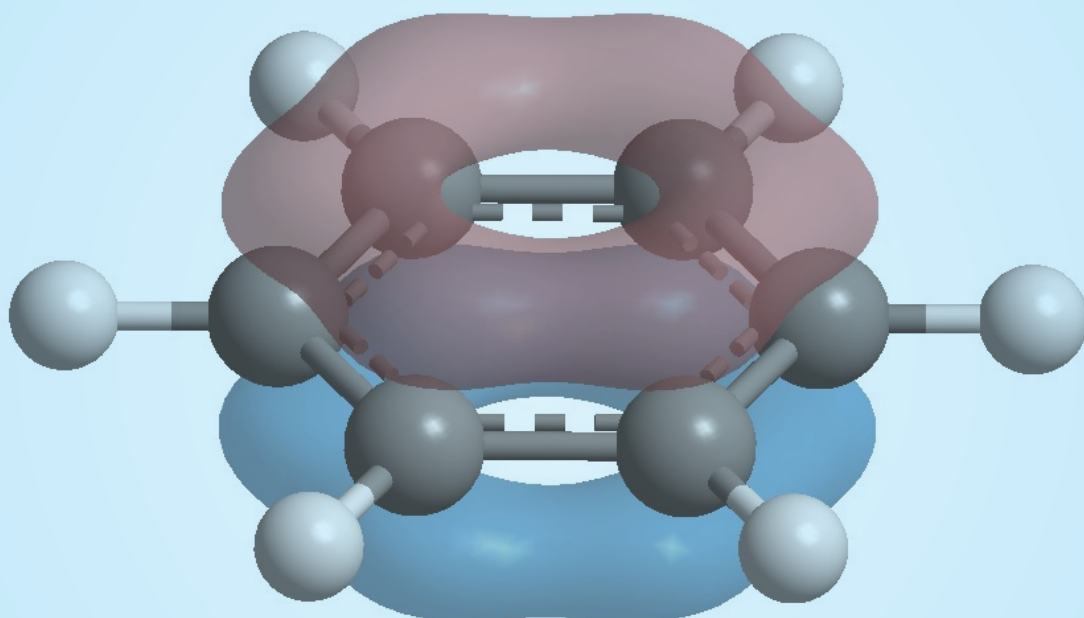


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие



**Краснодар
2019**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Краснодар
2019

УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73
О 64

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор
Е.А. Кайгородова

Кандидат химических наук, доцент
Л.В. Дядюченко

О 64 **Органическая химия:** учебно-методическое пособие /
авт. А.В. Беспалов, В.В. Доценко, Д.Ю. Лукина, В.Д. Стрел-
ков. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2019. – 156 с. –
500 экз.
ISBN 978-5-8209-1709-7

Предлагаемое издание содержит дополнительный теоретиче-
ский материал к лекциям, задачи и упражнения по общему курсу
органической химии различного уровня сложности.

Адресуется студентам бакалавриата, обучающимся по
направлению 04.03.01 Химия.

УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73

ISBN 978-5-8209-1709-7

© Кубанский государственный
университет, 2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое издание охватывает вопросы строения, реакционной способности и химических превращений органических соединений различных классов и предназначено для студентов бакалавриата, обучающихся по направлению 04.03.01 Химия. Оно также может быть использовано студентами, обучающимися по другим направлениям подготовки, учебный план которых предусматривает изучение органической химии.

Основу издания составляют задачи и упражнения по органической химии, структурированные согласно основным классам органических соединений. В начале каждой темы на основе современных теоретических представлений рассмотрены химические свойства и способы получения органических соединений соответствующего класса. В ряде тем приводятся наиболее важные особенности пространственного строения органических молекул, внимание также уделяется взаимосвязи структуры соединений с их реакционной способностью. Представленный в издании теоретический материал изложен достаточно конспективно и предназначен в первую очередь для систематизации знаний, полученных при изучении лекционного курса.

Задачи и упражнения, предлагаемые авторами, имеют различный уровень сложности, поэтому при необходимости их можно упрощать или разделять на несколько отдельных заданий в зависимости от поставленных целей и общей подготовки обучающихся. Регулярное и систематическое выполнение заданий помогает студентам лучше усваивать лекционный материал и способствует формированию необходимых компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Настоящее издание предназначено для самостоятельной работы студентов, также оно может использоваться преподавателями для проведения практических занятий и промежуточного контроля знаний.

Библиографический список включает основную и дополнительную литературу, которая поможет студентам при подготовке к занятиям.

Авторы благодарны рецензентам за плодотворное обсуждение данного издания и критические замечания, а также сотрудникам редакционно-издательского отдела за помощь при подготовке текста к печати. Авторы приветствуют замечания и предложения, которые позволят улучшить содержание данного издания и тем самым повысить эффективность образовательного процесса.

Т е м а 1

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ковалентные связи в органических соединениях. Для органических соединений наиболее характерна *ковалентная связь* – химическая связь, возникающая за счет обобществления электронов связываемых атомов. Различают σ - и π -ковалентные связи. σ -Связь – это одинарная ковалентная связь, возникающая при осевом перекрывании атомных орбиталей по прямой, соединяющей ядра связываемых атомов. π -Связь – это связь, возникающая при боковом перекрывании p -атомных орбиталей над и под плоскостью σ -связи (рис. 1.1).

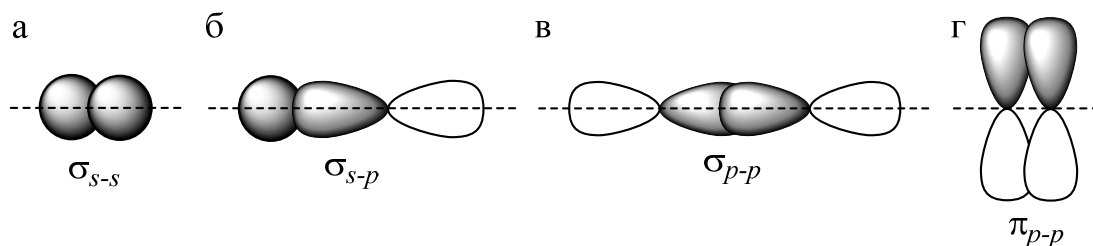
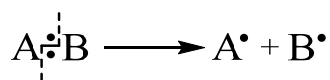
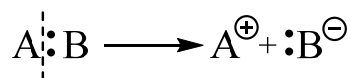


Рис. 1.1. Схематическое представление образования σ -связей при осевом перекрывании двух s -орбиталей (а), s - и p -орбиталей (б), двух p -орбиталей (в) и π -связи при боковом перекрывании двух p -орбиталей (г)

Различают *гомолитический* и *гетеролитический* типы разрыва ковалентной связи. При гомолитическом расщеплении связи образуются *радикалы* – частицы, имеющие неспаренный электрон:



При гетеролитическом типе разрыва образуются *ионы* – частицы, имеющие электрический заряд:



Частица, в которой на атоме углерода находится положительный заряд, называется *карбокатионом*, если заряд отрицательный – *карбанионом*.

Гибридизация атомных орбиталей. Для описания строения органических молекул широко используется концепция гибридизации (смешивания) атомных орбиталей. Для элементов второго периода возможны три варианта гибридизации.

sp^3 -Гибридизация описывает состояние тетраэдрического атома углерода, образующего четыре σ -связи. $2s$ -Орбиталь атома углерода смешивается с тремя $2p$ -орбиталями с образованием четырех эквивалентных sp^3 -гибридных орбиталей, угол между которыми составляет $109,5^\circ$ (рис. 1.2).

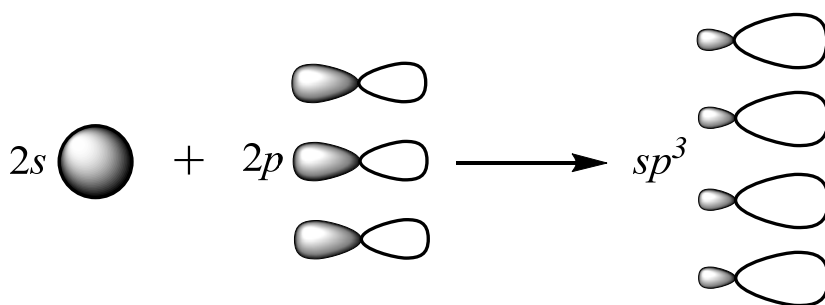


Рис. 1.2. Схематичное представление sp^3 -гибридизации атомных орбиталей

sp^2 -Гибридизация описывает состояние тригонального атома углерода, образующего три σ -связи и одну π -связь. $2s$ -Орбиталь атома углерода смешивается с двумя $2p$ -орбиталями с образованием трех эквивалентных sp^2 -гибридных орбиталей, угол между которыми составляет 120° , а не участвующая в гибридизации $2p$ -орбиталь располагается перпендикулярно к плоскости гибридных орбиталей.

sp -Гибридизация описывает состояние дигонального атома углерода, образующего две σ -связи и две π -связи. $2s$ -Орбиталь атома углерода смешивается с одной $2p$ -орбиталью с образованием двух эквивалентных sp -гибридных орбиталей, угол между которыми составляет 180° , не участвующие в гибридизации две $2p$ -орбитали располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях как между собой, так и по отношению к линии гибридных орбиталей.

Теория гибридизации атомных орбиталей является удобной математической моделью, позволяющей достаточно точно описывать строение большинства органических молекул (рис. 1.3). Тем не

менее существуют экспериментальные данные, которые невозможно интерпретировать в рамках данной модели, поэтому в таких случаях используют более строгую теорию молекулярных орбиталей.

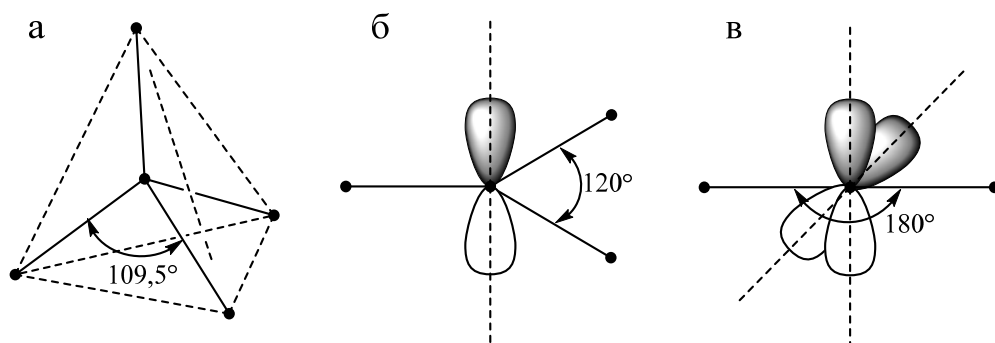
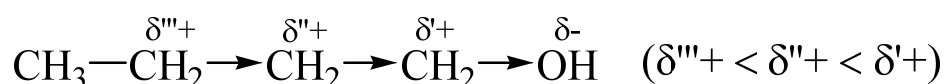


Рис. 1.3. Узлы химических связей при sp^3 - (а), sp^2 - (б) и sp -гибридизации (в) атомных орбиталей

Электронные эффекты в органической химии. Одним из свойств ковалентной связи является смещение электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома, что вызывает смещение электронной плотности соседних σ -связей. Это явление известно под названием *индуктивного эффекта* (I -эффект). Индуктивный эффект передается по цепи σ -связей с постепенным затуханием и, как правило, через три-четыре связи уже не проявляется:



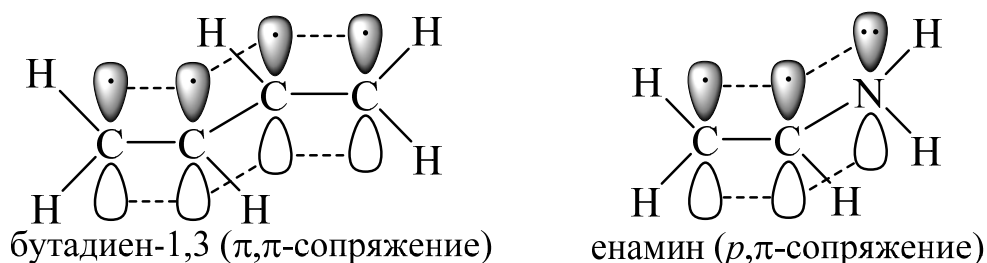
Электроноакцепторные заместители проявляют отрицательный индуктивный эффект ($-I$ -эффект), а электронодонорные — положительный индуктивный эффект ($+I$ -эффект):



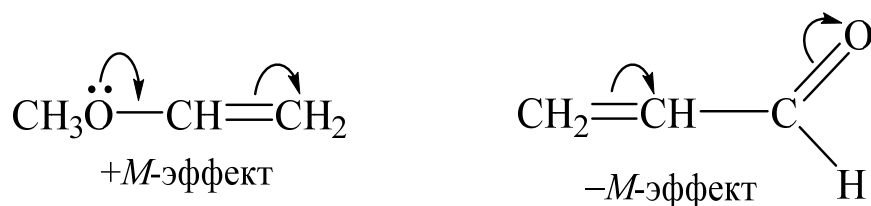
Смещение электронной плотности к более электроноакцепторному фрагменту, передающееся не через σ -связи, а непосредственно через пространство или через молекулы растворителя, называют *эффектом поля* (F -эффект).

Если в молекуле есть кратные связи, разделенные между собой одной простой связью, то между π -орбиталями кратных связей

возникает боковое перекрывание, а сами связи становятся *сопряженными*. Различают π, π -сопряжение, возникающее при боковом перекрывании кратных связей между собой, и p, π -сопряжение, которое возникает при перекрывании кратных связей и неподеленных электронных пар:

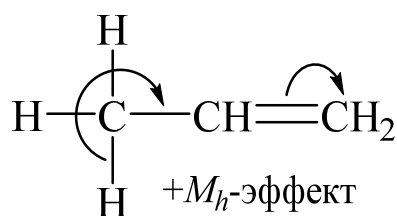


Смещение электронной плотности в сопряженных системах называется *мезомерным эффектом* (M -эффект). Группы, содержащие неподеленные электронные пары, обладают положительным мезомерным эффектом ($+M$ -эффект), кратные связи – отрицательным мезомерным эффектом ($-M$ -эффект):



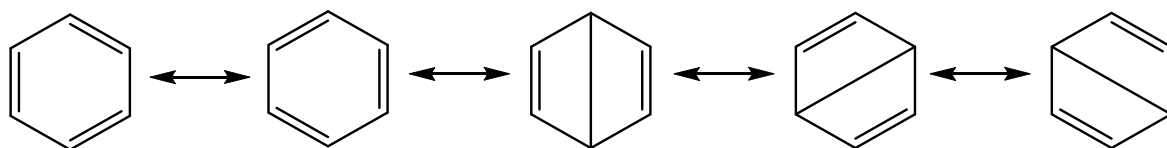
Если индуктивный и мезомерный эффекты заместителя не совпадают по направлению, мезомерный эффект превалирует над индуктивным во всех случаях, кроме галогенов.

