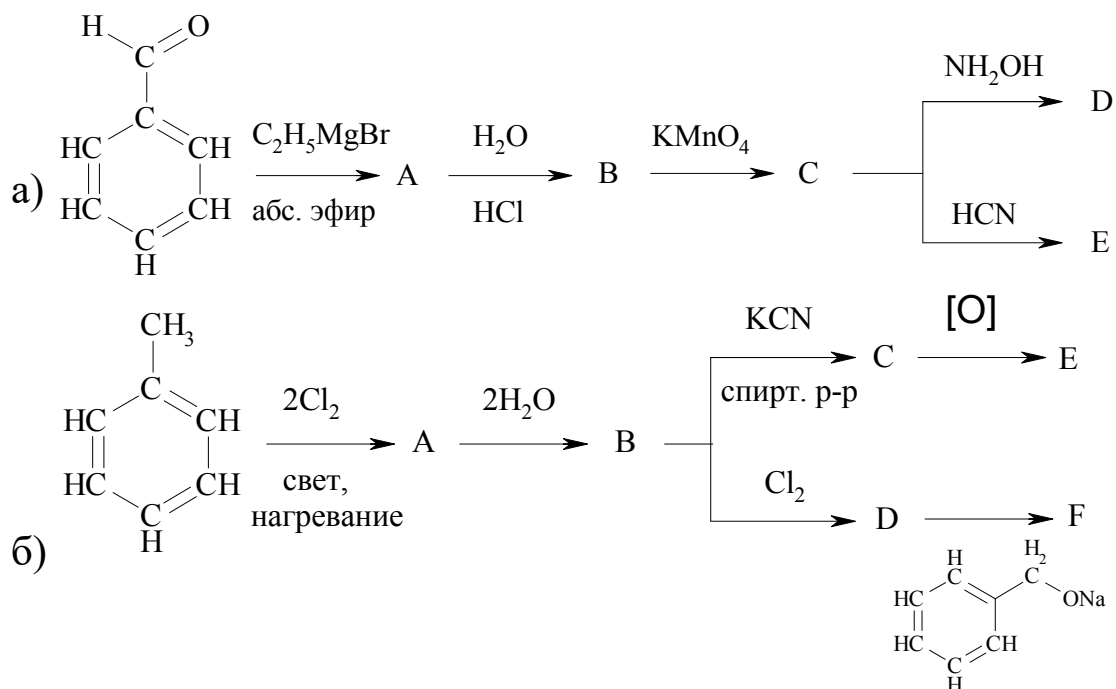
5. Напишите уравнение реакции тримеризации уксусного альдегида.

6. Напишите уравнения следующих взаимодействий:



Назовите конечные и промежуточные продукты. Укажите условия протекания реакций.

7. Заполните схему превращений:



8. С помощью каких химических реакций можно отличить ацетофенон от бензальдегида?

9. Какие реакции являются общими для ароматических и жирных альдегидов? Рассмотрите их на примере бензальдегида и пропионового альдегида.

10. Напишите структурные формулы всех изомерных карбонильных соединений ароматического ряда состава C_8H_8O .

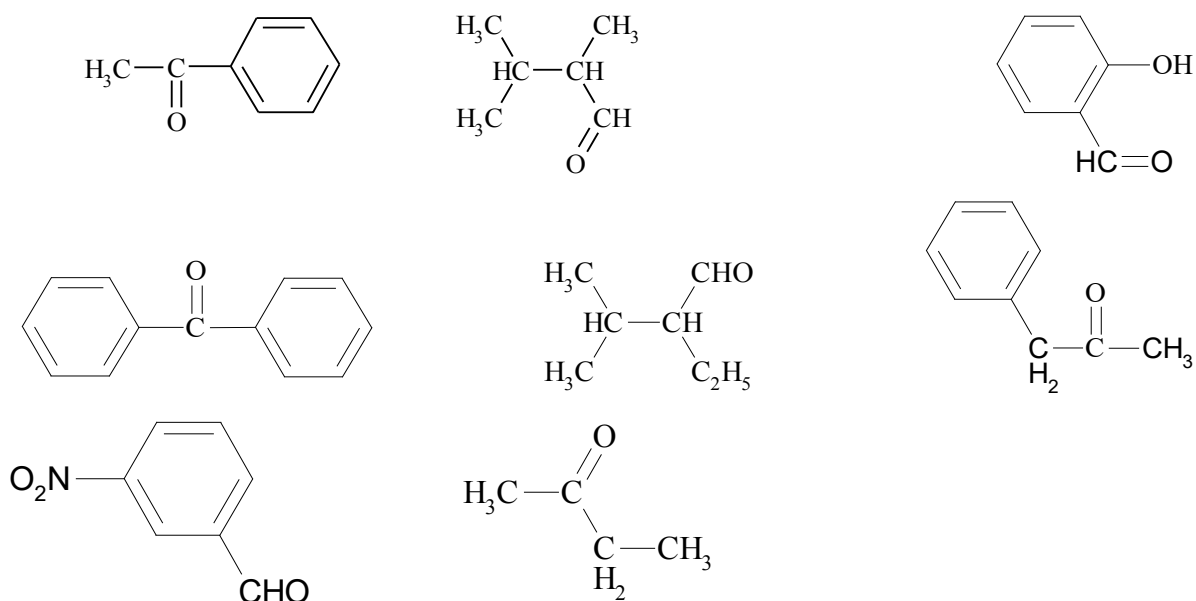
11. Массовые доли углерода, водорода и кислорода равны соответственно 54,55; 9,09; 36,36 %. Выведите формулу альдегида и вычислите его относительную молекулярную массу.

12. Какая масса ацетальдегида окислилась в реакции «серебряного зеркала», если при этом выделилось серебро массой 2,7 г?

13. Какой объем формальдегида (н. у.) нужно растворить в воде объемом 580 мл, чтобы получить раствор с массовой долей 40 %?

14. Сколько m^3 ацетилена и воды потребуется для получения 45 т 98 %-го уксусного альдегида по реакции Кучерова?

15. Назовите следующие соединения:



16. Получите бензофенон, используя в качестве исходных соединений бензол, этанол и любые неорганические соединения.

17. Продукт взаимодействия ацетилена с амидом натрия в жидком аммиаке ввели в реакцию с бромэтаном, а затем провели гидратацию в присутствии солей двухвалентной ртути в растворе серной кислоты. Напишите уравнения реакций.

18. Напишите уравнения реакций и назовите органические продукты, образующиеся при взаимодействии фенилацетальдегида со следующими реагентами (со всеми ли реагентами он будет реагировать?):

- | | |
|---|--|
| а) реактив Толленса | и) изопропилмагнийхлорид, затем H_2O |
| б) $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ | к) NaHSO_3 |
| в) холодн. разбавл. KMnO_4 | л) CN^- , H^+ |
| г) KMnO_4 , H^+ , нагревание | м) гидроксилламин |
| д) H_2 , Ni , 1,4 атм., 30°C | н) фенилгидразин |
| е) LiAlH_4 | о) 2,4-динитрофенилгидразин |
| ж) NaBH_4 | п) семикарбазид |
| з) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, затем H_2O | р) EtOH / HCl (газ) |

19. Напишите уравнения реакций получения этанала. Напишите для него реакции альдольной и кротоновой конденсации.

20. Охарактеризуйте физические свойства альдегидов. Где применяют альдегиды?

Дополнительные задания

1. 1-Фенилэтанол можно получить реакцией между бензальдегидом и соответствующим магнийорганическим соединением. Чтобы удалить небольшое количество непрореагировавшего бензальдегида, продукт встряхивают с водным раствором гидросульфита натрия. Напишите уравнения реакций. Как можно выделить непрореагировавший альдегид?