Метильная группа, несмотря на отсутствие неподеленных электронных пар, обладает мезомерным эффектом, который носит название *гиперконъюгации*, или σ, π -сопряжения ($+M_h$ -эффект):

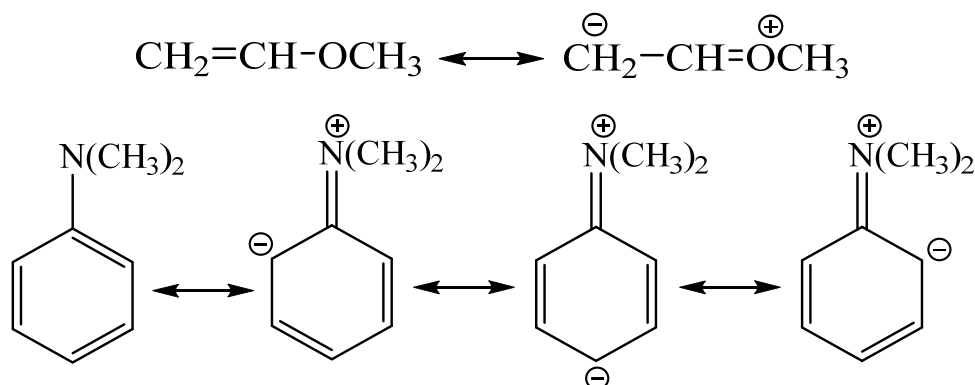


Теория резонанса. Концепция резонанса позволяет описывать строение органических молекул с делокализованными связями, изображая их при помощи резонансных структур. Одним из наиболее известных примеров ее использования является

изображение молекулы бензола при помощи пяти резонансных структур:



Реальную структуру молекулы рассматривают как резонансный гибрид, в котором распределение электронной плотности является промежуточным между соответствующими резонансными структурами, при этом вклад различных структур может существенно отличаться. Теория резонанса успешно используется для изображения строения различных сопряженных систем:



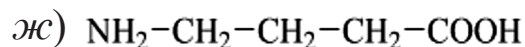
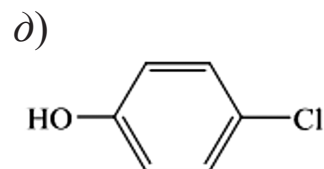
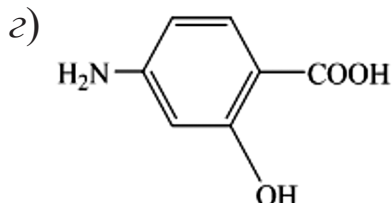
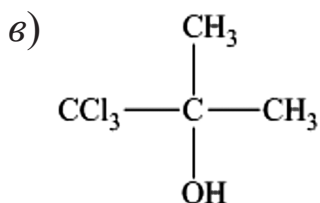
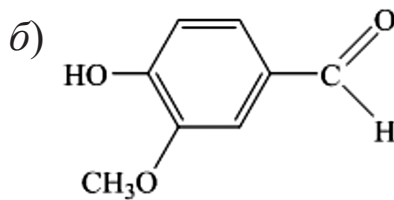
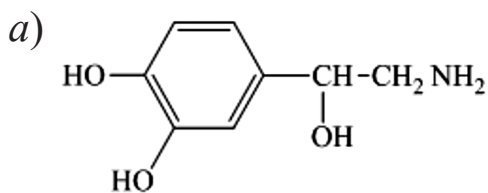
При использовании резонансных структур необходимо учитывать следующие правила:

- 1) в резонансных структурах атомы в молекуле не меняют своего положения, изменяется только распределение электронов между атомами;
- 2) все резонансные структуры располагают одинаковым (наименьшим) числом неспаренных электронов;
- 3) чем меньше степень разделения зарядов в резонансной структуре, тем большее значение имеет эта структура для описания строения молекулы;
- 4) при прочих равных условиях более устойчивы резонансные структуры с отрицательным зарядом на более электроотрицательном атоме и с положительным зарядом на менее электроотрицательном атоме.

Задачи и упражнения

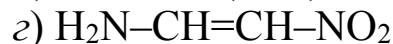
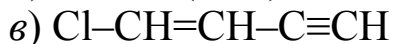
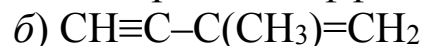
1.1. Определите типы гибридизации углеродных атомов в молекуле пентен-3-ина-1 и расположите эти атомы в ряд по уменьшению электроотрицательности.

1.2. Определите типы гибридизации всех атомов, входящих в состав следующих соединений:

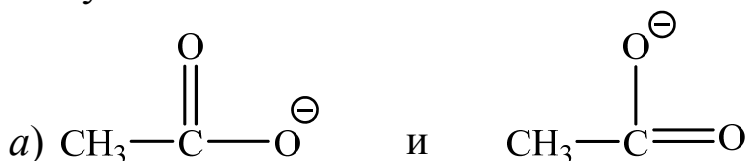


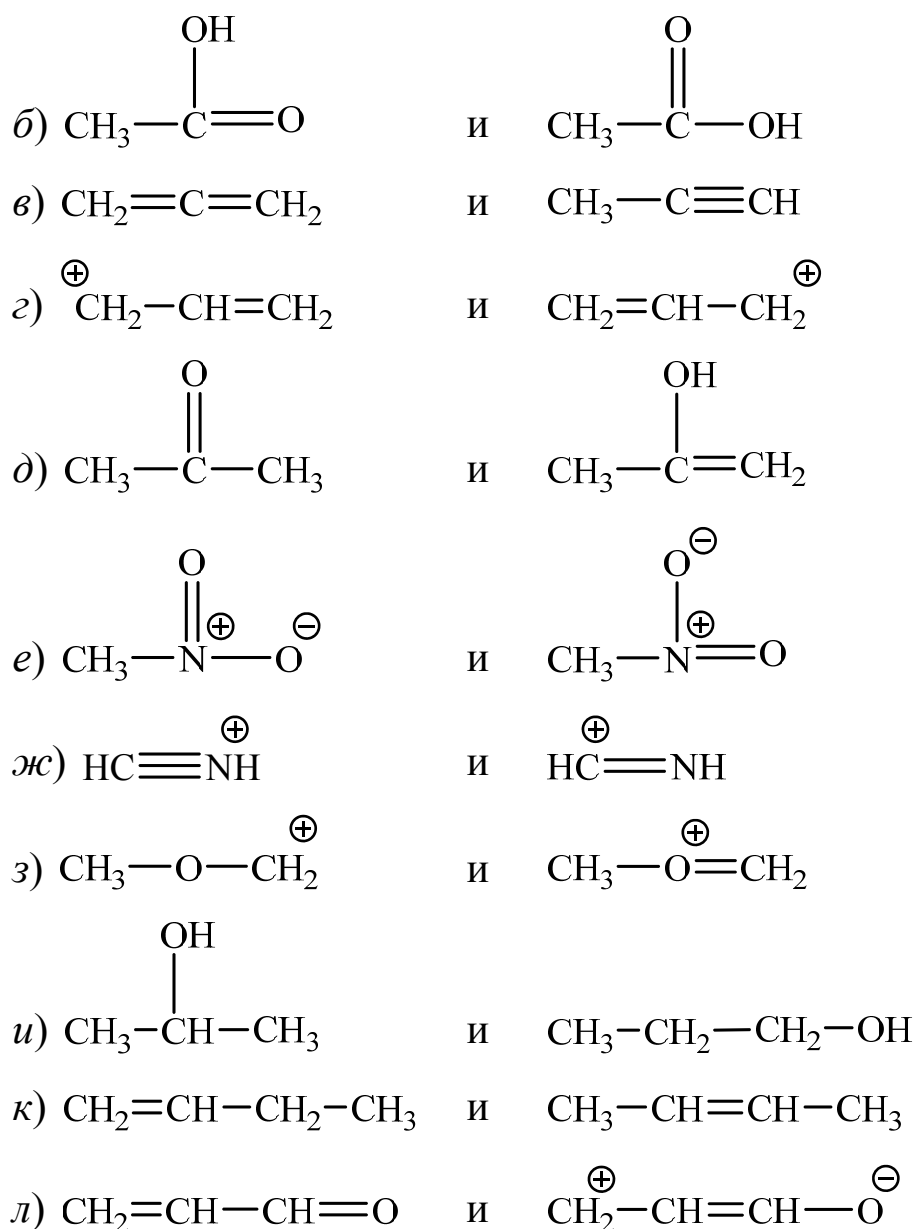
Какие электронные эффекты проявляют функциональные группы в данных соединениях?

1.3. Какие из следующих соединений являются сопряженными? Какой тип сопряжения имеет в них место? Изобразите присутствующие в данных молекулах электронные эффекты:



1.4. Какие из следующих пар структур являются резонансными? В каждой паре резонансных структур определите более устойчивую:





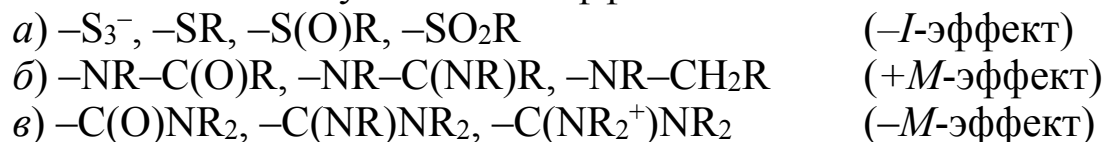
1.5. Расположите следующие соединения в порядке возрастания длины связи CH_3-C . Ответ поясните.



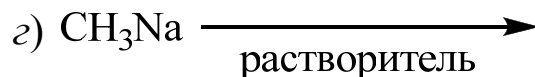
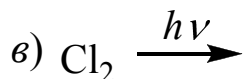
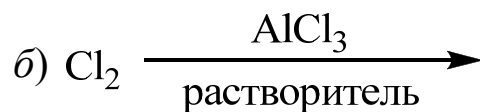
1.6. Расположите следующие соединения в порядке возрастания длины связи $\text{C}-\text{O}$. Ответ поясните.



1.7. Расположите перечисленные далее группы в порядке возрастания величины указанного эффекта:

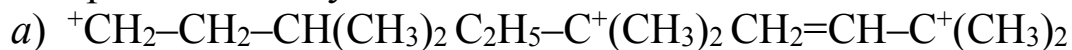


1.8. Предскажите предпочтительный тип разрыва связи для следующих процессов:



1.9. При термическом распаде органического соединения образуются радикалы: изопропильный, метильный и трет-бутильный. Расположите эти радикалы в ряд по увеличению времени их существования. Ответ поясните.

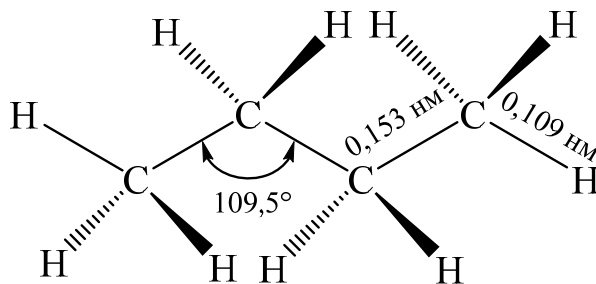
1.10. В каждом ряду расположите приведенные интермедиаты по возрастанию их устойчивости. Ответ поясните.



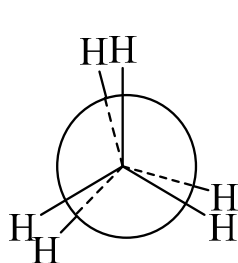
Тема 2

АЛКАНЫ

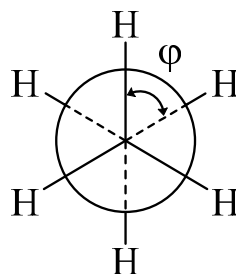
Строение. Углеродная цепь в алканах построена зигзагообразно и имеет следующие основные параметры:



Вращение вокруг одинарных связей С–С осуществляется достаточно свободно, что приводит к изменению расположения атомов в пространстве. Геометрические формы молекул, возникающие вследствие такого вращения, называются *конформациями*. Различные конформации отличаются между собой по энергии. Для молекулы этана наименее устойчивой является *заслоненная конформация*, в которой атомы водорода у соседних углеродных атомов находятся друг за другом, а торсионный угол (ϕ) между ними составляет 0° . В то же время наиболее устойчивой является *заторможенная конформация*, в которой торсионный угол между атомами водорода у соседних углеродных атомов составляет 60° и они находятся на максимальном удалении друг от друга. Для изображения различных конформаций обычно используют *проекции Ньюмена*:



заслоненная
конформация

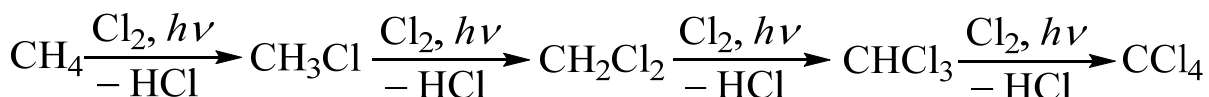


заторможенная
конформация

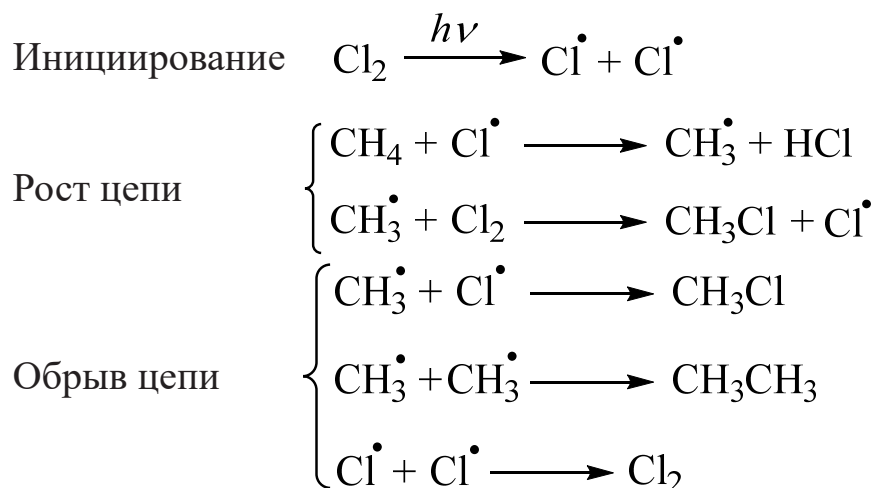
Химические свойства. В целом алканы обладают низкой реакционной способностью. Вследствие неполярного характера

связей С–С и С–Н, для алканов наиболее характерны реакции *радикального замещения* (S_R).

1. *Галогенирование* является одной из наиболее изученных и важных реакций алканов. Для проведения данной реакции требуется облучение УФ-светом либо высокая температура (300 °С). Хлорирование метана протекает в несколько стадий и приводит к образованию смеси продуктов:

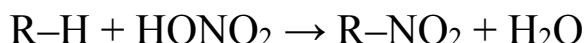


Данная реакция протекает по радикально-цепному механизму, который включает в себя три основные стадии:



При низкотемпературном хлорировании гомологов метана (температура ниже 100 °С) соотношение скоростей замещения водорода при первичном, вторичном и третичном атомах углерода составляет 1 : 3,8 : 5. Бромирование алканов протекает существенно более селективно (соотношение скоростей составляет 1 : 32 : 1600).

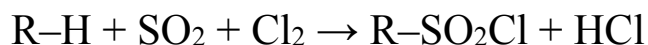
2. *Нитрование* алканов может осуществляться как в жидкой, так и в паровой фазе. Жидкофазное нитрование (*реакция Коновалова*) осуществляется при 110–150 °С с использованием 10–20%-й азотной кислоты:



Особенность жидкофазного нитрования алканов состоит в том, что при наличии в молекуле алкана первичных, вторичных и третичных атомов углерода атомы водорода при первичном угле-

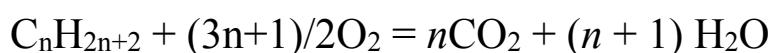
родном атоме замещению не подвергаются, в то же время нитрование в паровой фазе протекает неселективно и сопровождается деструкцией нитруемых соединений.

3. *Сульфохлорирование* алканов осуществляют при УФ-облучении (*реакция Риды*):



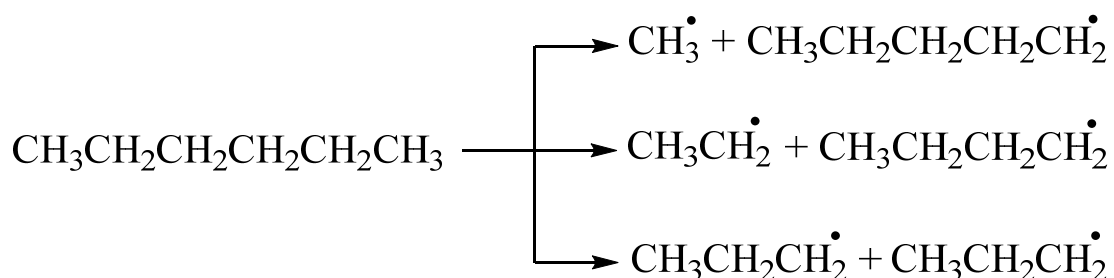
Особенность этой реакции состоит в том, что при наличии в молекуле алкана первичных, вторичных и третичных атомов углерода атомы водорода при третичном углеродном атоме замещению не подвергаются.