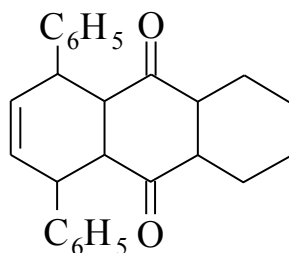
2. Предложите способ превращения ацетона в диизопропилкетон.

3. При помощи реакции альдольной конденсации получите 4-фенил-2-бутанол. Рассмотрите механизм реакции альдольной конденсации.

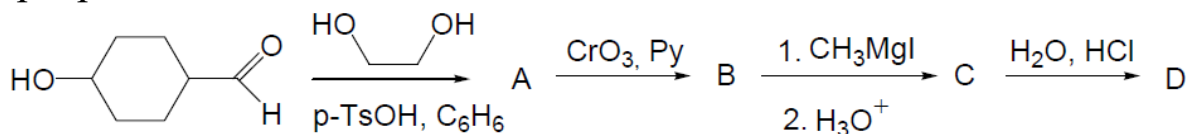
4. Установите строение вещества состава $C_5H_{12}O$, которое обладает следующими свойствами: при окислении превращается в соединение $C_5H_{10}O$, реагирующее с фенилгидразином (рассмотрите механизм этой реакции), а при дегидратации дает углеводород C_5H_{10} , при озоноллизе которого образуются ацетальдегид и ацетон.

5. Рассмотрите механизм реакции бензальдегида с гидроксиламином, роль катализатора. Почему реакция будет замедляться в растворе с более высокой кислотностью?

6. Получите по реакции Дильса — Альдера следующее соединение



7. Укажите строение всех соединений в следующей цепи превращений:



8. Приведите механизм взаимодействия *n*-этоксibenзальдегида и муравьиного альдегида в присутствии концентрирован-

ной щелочи. Объясните, почему окисляется муравьиный альдегид, а восстанавливается ароматический.

9. Простейший путь получения альдегида RCH^{18}O , меченного по карбонильному кислороду, — оставить обычный альдегид в растворе H_2^{18}O в присутствии следов кислоты на некоторое время. Каков механизм этого обмена кислорода?

Тема 9

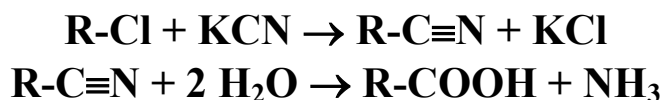
Кислоты

Кислоты характеризуются наличием карбоксильной группы -COOH, по числу которых различают одно-, двух-, трех- и многоосновные кислоты. В зависимости от строения радикала они могут быть предельными и непредельными.

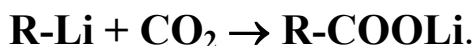
Одноосновные предельные карбоновые кислоты. Общая формула $C_nH_{2n+1}COOH$. Изомерия углеродного скелета начинается с 4-го члена ряда.

Способы получения

1. Окисление первичных спиртов.
2. Окисление альдегидов.
3. Гидролиз (омыление) нитрилов:

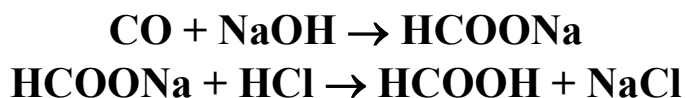


4. Карбоксилирование металлоорганических соединений:



5. В промышленности получают окислением парафиновых углеводородов воздухом при высокой температуре в присутствии катализаторов — это так называемый процесс получения синтетических жирных кислот (СЖК).

6. Получение муравьиной кислоты



Физические свойства. Кислоты $C_1 - C_3$ — бесцветные жидкости с острым запахом, с водой смешиваются в любых соотношениях. Кислоты $C_4 - C_9$ — маслянистые жидкости с неприятным запахом. Кислоты C_{10} и выше — твердые тела, нерастворимы в воде. Кислоты $C_1 - C_2$ имеют плотности > 1 , остальные — меньше единицы. С увеличением M_r возрастает температура кипения. Кислоты — более ассоциированные жидкости, чем спирты.

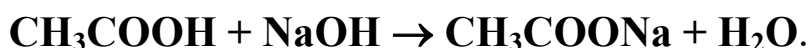
Химические свойства. Для кислот характерны следующие типы реакций:

- 1) с разрывом связи Н–О;
- 2) с разрывом связи С–ОН;
- 3) по связи С=О;
- 4) по радикалу R.

Диссоциация:



Образование солей с металлами, их оксидами и гидроксидами:



Образование галогенангидридов кислот:



Дегидратация кислот (в присутствии оксида алюминия):

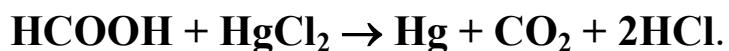


Получение амидов кислот (и нитрилов):

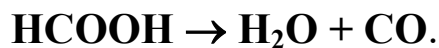


Получение сложных эфиров взаимодействием со спиртами.

Муравьиная кислота проявляет свойства альдегида (реакция серебряного зеркала) и кислоты, является хорошим восстановителем:



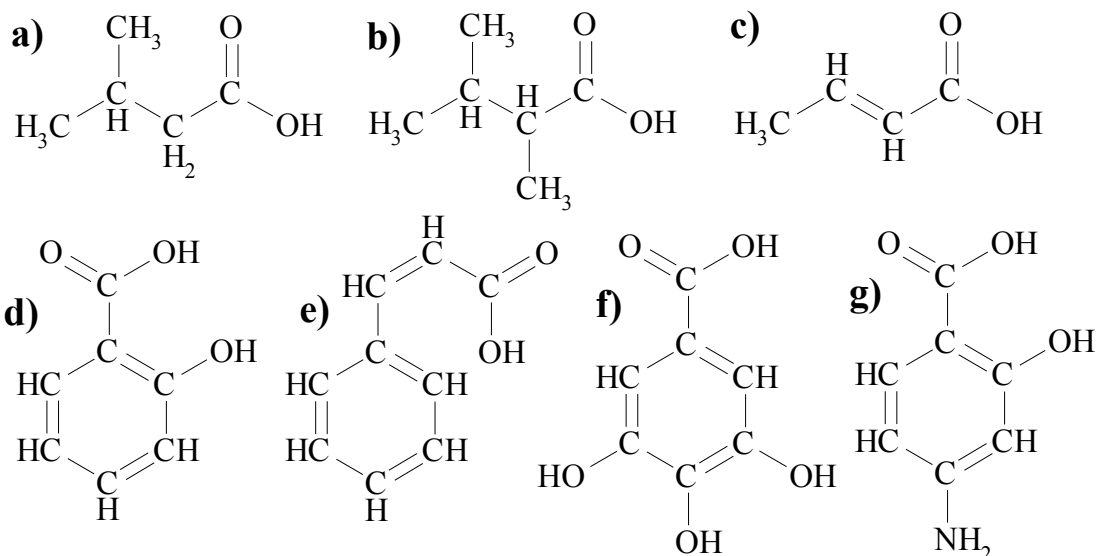
Под влиянием температуры и H_2SO_4 (конц.) распадается на СО и воду:



Применение. Муравьиная кислота используется при крашении тканей, в кожевенном производстве, в пищевой промышленности. Уксусная кислота — растворитель органических веществ — в текстильной промышленности, в пищевой, в производстве красителей, винилацетата и т. п. Пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ кислоты являются важными представителями высших жирных кислот. Соли этих кислот называют мылами.

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите соединения по систематической (ИЮПАК) номенклатуре, где возможно, приведите тривиальные названия карбоновых кислот:



2. Представьте схемы окисления следующих соединений (укажите окислители и условия):

- а) изобутилового спирта;
- б) гексанола-2;
- в) 3-метилбутанола;
- г) 2-метилгексанола-3.