4. *Окисление* алканов протекает только в жестких условиях. При полном окислении алканы сгорают до углекислого газа и воды:

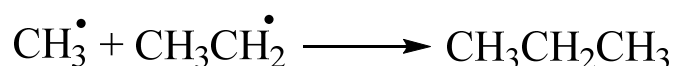
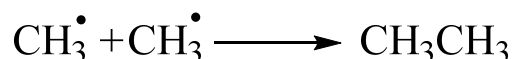


Частичное окисление сопровождается образованием СО или элементарного углерода.

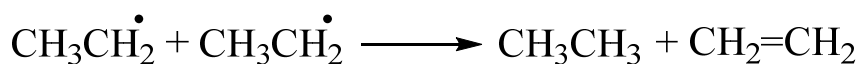
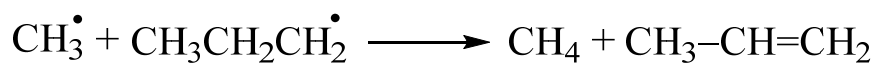
5. *Крекинг* алканов является важным технологическим процессом, позволяющим получать из высокомолекулярных углеводородов низкомолекулярные путем термического расщепления углеродного скелета. При крекинге расщепление углеродной цепи может идти по всем возможным направлениям:



Далее происходит рекомбинация радикалов, сопровождающаяся образованием сложной смеси алканов:

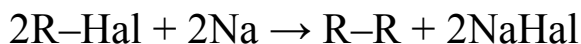


Помимо рекомбинации образующиеся радикалы также вступают в реакцию диспропорционирования, приводящую к образованию алкенов:



Способы получения

1. *Реакция Вюрца* заключается в обработке галогеналканов (обычно бромидов или иодидов) металлическим натрием:

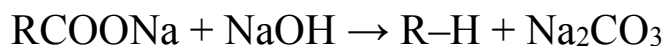


2. *Анодный синтез алканов* происходит при электролизе концентрированных водных растворов солей карбоновых кислот (*реакция Кольбе*):

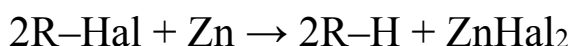


Реакции Вюрца и Кольбе используются только для получения симметричных алканов и в настоящее время представляют лишь исторический интерес.

3. *Термическое декарбоксилирование*, приводящее к получению алканов, осуществляется при нагревании солей карбоновых кислот со щелочами (*реакция Дюма*):



4. *Восстановление галогеналканов* может осуществляться, например, действием цинка в уксусной или соляной кислоте:



5. *Реакция галогеналканов с диалкилкупратами лития*. В настоящее время этот способ нашел широкое применение в органическом синтезе:



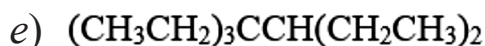
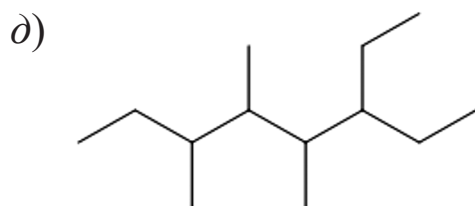
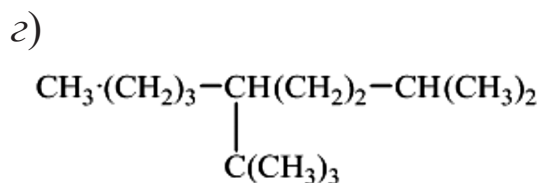
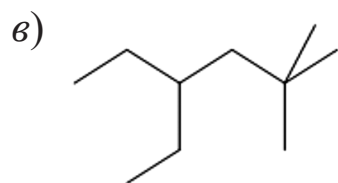
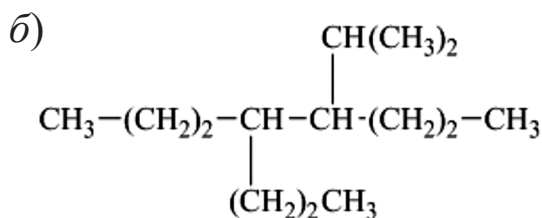
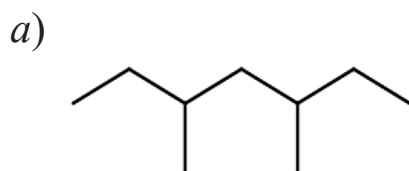
Задачи и упражнения

2.1. Напишите формулы всех возможных структурных изомеров гексана и гептана. Назовите их по систематической и рациональной номенклатуре. Укажите число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в каждом изомере.

2.2. Изобразите структурные формулы следующих соединений:

- а) 6-изопропил-2,3-диметилдекан
- б) 4-трет-бутил-3-метилоктан
- в) 2-метилгептадекан
- г) 3,4,5-триметил-4-*n*-пропилоктан
- д) 1,1,3,3-тетрабромпропан
- е) 6-(3-метилбутил)ундекан
- ж) дитретбутилметан
- з) бутилтретбутилизоамилметан

2.3. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:



2.4. Приведите механизмы следующих реакций (во всех случаях рассмотрите только стадию получения монопроизводных):

- а) хлорирование 2,3-диметилбутана
- б) хлорирование метилциклопентана
- в) нитрование 2-метилпропана в газовой фазе
- г) сульфохлорирование бутана

2.5. Относительная реакционная способность С–Н-связей у первичного, вторичного и третичного атомов углерода в реакции фотохимического бромирования выражается соотношением 1 : 32 :

1600. Определите процентное содержание изомерных продуктов монобромирования 2-метилгексана.

2.6. Установлено, что при фотохимическом хлорировании алканов при температуре 20 °С относительная скорость замещения атома водорода изменяется в порядке: первичный < вторичный < третичный и составляет 1 : 3,8 : 5. Используя эти данные, предскажите соотношение изомерных продуктов при монохлорировании следующих веществ:

а) пропан

б) бутан

в) изобутан

г) 2,2,3-триметилбутан

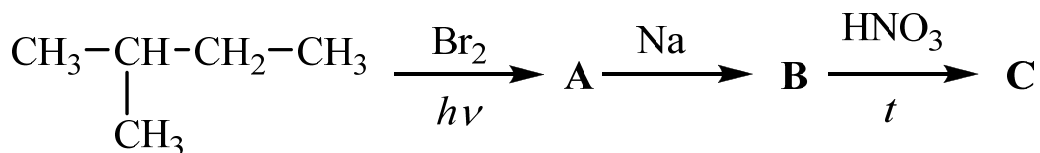
2.7. Какие углеводороды образуются при нагревании смеси хлористого метила и хлористого этила с металлическим натрием? Предложите механизм этой реакции.

2.8. Какие углеводороды могут образоваться при электролизе смеси ацетата натрия (CH_3COONa) и пропионата натрия ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$)? Предложите механизм данной реакции.

2.9. Алкан состава C_6H_{14} может быть получен восстановлением (Zn/HCl) только двух алкилхлоридов ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$) и гидрированием только двух алкенов (C_6H_{12}). Приведите структурные формулы этого алкана, а также исходных алкенов и алкилхлоридов.

2.10. Установите строение углеводорода C_8H_{18} , если он может быть получен по реакции Вюрца в качестве единственного продукта, а при его окислении образуется третичный спирт.

2.11. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



2.12. Покажите, как можно осуществить следующие превращения:

а) 1,3-дибром-2-метилпропан $\rightarrow$ 2-иодбутан

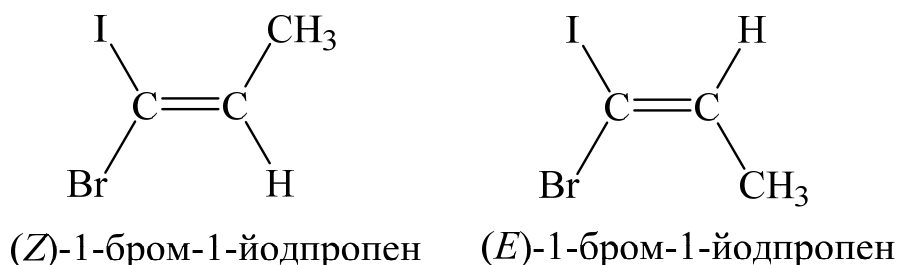
б) пропан $\rightarrow$ 2-бром-2,3-диметилбутан

в) 2-метилпропан $\rightarrow$ 2,2,3,3-тетраметил-1-нитробутан

Т е м а 3

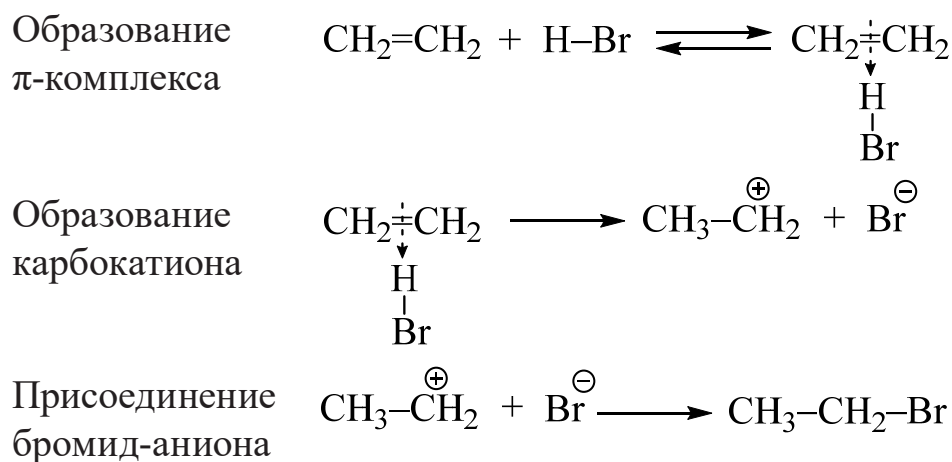
АЛКЕНЫ

Строение. Из-за наличия π -связи, вращение вокруг которой невозможно без ее разрыва, молекулы алкенов могут существовать в виде устойчивых *геометрических изомеров*. Для их обозначения в настоящее время используют *E,Z-номенклатуру*, основанную на принципе старшинства заместителей. Согласно данной номенклатуре, в молекулах *E-изомеров* старшие заместители располагаются по разные стороны от плоскости π -связи, а в молекулах *Z-изомеров* – по одну сторону от данной плоскости:



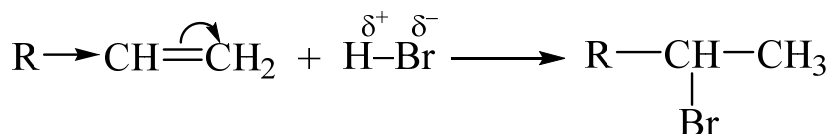
Химические свойства. Наличие π -связи в молекулах алкенов определяет их склонность к реакциям присоединения, среди которых наиболее широко представлены реакции *электрофильного присоединения* (A_E).

1. *Гидрогалогенирование* алкенов. Галогеноводороды достаточно легко присоединяются по двойной связи алкенов по следующему механизму:

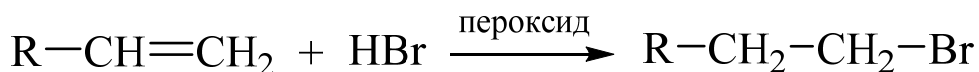


Данная реакция подчиняется *правилу Марковникова*, согласно которому при присоединении галогеноводорода к несиммет-

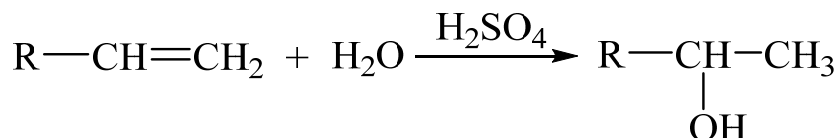
ричному алкену протон преимущественно присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода:



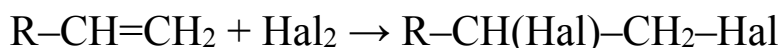
Правило Марковникова соблюдается не во всех случаях. Если в молекуле алкена рядом с двойной связью находится электроноакцепторный заместитель, данное правило не выполняется. Также если гидробромирование осуществляется в присутствии пероксидов, реакция будет идти против правила Марковникова по радикальному механизму (*эффект Хараиша*):



2. *Гидратация* алкенов осуществляется в условиях кислотного катализа. Данная реакция также протекает по правилу Марковникова:

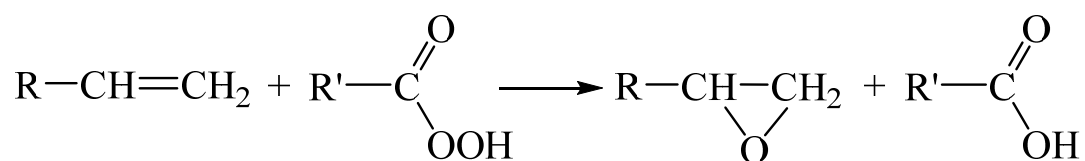


3. *Галогенирование* алкенов – один из наиболее распространенных вариантов электрофильного присоединения, который легко протекает при комнатной температуре:

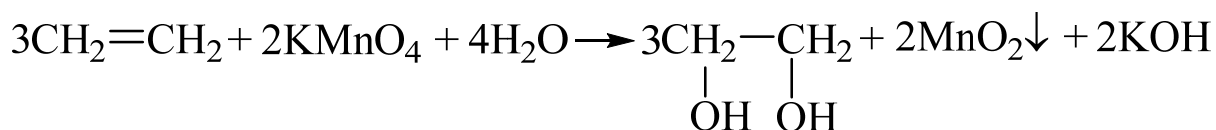


Обесцвечивание бромной воды является качественной реакцией на ненасыщенные органические соединения.