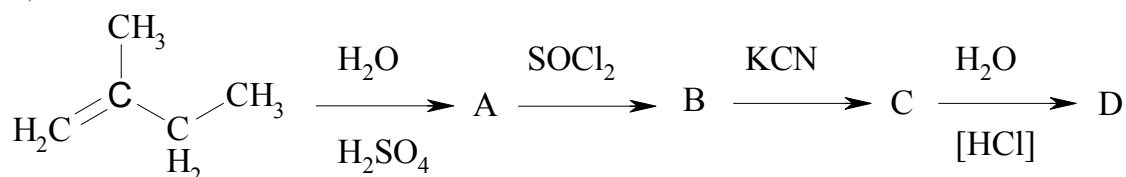
3. Напишите реакции, с помощью которых ацетон можно превратить в изомасляную кислоту.

4. Оксосинтезом получите следующие кислоты:

- а) 2,3-диметилбутановую;
- б) 3-метилбутановую;
- в) 2-метилбутановую.

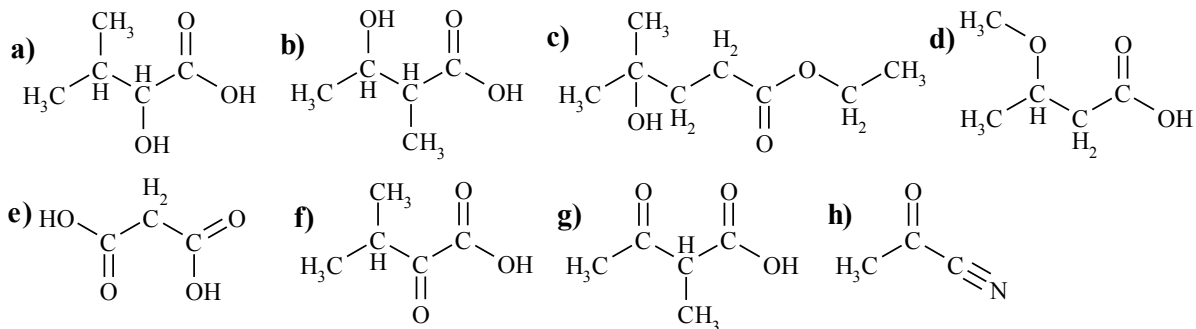
5. Получите *n*-нитробензойную кислоту из *n*-нитротолуола, используя реакцию гидролиза тригалогенпроизводного.

6. Заполните схему превращений, напишите уравнения реакций:



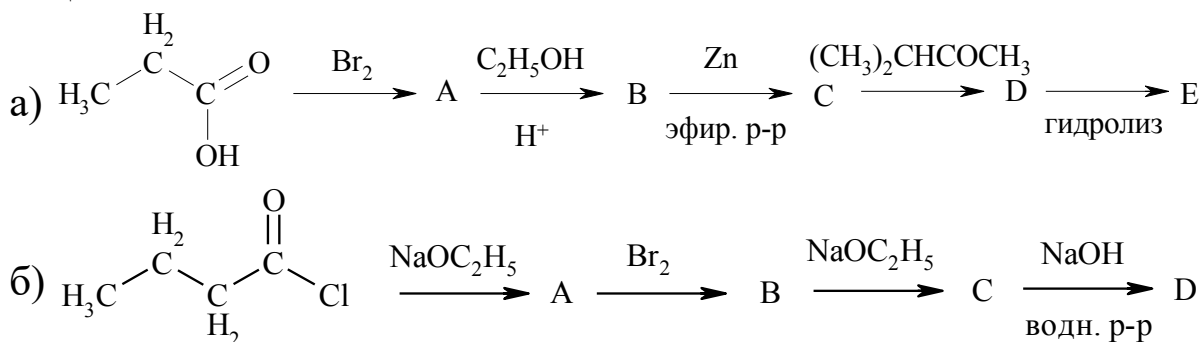
7. Какова электронная конфигурация атома углерода в карбоксильной группе? Изобразите пространственное строение карбоксилат-иона.

8. Назовите по систематической (ИЮПАК) номенклатуре следующие органические соединения. Где возможно, приведите тривиальные названия.

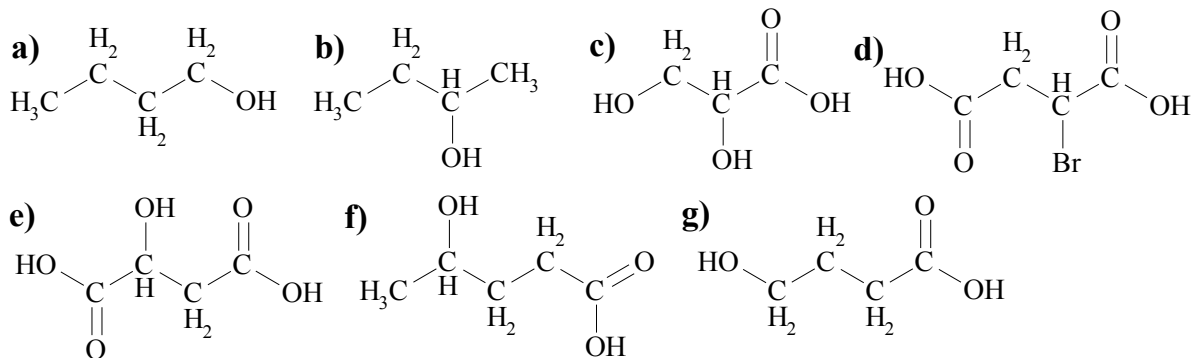


9. Напишите схемы получения молочной кислоты всеми известными вам способами. Напишите для нее реакцию с NaOH, а для полученного соединения — с $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$.

10. Заполните схемы превращений. Напишите уравнения реакций:



11. Какие из следующих соединений оптически активны:



12. Что называется асимметрическим синтезом? Приведите примеры частичного асимметрического синтеза.

13. Какими химическими методами можно разделить следующие смеси веществ: а) бензойная кислота и фенол; б) бензальдегид, бензиловый спирт, бензойная кислота?

14. Укажите основность следующих кислот: уксусной, пальмитиновой, щавелевой, бензойной, терефталевой.

15. Массовые доли углерода, водорода и кислорода в одноосновной кислоте равны соответственно 26,1; 4,35 и 67,55 %. Выведите формулу и вычислите ее молярную массу.

16. Вычислите массу кислоты, затраченную на образование уксусноэтилового эфира массой 70,4 г, массовая доля выхода продукта составляет 80 %.

17. Напишите уравнения реакций:

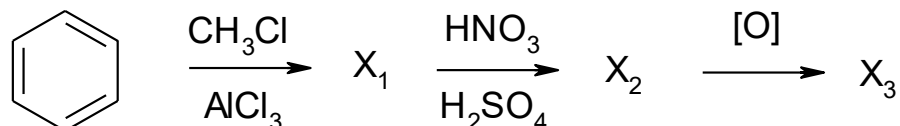
а) $C_7H_{16} \rightarrow C_7H_8 \rightarrow C_6H_5COH \rightarrow C_6H_5COOH \rightarrow C_6H_5COOC_2H_5$;

б) бутан \rightarrow уксусная кислота \rightarrow метилацетат.

18. Предложите схему получения 4-нитробензойной кислоты из изопропилбензола.

19. Напишите реакцию полимеризации пропеновой кислоты.

20. Напишите реакции следующих превращений и назовите конечный продукт.