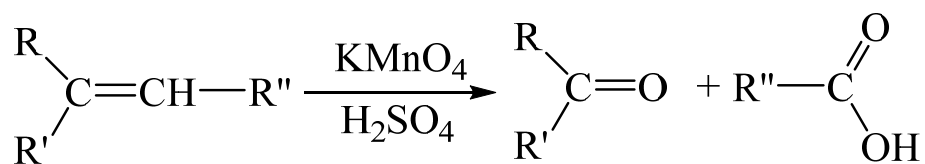
4. *Окисление*. Алкены достаточно легко окисляются с образованием различных продуктов. Мягкое окисление приводит к разрыву только π -связи. Один из вариантов мягкого окисления алкенов – *эпоксидирование*, которое чаще всего осуществляют действием пероксикислот (*реакция Прилежаева*):



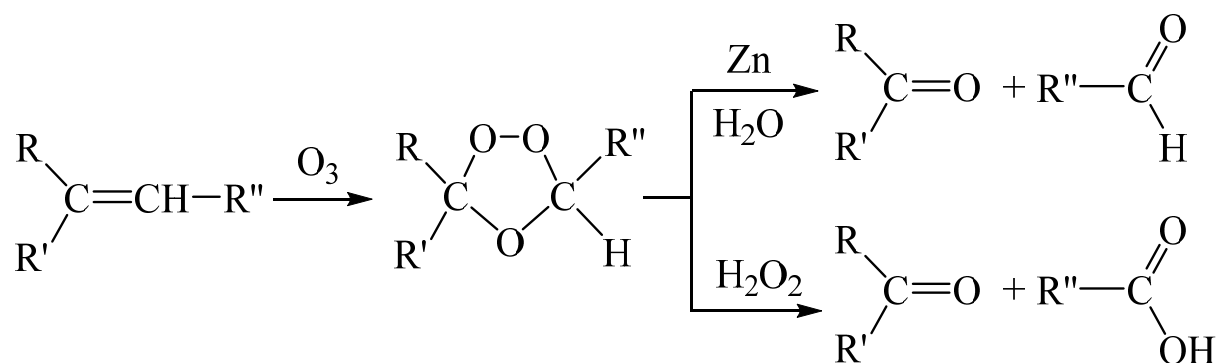
Классический вариант *дигидроксилирования* алкенов – окисление разбавленным раствором KMnO_4 в нейтральной среде при температуре не выше $20\text{ }^\circ\text{C}$ (*реакция Вагнера*):



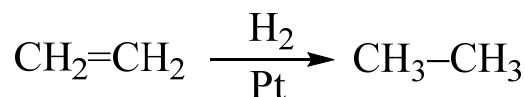
При глубоком окислении двойная связь подвергается полному разрыву:



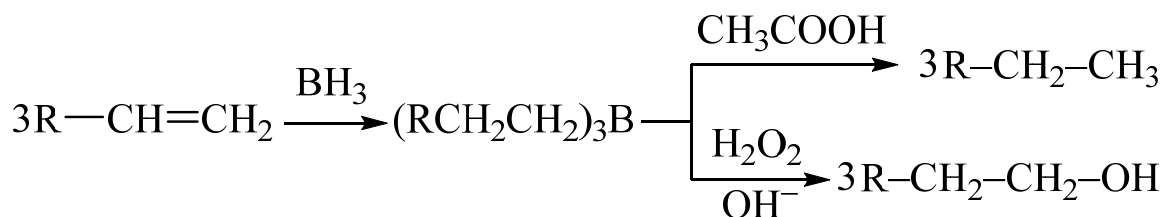
Озонолиз алкенов протекает через промежуточное образование озонида:



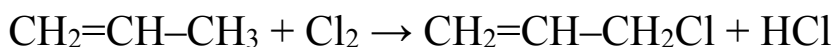
5. *Восстановление*. Наиболее известным способом восстановления алкенов является *гетерогенное каталитическое гидрирование*:



6. *Гидроборирование* алкенов представляет собой процесс присоединения гидридов бора к алкенам. Образующиеся триалкилбораны легко подвергаются дальнейшим превращениям:

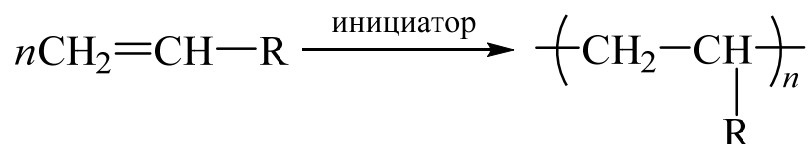


7. Для алкенов, содержащих алкильные группы, возможно протекание реакций *радикального замещения*. Хлорирование пропена в аллильное положение осуществляется при 300–400 °С:



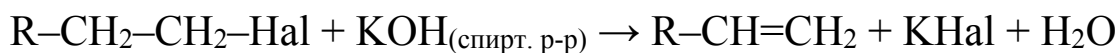
Удобным реагентом для аллильного бромирования алкенов является N-бромсукцинимид в присутствии пероксида бензоила.

8. *Полимеризация* алкенов имеет важнейшее практическое значение. Большинство реакций полимеризации протекает по цепному механизму и в зависимости от типа инициатора могут быть радикальными, катионными, анионными или координационными. Общая схема процесса полимеризации алкенов:

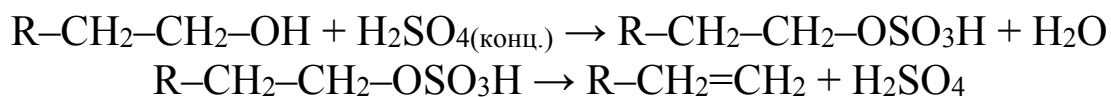


Способы получения

1. *Дегидрогалогенирование галогеналканов* осуществляется при действии спиртовых растворов сильных оснований:

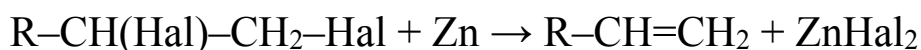


2. *Дегидратация спиртов* протекает при нагревании в присутствии водоотнимающих реагентов, например, концентрированной серной кислоты:



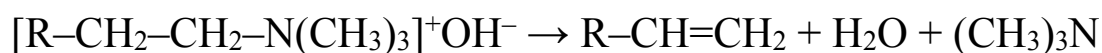
Дегидрогалогенирование галогеналканов и дегидратация спиртов подчиняются *правилу Зайцева*, согласно которому протон в данных реакциях преимущественно отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода.

3. *Дегалогенирование дигалогеналканов* осуществляется при использовании металлического цинка:

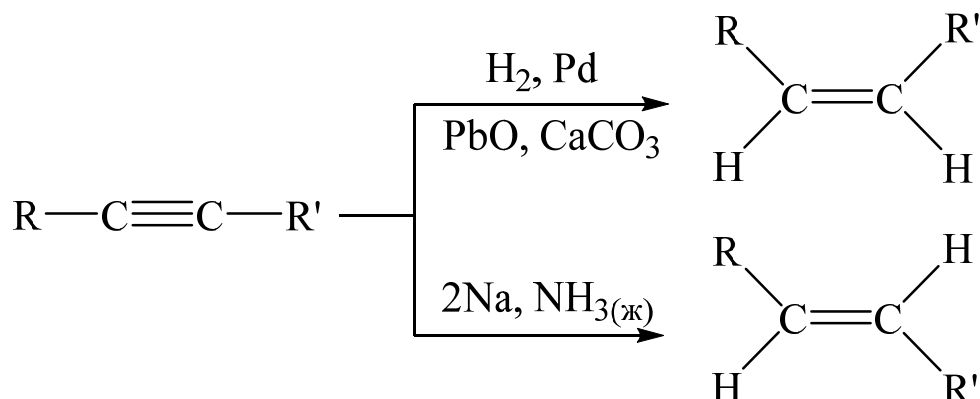


Преимуществом данного метода является строгий контроль положения двойной связи в образующемся алкене.

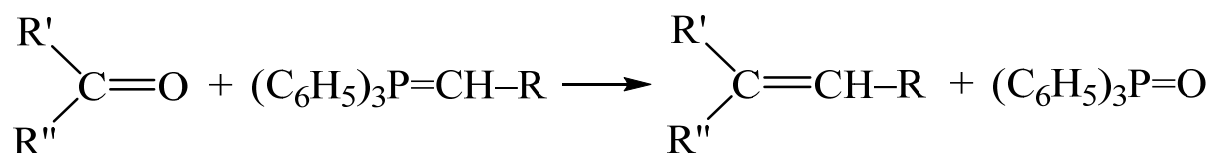
4. *Элиминирование по Гофману.* Данный процесс представляет собой термическое разложение четвертичных аммониевых оснований:



5. *Восстановление алкинов.* В зависимости от используемого способа восстановления в данной реакции могут быть получены как *Z*-, так и *E*-алкены:



6. *Реакция Виттига* широко используется в органическом синтезе для получения различных алкенов:

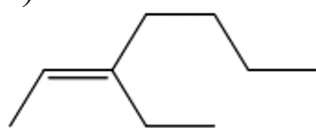


Задачи и упражнения

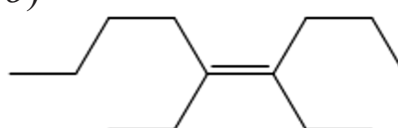
3.1. Напишите формулы всех возможных структурных и геометрических изомеров алкена с брутто-формулой C_6H_{12} . Назовите их по систематической и рациональной номенклатуре.

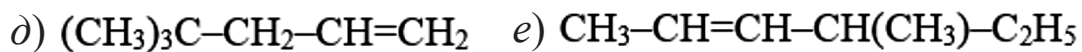
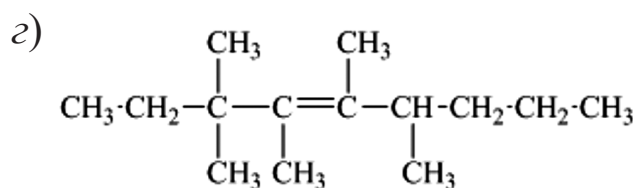
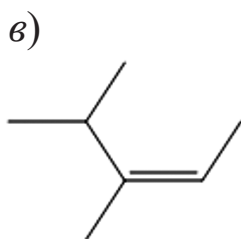
3.2. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:

а)

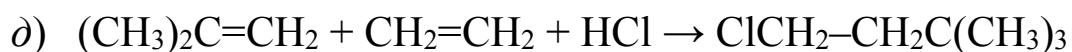
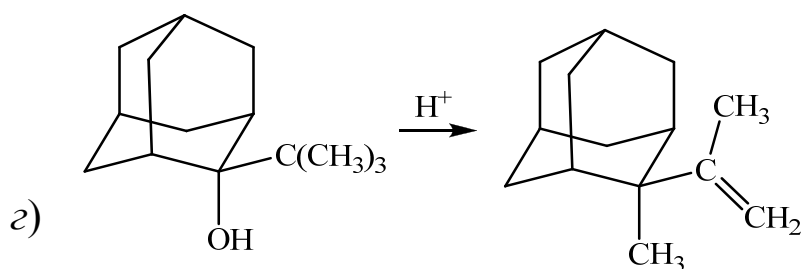
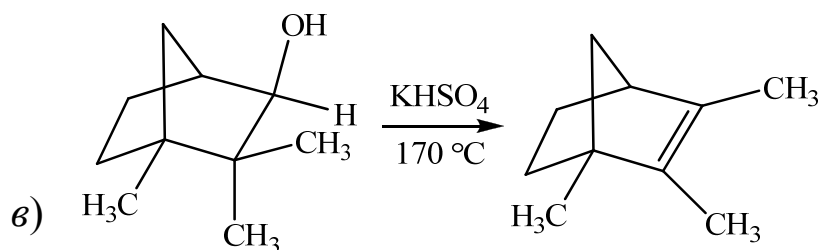
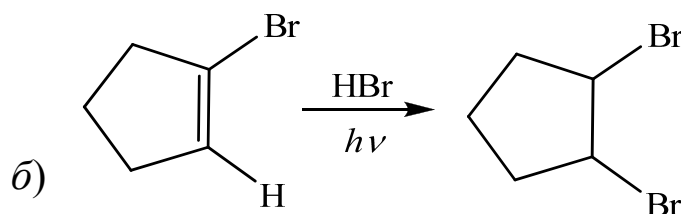
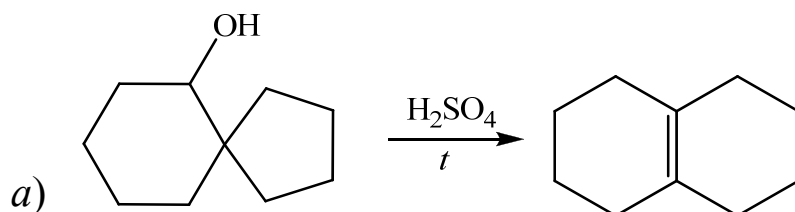


б)





3.3. Предложите механизмы для следующих реакций:



3.4. Объясните, как идет присоединение хлороводорода к следующим субстратам:

а) этилен

б) пропилен

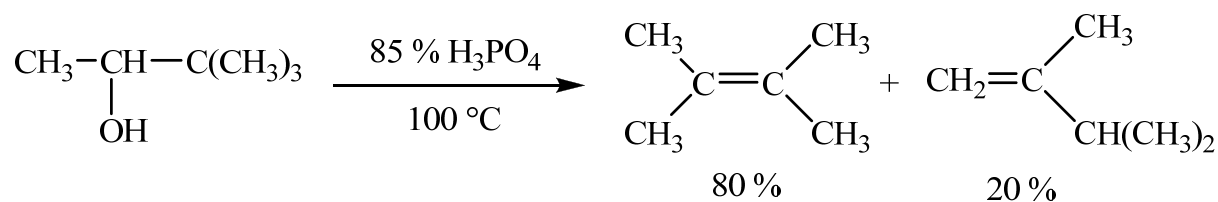
в) изобутилен

г) винилхлорид

д) трифторметилэтилен

Расположите субстраты в порядке возрастания скорости реакции.

3.5. Дегидратация 3,3-диметилбутанола-2 в присутствии фосфорной кислоты при нагревании приводит к получению двух алкенов:



Объясните этот результат.

3.6. Укажите, какие продукты образуются при взаимодействии изобутилена со следующими реагентами:

а) CBrCl_3 (в прис. перекиси)

б) ICl

в) $\text{Br}_2 + \text{KCl}$ (водн. раствор)

г) O_3

д) KMnO_4 (нейтр. среда, $0\text{ }^\circ\text{C}$)

е) $\text{CH}_2\text{:}$

ж) B_2H_6 , затем CH_3COOH

з) пропанол-2 + H_2SO_4

3.7. Определите, какие продукты преимущественно образуются при взаимодействии циклогексена со следующими реагентами:

а) O_3 , затем Zn в CH_3COOH

б) H_2 над Pd

в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ в CHCl_3

г) Cl_2 в CCl_4

д) $\text{CH}_2\text{I}_2 + \text{Zn}(\text{Cu})$ в эфире

е) HBr

ж) OsO_4 , затем водн. NaHSO_3

з) HBr (в прис. перекиси)

3.8. Напишите схемы следующих реакций и назовите полученные продукты по систематической номенклатуре:

а) 1-бром-3-метилбутан + спиртовой $\text{KOH} \rightarrow$

б) 2-метилбутанол-2 + конц. H_2SO_4 ($140\text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow$

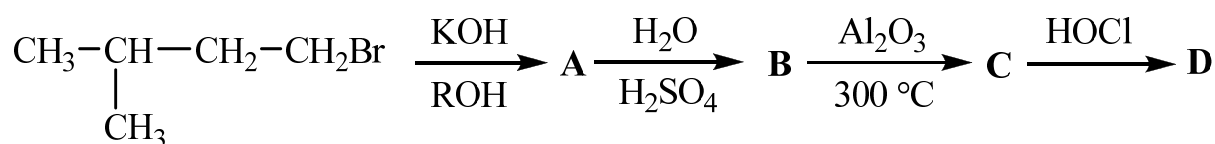
в) йодид втор-бутилтриметиламмония + AgOH ($150\text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow$

г) децин-5 + Na в жидком NH_3 ($-33\text{ }^\circ\text{C}$)

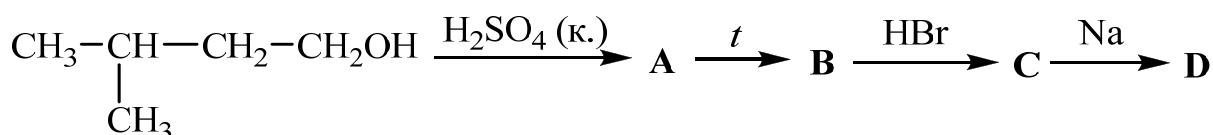
д) 2,3-дихлорпентан + $\text{Zn} \rightarrow$

3.9. Установите строение углеводорода C_8H_{16} , если он при действии N-бромсукцинимиды дает третичное бромпроизводное, а при гидрировании образуется алкан, который получается в качестве единственного продукта по реакции Вюрца из первичного галогеналкана.