21. Расположите кислоты в ряд по возрастанию их кислотных свойств:

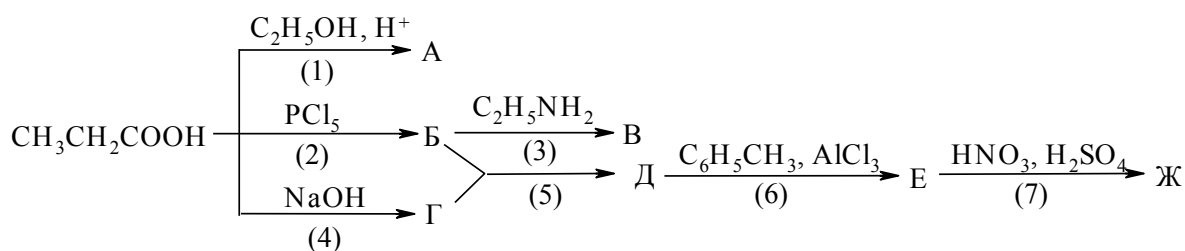
а) муравьиная, уксусная, 2-гидроксипропионовая, щавелевая;

б) бензойная, *орто*-толуиловая, 2,4-дихлорбензойная, 2,4,6-трихлорбензойная;

в) α -хлорфенилуксусная, *пара*-хлорфенилуксусная, β -фенилпропионовая, фенилуксусная.

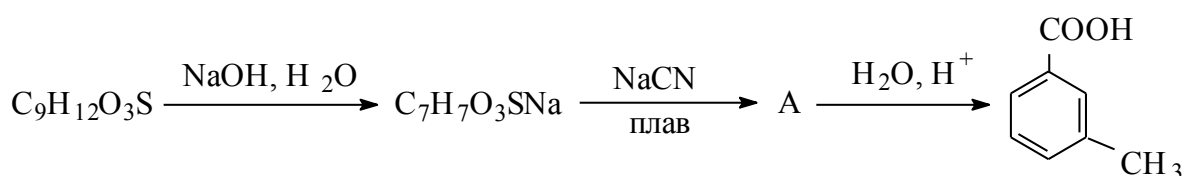
Дополнительные задания

1. Напишите уравнения реакций, назовите продукты, укажите механизмы реакций, рассмотрите механизмы реакций (1) и (3).



2. Из бензола и неорганических соединений получите (1) белый стрептоцид $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2$, (2) бензойную кислоту (два способа).

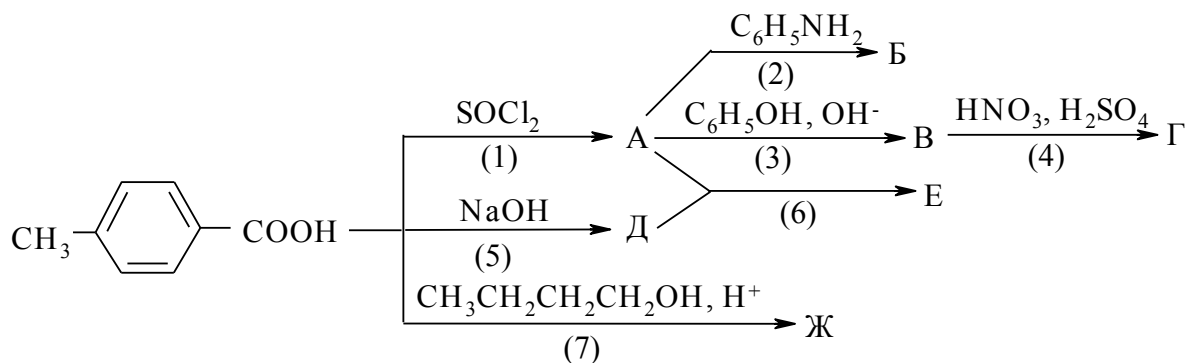
3. Установите строение исходного вещества состава $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$, напишите уравнения указанных реакций:



4. Предложите механизмы гидролиза сложных эфиров в кислой и щелочной среде.

5. С какими из следующих реагентов может взаимодействовать бензамид: а) метанол в кислой среде; б) алюмогидрид лития; в) бром в щелочной среде; г) триэтиламин; д) хлористый тионил; е) метилмагниййодид (1 М)? Напишите уравнения реакций.