3.10. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



3.11. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



3.12. Используя изобутан, этилен, пропилен и любые неорганические реагенты, синтезируйте следующие соединения:

- | | |
|------------------------|----------------------------|
| а) 2-метилпропанол-2 | б) 4,4-диметилпентанон-2 |
| в) 1-бромпропанол-2 | г) трет-бутилэтиловый эфир |
| д) 2-метилбутадиен-1,3 | е) 2,2,3,3-тетраметилбутан |

3.13. Приведите промышленные способы синтеза следующих соединений из этилена:

- | | |
|------------------|----------------|
| а) этанол | б) винилацетат |
| в) этиленгликоль | г) этиленоксид |

3.14. Укажите, каким образом из 2-метилбутана можно синтезировать следующие вещества:

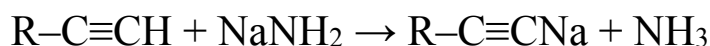
- | | |
|------------------------------|---------------------------|
| а) 2-бром-2-метилбутан | б) 2-бром-3-метилбутан |
| в) 1-бром-2-метилбутен-2 | г) 2-метил-2-метоксибутан |
| д) 2-бром-3-иод-2-метилбутан | е) ацетон |
| ж) 2,3,4,4-тетраметилгексан | з) 2-метилбутандиол-2,3 |

Т е м а 4

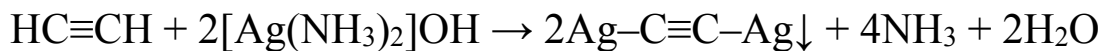
АЛКИНЫ

Химические свойства. Для алкинов, как и для алкенов, наиболее характерны реакции *электрофильного присоединения* (A_E). Но, в отличие от алкенов, алкины также способны вступать в реакции *нуклеофильного присоединения* (A_N). Из-за повышенной электроотрицательности атома углерода в sp -гибридном состоянии терминальные алкины обладают слабыми кислотными свойствами и могут вступать во взаимодействие с очень сильными основаниями.

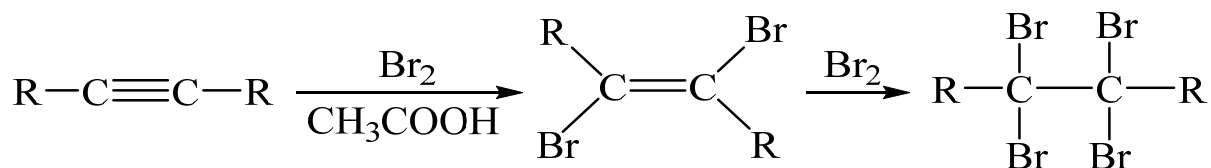
1. *Кислотные свойства.* Терминальные алкины являются слабыми CN -кислотами:



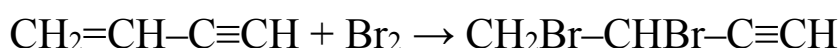
Качественной реакцией на концевую тройную связь является взаимодействие терминальных алкинов с аммиачными растворами оксида серебра и хлорида меди(I):



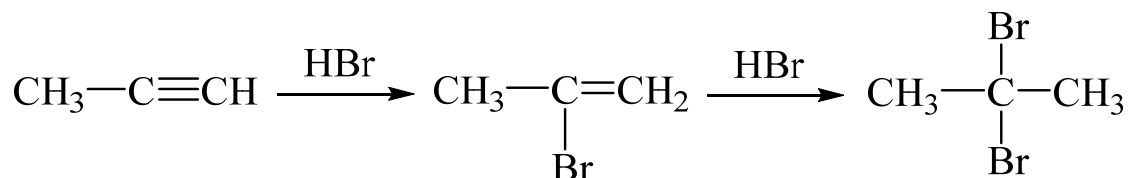
2. При *галогенировании* алкинов обычно присоединяются две молекулы галогена:



Данная реакция протекает в целом аналогично галогенированию алкенов, но с меньшей скоростью, вследствие чего становится возможным избирательно осуществлять присоединение по двойной связи:

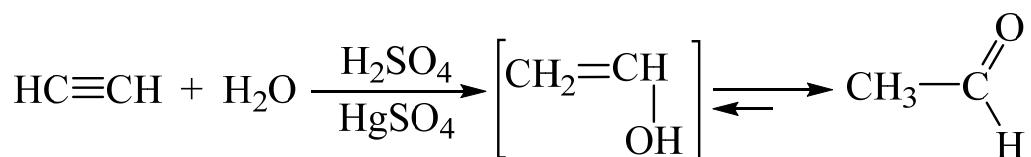


3. *Гидрогалогенирование* алкинов протекает в две стадии по правилу Марковникова:



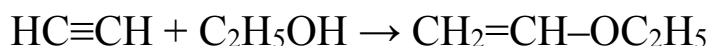
В присутствии пероксидов данная реакция протекает против правила Марковникова.

4. *Гидратация* алкинов осуществляется в присутствии серной кислоты и солей ртути(II) (*реакция Кучерова*):



В качестве промежуточного продукта в этой реакции образуется виниловый спирт (енол), который быстро изомеризуется в более устойчивое карбонильное соединение. Взаимное превращение енолов и соответствующих им карбонильных соединений носит название *кет-енольной таутомерии*.

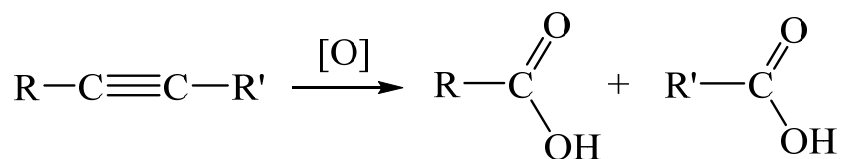
5. Большая группа реакций присоединения к тройной связи алкинов объединяется под общим названием *реакций винилирования*. К промышленно важным процессам, входящим в эту группу реакций, относится *реакция Фаворского* – нуклеофильное присоединение спиртов к алкинам в присутствии щелочей при нагревании:



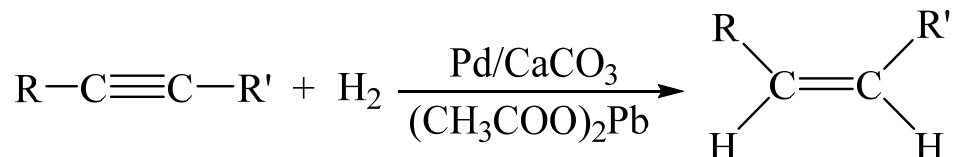
Другим важным процессом, относящимся к данному типу реакций, является получение акрилонитрила из ацетилена и цианистого водорода:



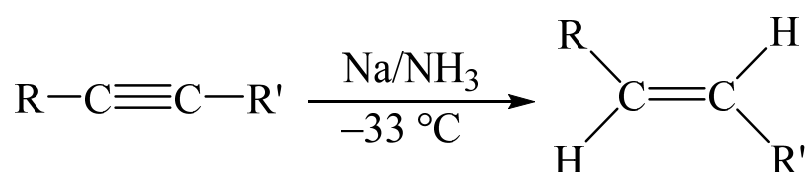
6. *Окисление*. Окислительное расщепление алкинов можно производить при помощи тех же реагентов, что и в случае алкенов (перманганатом или бихроматом калия в кислой среде, озоном), но в более жестких условиях:



7. *Восстановление.* В обычных условиях каталитического гидрирования алкины легко восстанавливаются до алканов. Неполное гидрирование алкина до *Z*-алкена осуществляют с использованием катализатора *Линдлара*:



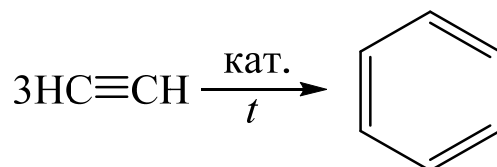
Алкины также можно восстанавливать до *E*-алкенов натрием в жидком аммиаке:



8. *Олигомеризация* алкинов. В присутствии хлорида меди(I) и хлорида аммония ацетилен линейно димеризуется с образованием винилацетилена:



Алкины также вступают в реакции *циклоолигомеризации*. Наиболее известной реакцией данного типа является тримеризация ацетилена:



Способы получения

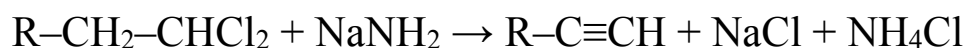
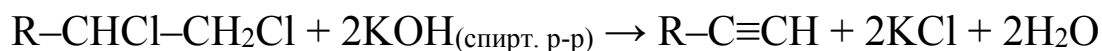
1. *Гидролиз карбида кальция* – один из важнейших способов получения ацетилена:



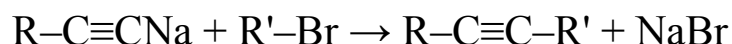
2. *Пиролиз метана* осуществляется при 1500 °С и приводит к получению ацетилена:



3. Дегидрогалогенирование используют в лабораторной практике для получения различных алкинов. В качестве субстратов в данной реакции можно использовать *виц*- или *гем*-дигалогеналканы:



4. Для синтеза замещенных алкинов часто применяют *реакцию ацетиленидов натрия с галогеналканами*:



Эту реакцию обычно проводят в жидком аммиаке.

Задачи и упражнения

4.1. Напишите формулы всех возможных структурных изомеров алкина с брутто-формулой C_7H_{12} . Назовите их по систематической и рациональной номенклатуре.

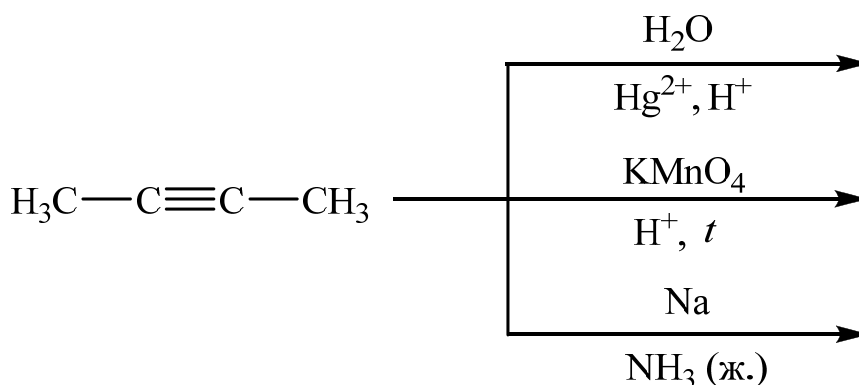
4.2. Изобразите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|---------------------------|-------------------|
| а) 3-метил-3-этилпентин-1 | б) октин-4 |
| в) 2,5-диметилгексин-3 | г) 4-этилгексин-1 |

4.3. Напишите схемы следующих реакций и назовите полученные продукты по систематической номенклатуре:

- а) $1,1,2,2\text{-тетрабромпропан} + \text{Zn} \rightarrow$
б) $\text{бутин-2} + \text{H}_2 \text{ над Pd (25 }^\circ\text{C)} \rightarrow$
в) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CNa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow$
г) $2,3\text{-дихлорбутан} + \text{NaNH}_2 (t) \rightarrow$

4.4. Напишите схемы следующих реакций и назовите полученные продукты по систематической номенклатуре:



4.5. Укажите, какие продукты образуются при взаимодействии пропина со следующими реагентами:

- | | |
|--|--|
| a) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_3\text{PO}_4$ | б) $\text{HCN} + \text{CuCN}$ |
| в) NaNH_2 в NH_3 , затем CH_3I | г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK} (t)$ |

4.6. Определите, какие продукты образуются при взаимодействии гексина-3 со следующими реагентами:

- | | |
|--|---------------------------------------|
| a) H_2 над $\text{Pd}/\text{BaSO}_4 + \text{хинолин}$ | б) Na в жидком NH_3 |
| в) H_2 над $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{PbO}$ | г) LiAlH_4 |

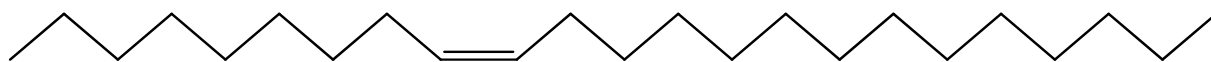
4.7. При нагревании 1,2-дибромгептана с гидроксидом калия в водном этаноле получают смесь трех изомеров состава $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}$. Каждый из них далее превращают в один и тот же алкин. Напишите структурные формулы изомеров. Какой реагент следует применить на второй стадии?

4.8. С.В. Лебедев (1935) установил, что при действии на ви-нилацетилен водородом в момент выделения происходит присоеди-нение только двух атомов водорода. Какой продукт образует-ся в результате реакции? Чем объясняется различная реакционная способность кратных связей в молекуле ви-нилацетилена?

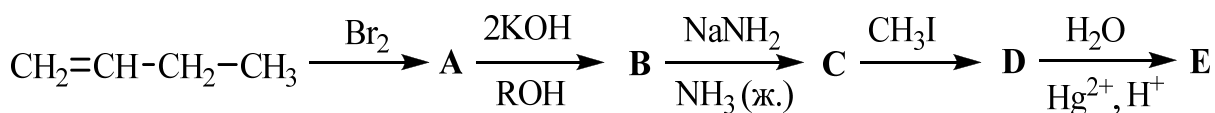
4.9. Установите строение углеводорода состава C_4H_6 , если он присоединяет две молекулы брома, не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, а при кипячении с водой в присутствии гидросульфата ртути образует кетон.

4.10. Мускалур ((Z)-трикозен-9) – половой аттрактант сам-ки домашней мухи. Предложите путь синтеза этого соединения

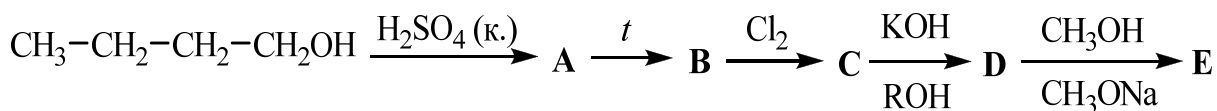
из ацетилена и необходимых галогеналканов. При выборе методов построения фрагмента $-\text{CH}=\text{CH}-$ учтите, что активна только (Z)-форма трикозена-9:



4.11. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



4.12. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



4.13. Покажите, как можно осуществить следующие превращения:

- а) бутен-1 $\rightarrow$ бутин-1
- б) карбид кальция $\rightarrow$ бензол
- в) 1-бромбутан $\rightarrow$ бутанон-2
- г) пропилен $\rightarrow$ 1,3,5-триметилбензол
- д) бутин-2 $\rightarrow$ 3-хлорбутанол-2

4.14. Укажите, каким образом из ацетилена можно синтезировать следующие вещества:

- | | |
|-----------------------|----------------------------------|
| а) гептин-3 | б) пентин-1 |
| в) 5-метилгексин-2 | г) 2,7-диметилоктин-4 |
| д) октин-2 | е) бутанол-2 |
| ж) 2,2-дихлорпропан | з) гексахлорэтан |
| и) винилэтиловый эфир | к) 2-хлор-1,2,3,4-тетрабромбутан |

Тема 5

АЛКАДИЕНЫ

Строение. В зависимости от взаимного расположения двойных связей различают три типа диенов:

- кумулированные, в молекулах которых двойные связи непосредственно примыкают друг к другу; простейший представитель – аллен ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$);

- сопряженные, в молекулах которых двойные связи разделены одной одинарной связью; простейший представитель – бутадиен-1,3 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$);

- изолированные, в молекулах которых двойные связи разделены двумя и более одинарными связями; простейший представитель – пентадиен-1,4 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$).

С практической точки зрения сопряженные диены представляют наибольший интерес. Строение π -электронной системы бутадиена-1,3 может быть описано в рамках теории молекулярных орбиталей (рис. 5.1).

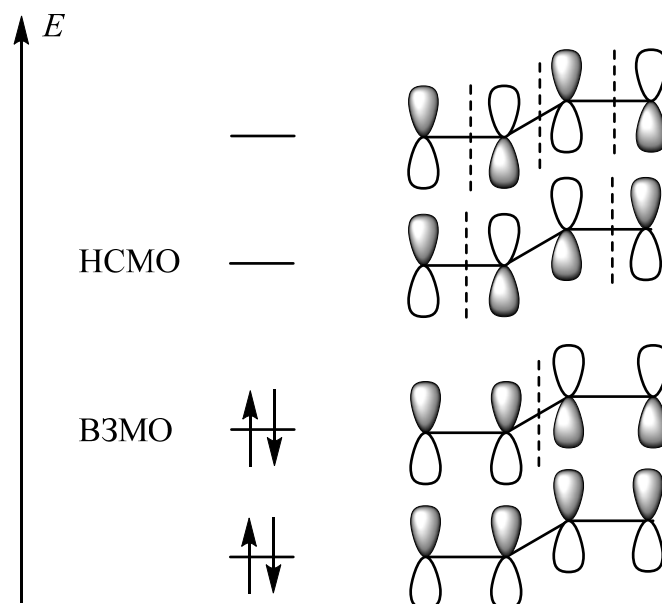
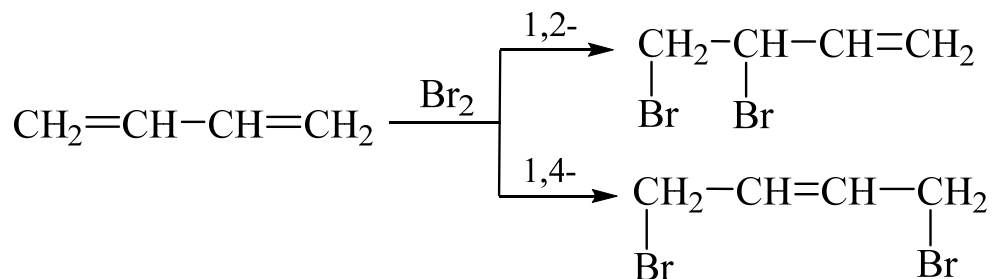


Рис. 5.1. Схематичное представление энергетических уровней и молекулярных π -орбиталей бутадиена-1,3

Химические свойства. Для сопряженных диенов характерны реакции электрофильного (A_E) и радикального присоединения (A_R).

В данных реакциях сопряженные диены более реакционноспособны, чем алкены.

1. Галогенирование сопряженных диенов может протекать по типу 1,2- и 1,4-присоединения:



В условиях кинетического контроля основным является продукт 1,2-присоединения (при -80°C образуется 80 % 1,2-аддукта и 20 % 1,4-аддукта). В условиях термодинамического контроля основным является продукт 1,4-присоединения (при $+40^\circ\text{C}$ образуется 80 % 1,4-аддукта и 20 % 1,2-аддукта) (рис. 5.2). Аналогичные закономерности наблюдаются и в других реакциях электрофильного присоединения к сопряженным диенам. Следует отметить, что бром в условиях свободнорадикального процесса (в присутствии пероксидов или при УФ-облучении) присоединяется к бутадиену-1,3 с преимущественным образованием 1,4-аддукта.

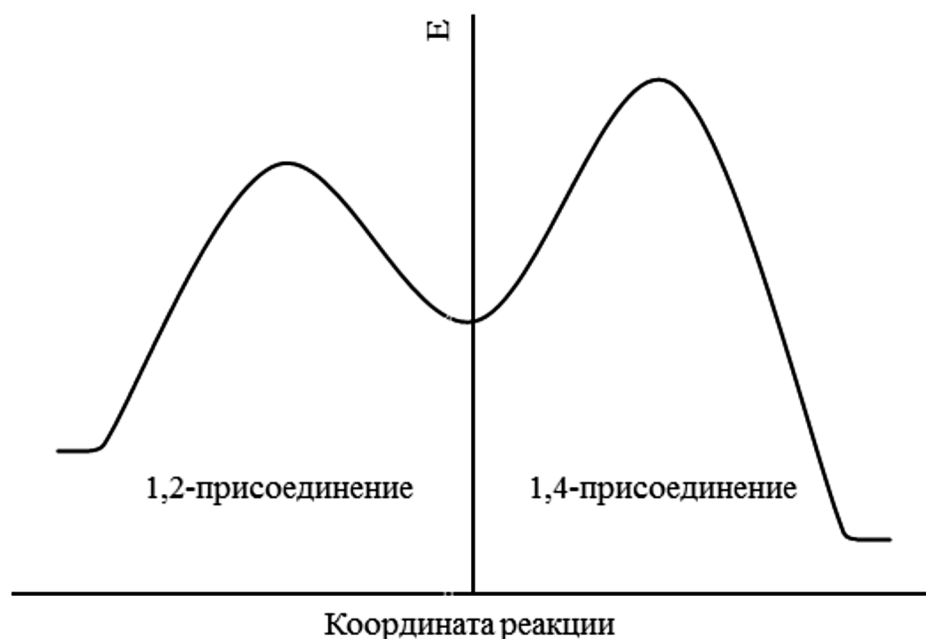
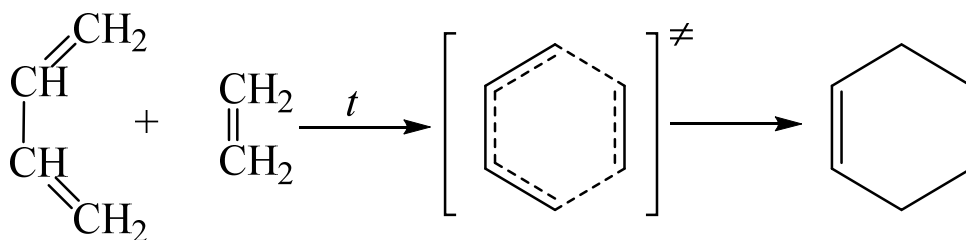


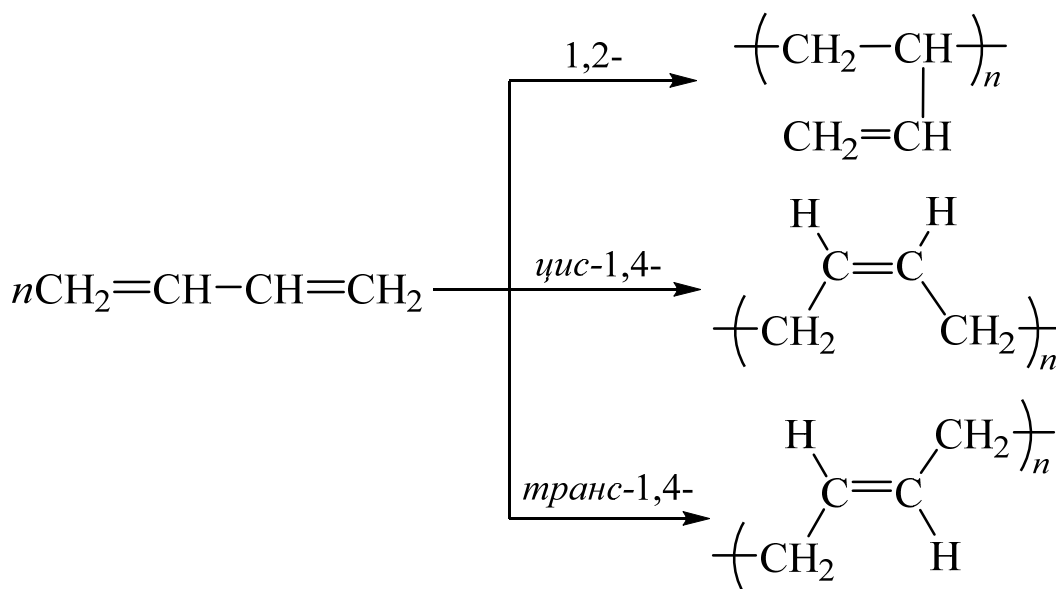
Рис. 5.2. Энергетическая диаграмма реакций 1,2- и 1,4-присоединения

2. Отдельную группу реакций составляет $[4+2]$ -циклоприсоединение алкенов к сопряженным диенам, более известное как реакция Дильса – Альдера:



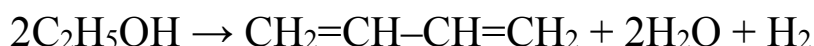
Электронодонорные заместители в диене и электроноакцепторные в алкене (диенофиле) облегчают протекание данного процесса. Реакция Дильса – Альдера имеет важное синтетическое значение для получения соединений, содержащих шестичленные циклы.

3. Полимеризация сопряженных диенов лежит в основе производства каучуков. Данная реакция может протекать по 1,2- и 1,4-положениям (в последнем случае возможно образование полимеров с *цис*- или *транс*-конфигурацией):

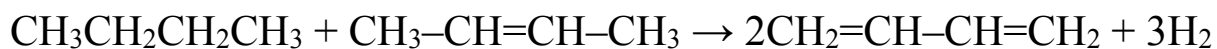


Способы получения

1. Способ Лебедева позволяет получать бутадиен-1,3 при помощи одновременно протекающих процессов дегидратации и дегидрирования этанола на оксидных катализаторах при температуре 400–450 °С:

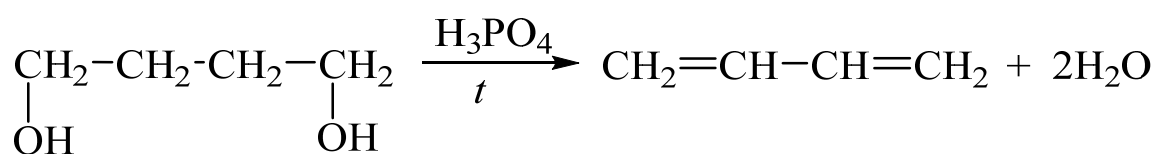


2. Промышленный способ получения бутадиена-1,3 основан на *дегидрировании бутан-бутеновой фракции*, получаемой в ходе крекинга нефти:



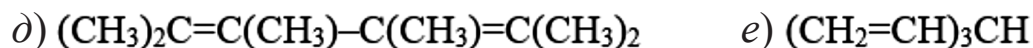
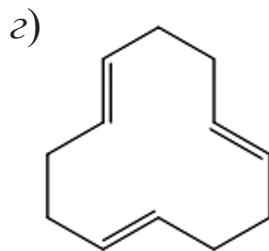
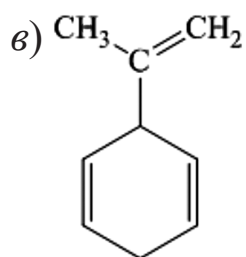
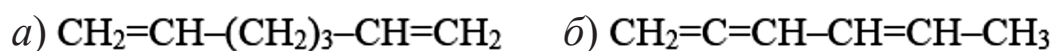
Данный процесс протекает при температуре 600–680 °С, в качестве катализатора используются смешанные оксиды хрома и алюминия.

3. Для синтеза сопряженных диенов, как и для синтеза алкенов, широко применяются реакции элиминирования, например *дегидратация*:

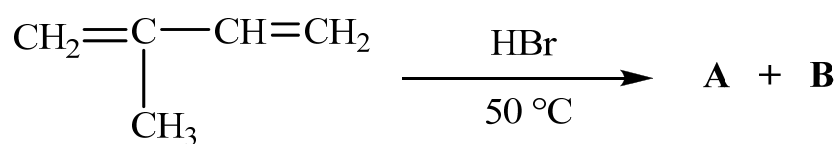


Задачи и упражнения

5.1. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:



5.2. Расшифруйте схему и укажите примерное соотношение компонентов **A** и **B**.

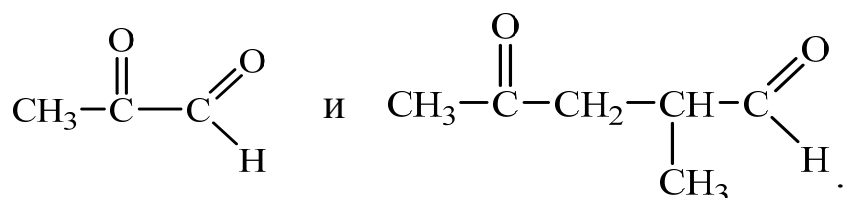


5.3. Укажите, какие продукты образуются при взаимодействии 1,3-пентадиена и 1,4-пентадиена со следующими реагентами:

- | | |
|--|--|
| а) избыток H_2 над Pt | б) избыток HCl |
| в) 1 моль Br_2 в CCl_4 ($-40\text{ }^\circ C$) | г) 1 моль H_2 над Pt |
| д) 1 моль Br_2 в CCl_4 ($40\text{ }^\circ C$) | е) 1 моль DCl ($40\text{ }^\circ C$) |
| ж) избыток O_3
(восстановит. обработка) | з) избыток O_3
(окислит. обработка) |

5.4. Какое вещество образуется при озоноллизе сополимера бутадиена с бутеном-2?

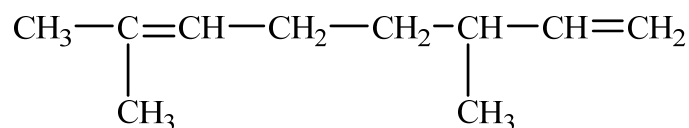
5.5. Углеводород, состоящий из углерода (88,5 %) и водорода (11,5 %), при озоноллизе образует



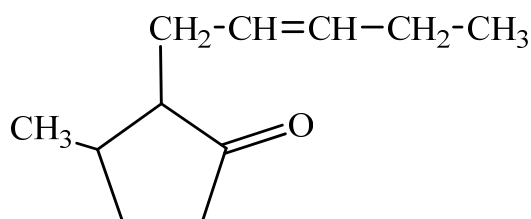
Установите строение этого углеводорода, если известно, что его углеродный скелет симметричен.

5.6. Напишите схемы озоноллиза следующих соединений:

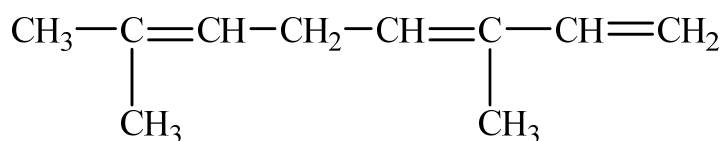
а) мирцена (выделен из листьев лавра)



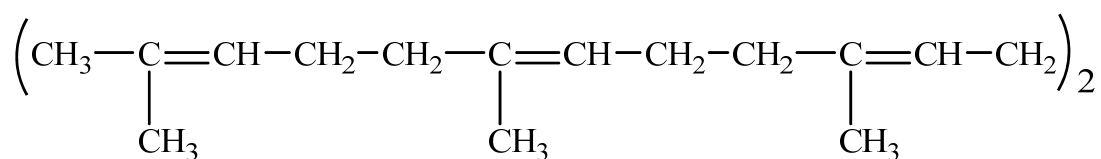
б) жасмона (душистого вещества жасмина)



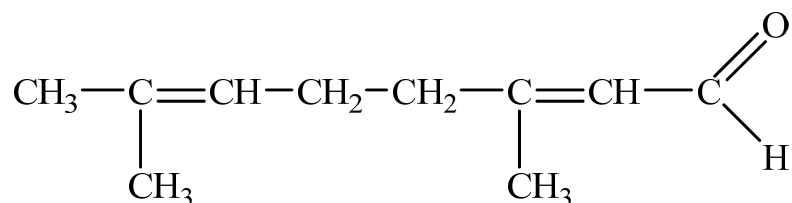
в) оцимена (составной части эфирного масла хмеля)



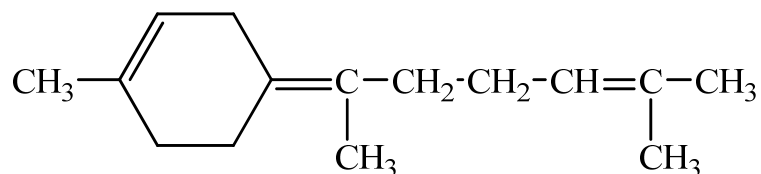
г) сквалена (выделен из жира акулы)