6. Напишите уравнения реакций, назовите продукты, укажите механизмы реакций, рассмотрите механизмы реакций (2) и (3).



7. Укажите, с какими из перечисленных ниже веществами будет реагировать бензойная кислота, напишите уравнения реакций.

- | | |
|---|---|
| а) Na_2CO_3 ; | з) PCl_3 ; |
| б) NH_3 (aq.); | и) SOCl_2 ; |
| в) продукт (д) + нагрев; | к) Br_2/Fe ; |
| г) H_2/Ni , 20 °С, 1 атм.; | л) $\text{Br}_2 + \text{P}$; |
| д) LiAlH_4 ; | м) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; |
| е) горячий водный раствор KMnO_4 ; | н) дымящая H_2SO_4 ; |
| ж) PCl_5 ; | о) $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3$; |
| | п) пропиловый спирт, H^+ |

8. При окислении перманганатом калия одного из изомеров метилциклогексена образуется вещество состава $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$, растворимое в щелочи и реагирующее с гидроксиламином и фенилгидразином. Окисление $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ сильными окислителями приводит к смеси кислот, среди которых присутствует глутаровая и адипиновая. Напишите структурную формулу исходного соединения и уравнения всех упомянутых реакций.

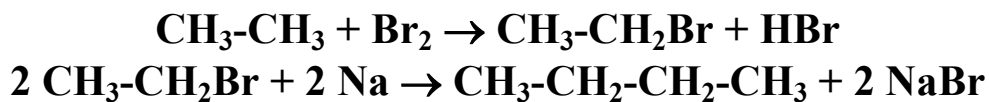
9. Предложите механизм внутримолекулярной этерификации γ -оксикарбоновой кислоты до γ -лактона.

10. К какой из форм – *эритро*- или *трео*- – относится оптически активная винная кислота? Объясните с привлечением проекции Фишера и структуры типа «козлы». Ответьте на те же вопросы для случая мезовинной кислоты.

Пример решения задания

Используя только неорганические соединения, осуществить превращение: этан \rightarrow бутан.

Решение. Реакции, которая бы позволила осуществить такое превращение в одну стадию, нет. Можно предложить следующий путь получения бутана из этана:



Список рекомендуемой литературы

1. Петров, А. А. Органическая химия: учебник для вузов / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко ; под ред. М. Д. Стадничука. — М. : Альянс, 2012. — 622 с.

2. Березин, Б. Д. Органическая химия : учебное пособие / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. — М. : Юрайт, 2012. — 768 с.

Оглавление

Введение	3
Тема 1. Теория строения органических соединений	4
Контрольные вопросы и задания	7
Тема 2. Предельные углеводороды.....	11
Контрольные вопросы и задания	16
Тема 3. Этиленовые и диеновые углеводороды	20
Контрольные вопросы и задания	25
Тема 4. Ацетиленовые углеводороды.....	30
Контрольные вопросы и задания	33
Тема 5. Ароматические углеводороды	37
Контрольные вопросы и задания	43
Тема 6. Галогенпроизводные углеводородов	47
Контрольные вопросы и задания	49
Тема 7. Спирты и фенолы	53
Контрольные вопросы и задания	60
Тема 8. Альдегиды и кетоны	65
Контрольные вопросы и задания	69
Тема 9. Кислоты	75
Контрольные вопросы и задания	77
Список рекомендуемой литературы	82

Учебное издание

Котов Александр Дмитриевич
Орлов Владимир Юрьевич
Волков Евгений Михайлович

**Задания для самостоятельной работы
по органической химии**

Учебно-методическое пособие

Редактор, корректор М. Э. Левакова
Верстка М. Э. Леваковой

Подписано в печать 15.09.15. Формат 60×84 1/16.

Усл. печ. л. 4,88. Уч.-изд. л. 3,5.

Тираж 25 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе ЯрГУ.

Ярославский государственный университет
им. П. Г. Демидова.

150000, Ярославль, ул. Советская, 14.