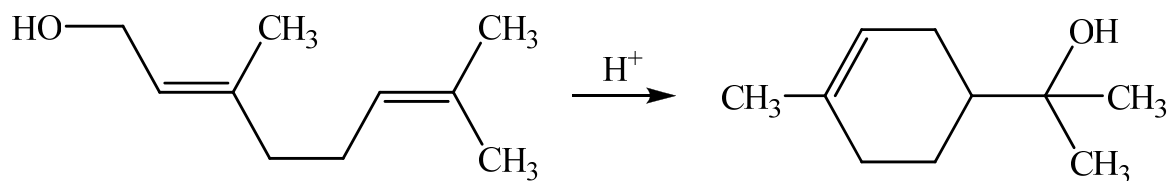
д) цитраля (составной части эфирных масел цитрусовых)



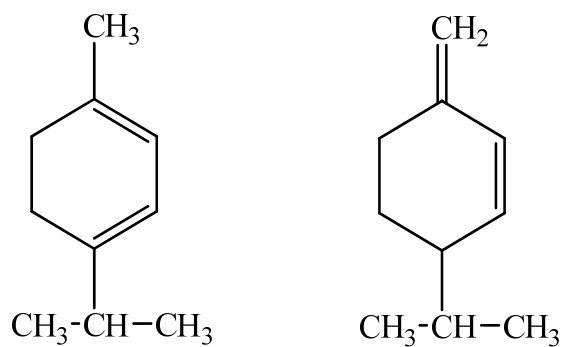
е) бисаболена (компонент лимонного масла)



5.7. Гераниол, душистое вещество розы, под действием кислоты превращается в α-терпинеол. Предложите механизм этой реакции:

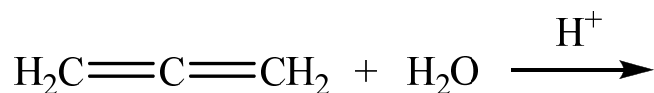


5.8. Укажите различия в свойствах α- и β-фелландренов:

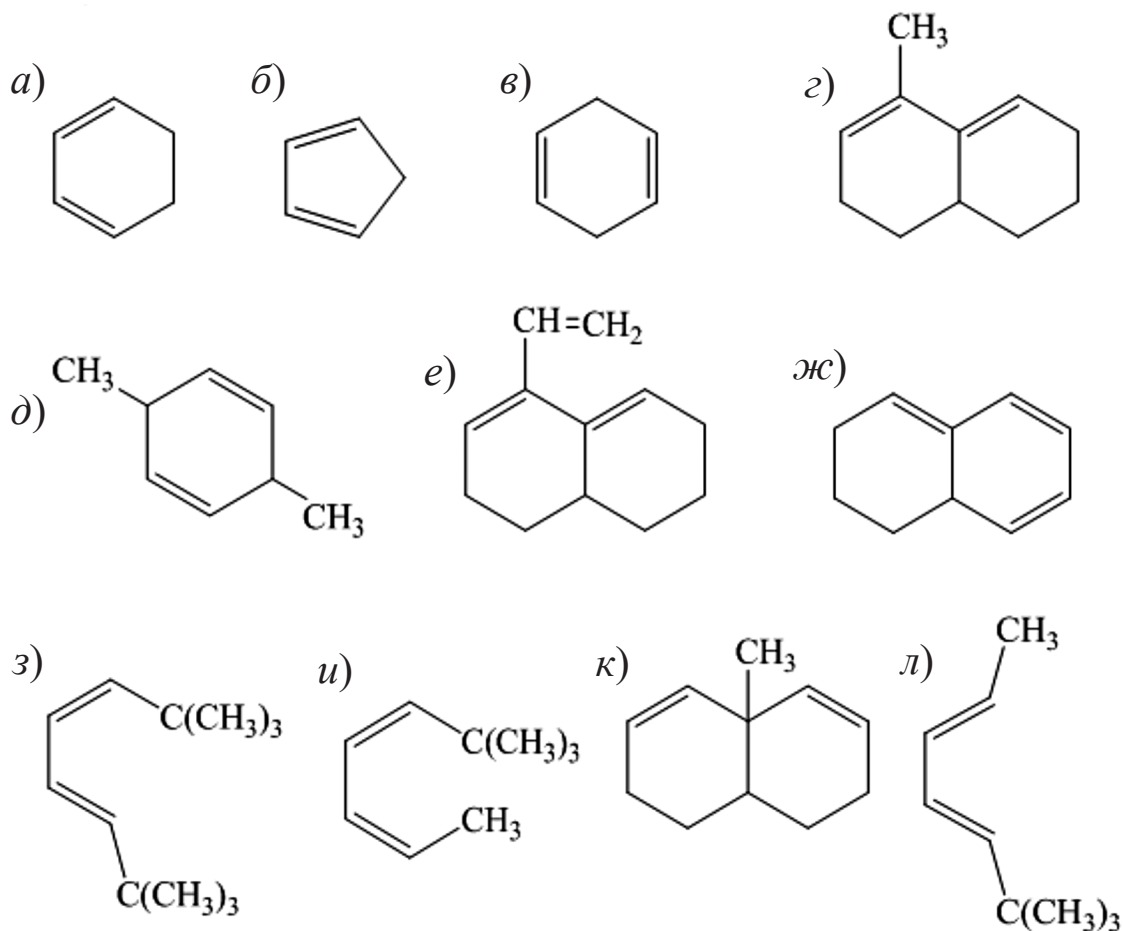


Напишите продукты озонлиза для этих веществ, а также для одного из них (какого?) уравнение реакции с акрилонитрилом ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$) по схеме диенового синтеза (реакция Дильса – Альдера).

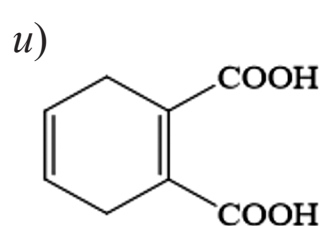
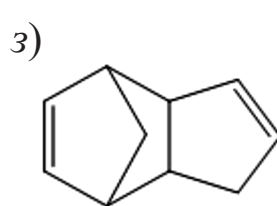
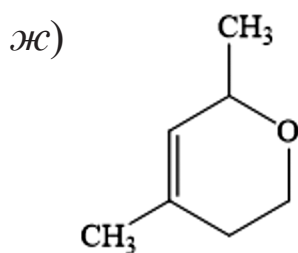
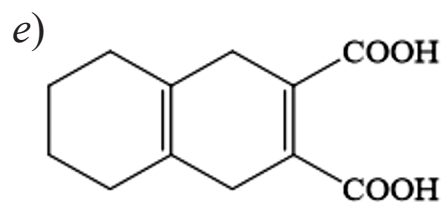
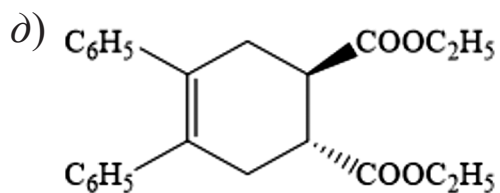
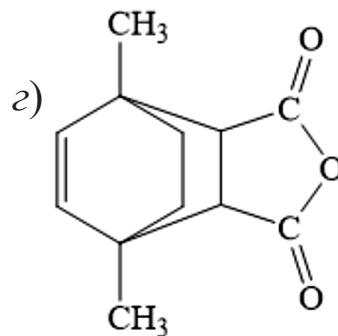
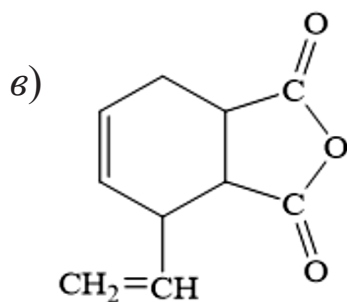
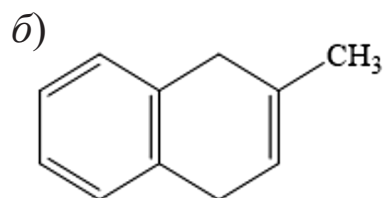
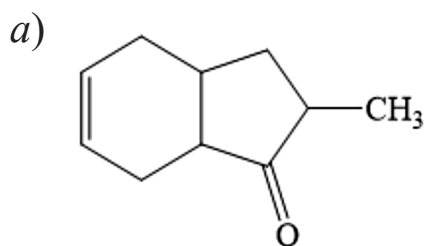
5.9. Предложите механизм реакции гидратации аллена в кислой среде:



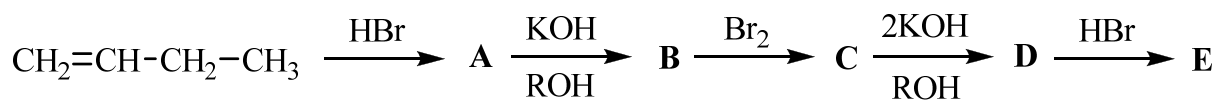
5.10. Укажите, какие из соединений могут участвовать в реакции Дильса – Альдера в качестве диенов (термический вариант реакции):



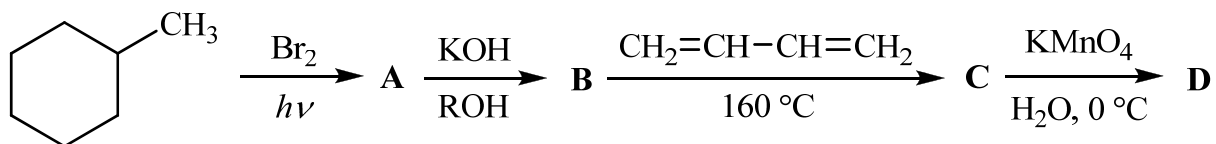
5.11. Укажите, из каких реагентов можно получить следующие соединения по реакции Дильса – Альдера:



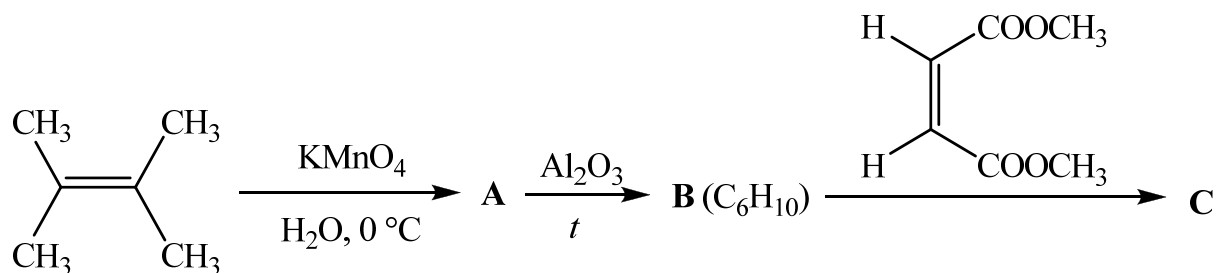
5.12. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



5.13. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



5.14. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



5.15. Покажите, как можно осуществить следующие превращения:

- пентен-1 $\rightarrow$ пентадиен-1,3
- бутанол-1 $\rightarrow$ 1,4-дибромбутен-2
- бутен-2 $\rightarrow$ 1-бромбутен-2
- циклопентан $\rightarrow$ циклопентадиен

5.16. Каким образом можно получить бутадиен-1,3 из следующих соединений? Укажите необходимые условия и реагенты.

- | | |
|--------------------|------------------|
| а) 1,4-дибромбутан | б) 4-хлорбутен-1 |
| в) бутен-1-ин-3 | г) бутандиол-1,4 |

ЦИКЛОАЛКАНЫ

Строение. Молекула циклопропана имеет плоское строение и характеризуется большим угловым напряжением, в результате чего гибридные орбитали углерода перекрываются не по прямой, соединяющей ядра атомов, а под углом к ней. В результате такого перекрывания образуются изогнутые («банановые») σ -связи (рис. 6.1).

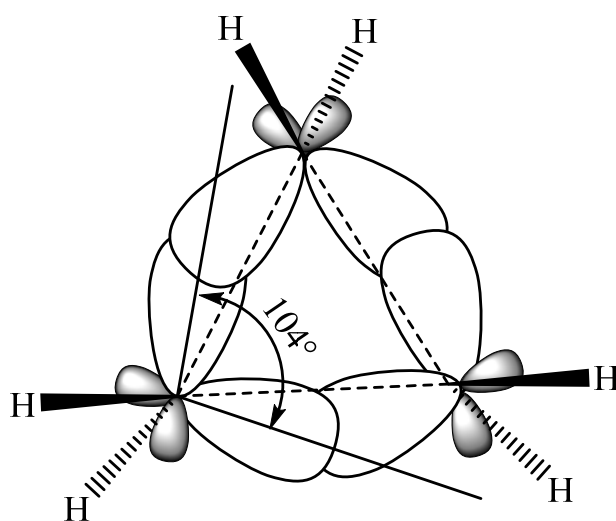
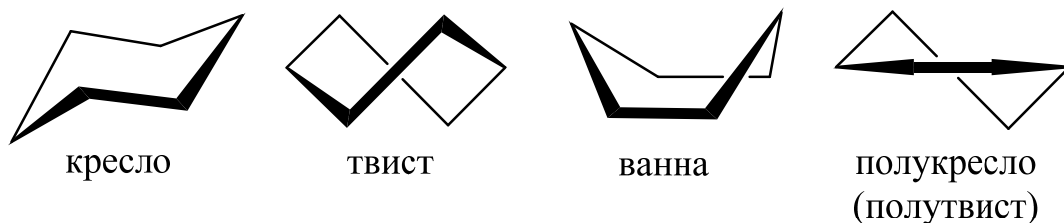


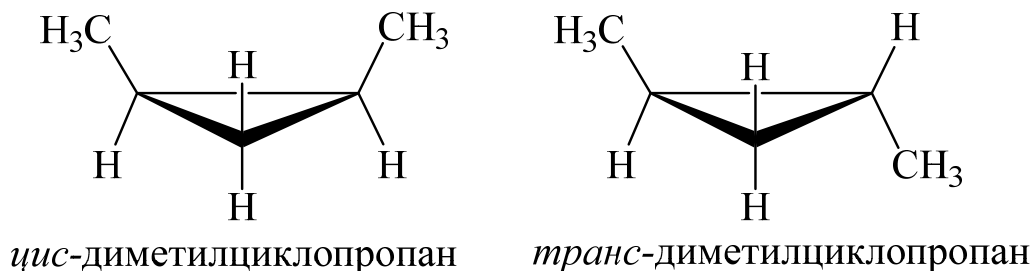
Рис. 6.1. Схематичное представление образования τ -связей в молекуле циклопропана

По своему характеру τ -связи являются промежуточными между σ - и π -связями, вследствие чего циклопропан в ряде реакций проявляет свойства ненасыщенных соединений.

Молекулы средних и больших циклов характеризуются низким угловым напряжением. Для молекулы циклогексана характерно несколько различных конформаций, среди которых наиболее устойчивой является конформация кресла, а наименее устойчивой – полутвист.

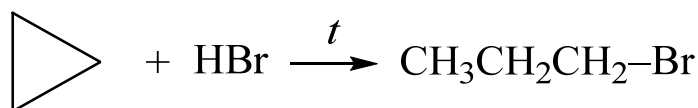


Циклоалканы, как и алкены, могут существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров:



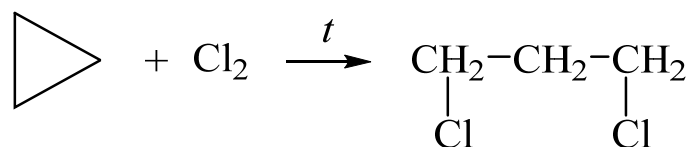
Химические свойства. Химические свойства циклоалканов определяются размером их цикла. Для малых циклов характерны реакции присоединения, сопровождающиеся разрывом цикла. Средние и большие циклы менее реакционноспособны и по своим свойствам напоминают алканы.

1. *Гидрогалогенирование* характерно только для циклопропана, другие циклоалканы в эту реакцию не вступают:

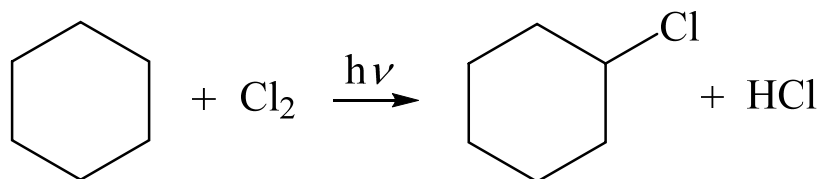


Гомологи циклопропана вступают в эту реакцию согласно правилу Марковникова.

2. *Галогенирование* циклопропана при нагревании приводит к раскрытию цикла:

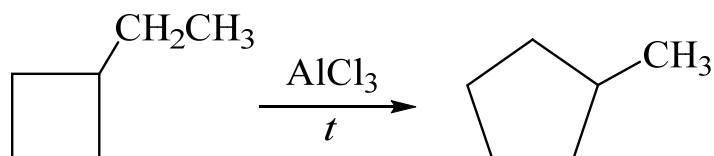


Фотохимическое галогенирование циклопропана приводит к смеси продуктов замещения и присоединения, в то время как циклы большего размера реагируют только по механизму радикального замещения:

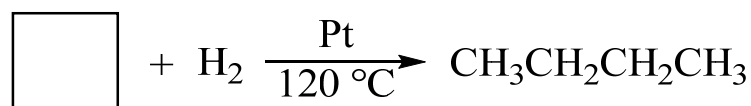


3. Для циклоалканов характерны *перегруппировки*, протекающие с увеличением или уменьшением размера цикла. Обычно

реакции подобного типа идут до образования наиболее стабильных пяти- и шестичленных циклов:



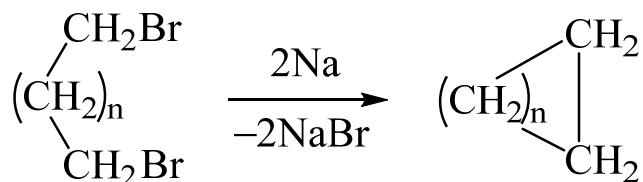
4. *Каталитическое гидрирование* циклопропана протекает достаточно легко при температуре 50 °С. Циклобутан также вступает в эту реакцию, но при более высокой температуре:



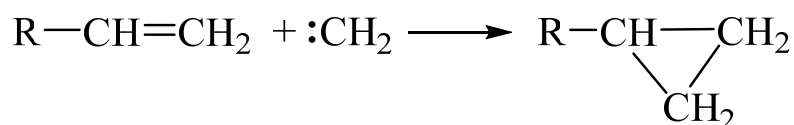
Средние циклы присоединяют водород в значительно более жестких условиях (300 °С).

Способы получения

1. Классическим способом синтеза циклоалканов является *дегалогенирование дигалогеналканов*, протекающее под действием натрия, цинка или амальгамы лития:



2. *[2+1]-Циклоприсоединение карбенов к алкенам* – это довольно известный способ синтеза производных циклопропана:

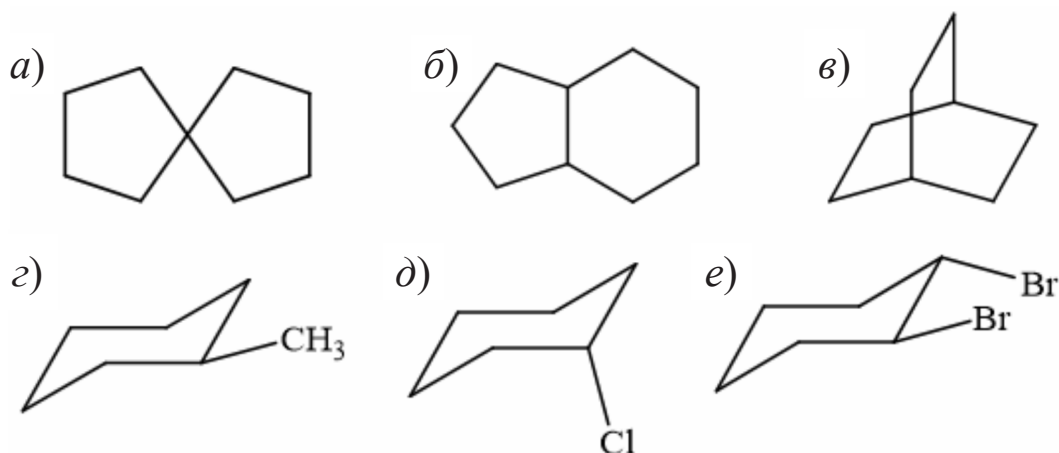


Для синтеза циклогексановых систем широко применяется *[4+2]-циклоприсоединение (реакция Дильса – Альдера)*.

Задачи и упражнения

6.1. Напишите структурные формулы всех изомерных циклоалканов состава C₆H₁₂. Дайте названия всем полученным соединениям.

6.2. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:



6.3. Изобразите структурные формулы следующих соединений:

- а) 1,1-диметил-2-(трихлорметил)циклогексан
 б) 3-хлор-1,1-диэтилциклопентан
 в) 1,2,3-триметилциклопропан
 г) адамантан

6.4. Укажите, какие продукты образуются при взаимодействии метилциклопропана со следующими веществами:

- а) H_2 над Ni б) Br_2 в) HBr

6.5. Сравните отношение к действию бромистого водорода следующих соединений:

- а) циклопропан б) циклобутан
 в) циклогексан г) пропилен

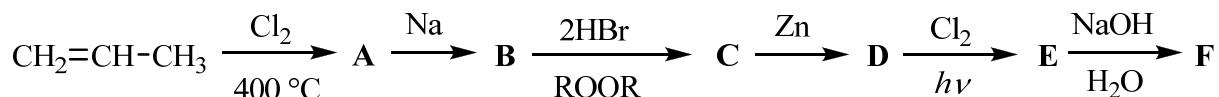
Напишите уравнения реакций, если они возможны.

6.6. Установите строение предельного углеводорода, который при каталитическом гидрировании дает 3-метилпентан, а в результате бромирования превращается в 2,4-дибром-3-метилпентан.

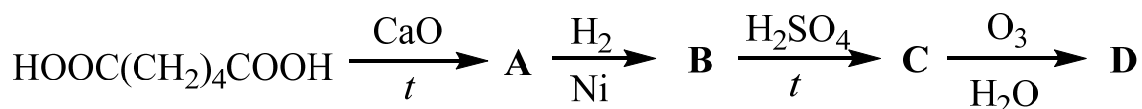
6.7. Г.Г. Густавсон, ученик А.М. Бутлерова, нагревая 1,3-дибром-2,2-ди(бромметил)пропан с избытком цинковой пыли, получил углеводород состава C_5H_8 , которому на основании способности к реакциям присоединения приписал строение ненасы-

щенного углеводорода. Позднее Н.Д. Зелинский доказал, что этот углеводород является спиро[2.2]пентаном. Объясните, почему полученный углеводород по химическим свойствам подобен ненасыщенным соединениям. Напишите схемы реакций гидрирования и бромирования этого углеводорода.

6.8. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



6.9. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



6.10. Покажите, как можно осуществить следующие превращения:

- а) цикlopентан $\rightarrow$ дициклопентил
- б) метилциклопропан $\rightarrow$ 3-бром-3,4-диметилгексан
- в) циклопропан $\rightarrow$ гексан
- г) 1,1-диметилциклопропан $\rightarrow$
3,3,4,4-тетраметил-2-нитрогексан

Т е м а 7

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Строение. Ароматические соединения обладают совокупностью свойств, отличающих их от других ненасыщенных циклических соединений. Несмотря на высокую степень ненасыщенности, ароматические соединения характеризуются высокой устойчивостью и склонностью вступать в реакции замещения, а не присоединения. На основании теоретических расчетов и экспериментальных данных были установлены общие критерии ароматичности, согласно которым соединение относится к ароматическим, если оно имеет плоское циклическое строение и сопряженную электронную систему, число π -электронов в которой соответствует формуле $4n + 2$, где $n = 0, 1, 2$ и т.д. Данная формула составляет основу *правила Хюккеля*.

Электронное строение молекулы бензола может быть объяснено как при помощи концепции резонанса, так и в рамках теории молекулярных орбиталей (рис. 7.1).

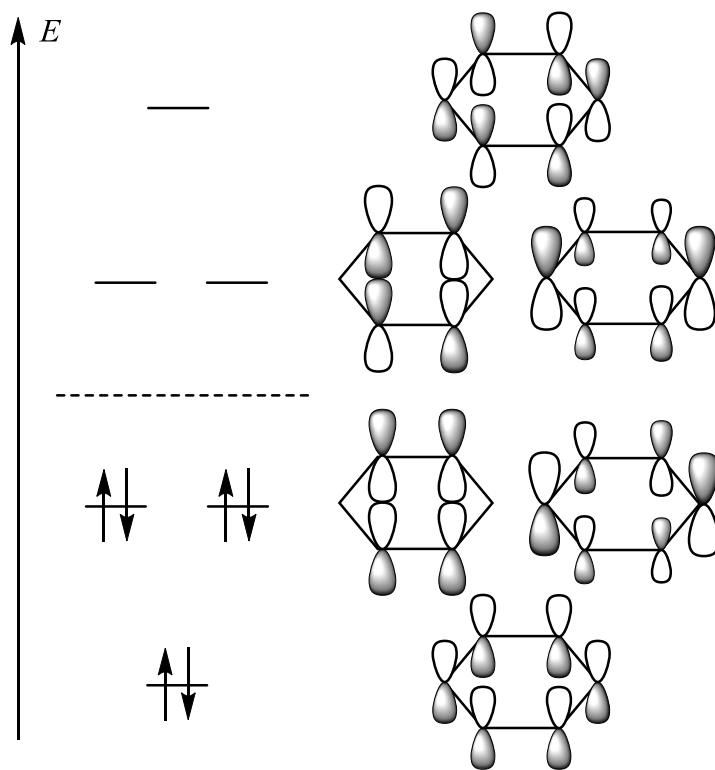


Рис. 7.1. Схематичное представление энергетических уровней и молекулярных π -орбиталей бензола

Для построения энергетических уровней молекулярных π -орбиталей и оценки ароматичности циклических молекул часто используют упрощенный мнемонический прием, основанный на применении *круга Фроста*. Для этого правильный многоугольник, составляющий основу рассматриваемой молекулы, вписывают в круг таким образом, чтобы одна из его вершин находилась в низшей точке этого круга. Точки, в которых вершины многоугольника касаются круга, определяют энергетические уровни молекулярных орбиталей (рис. 7.2).

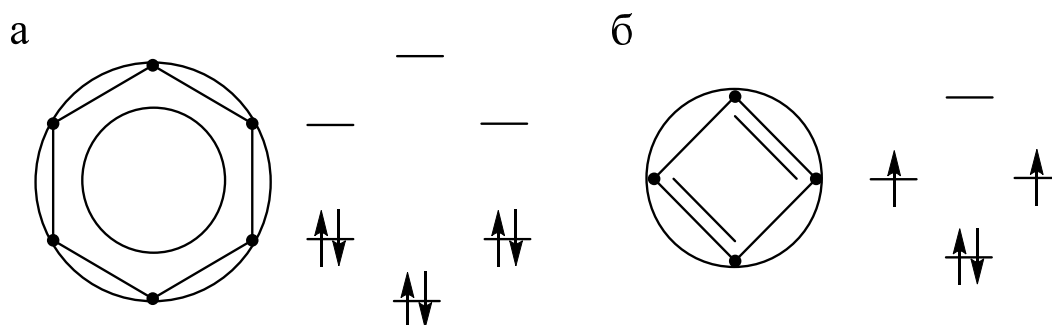
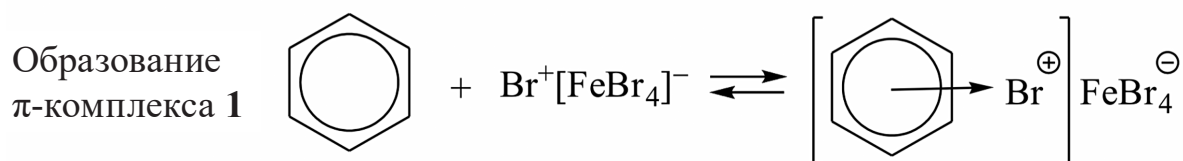
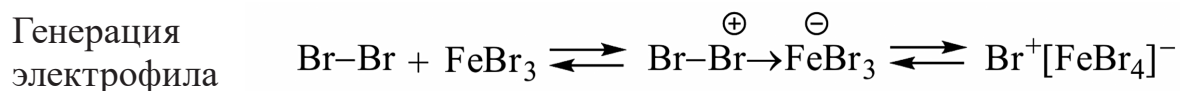
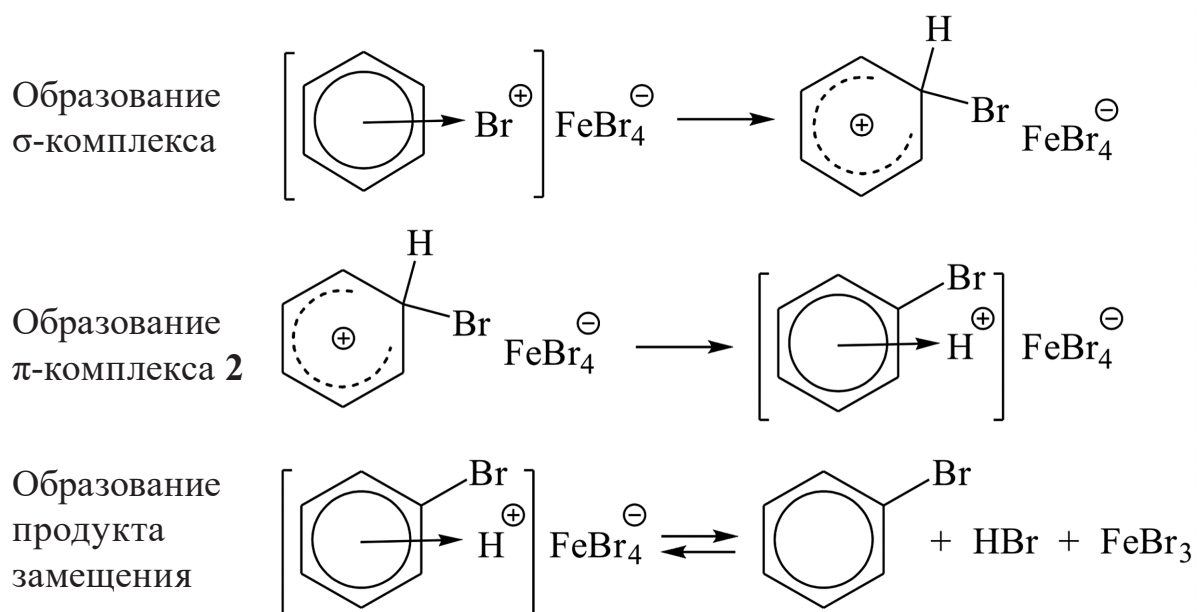


Рис. 7.2. Применение круга Фроста для оценки ароматичности бензола (а) и циклобутадиена (б)

Химические свойства. Особенности химического строения ароматических углеводородов обуславливают их склонность к реакциям замещения, а не присоединения. Наиболее важной группой реакций ароматических углеводородов являются реакции *электрофильного замещения в ароматическом ядре* (S_EAr).

1. *Галогенирование* бензола протекает в присутствии катализаторов, в качестве которых используют кислоты Льюиса (галогениды алюминия или железа, фторид бора). Общий механизм данного процесса можно рассмотреть на примере реакции бензола с бромом в присутствии бромиды железа (III):





Следует отметить, что данная последовательность стадий характерна для большинства реакций ароматического электрофильного замещения, однако в некоторых случаях образование π -комплексов не наблюдается. Наиболее медленной является стадия образования σ -комплекса (*аренониевого иона*) (рис. 7.3).

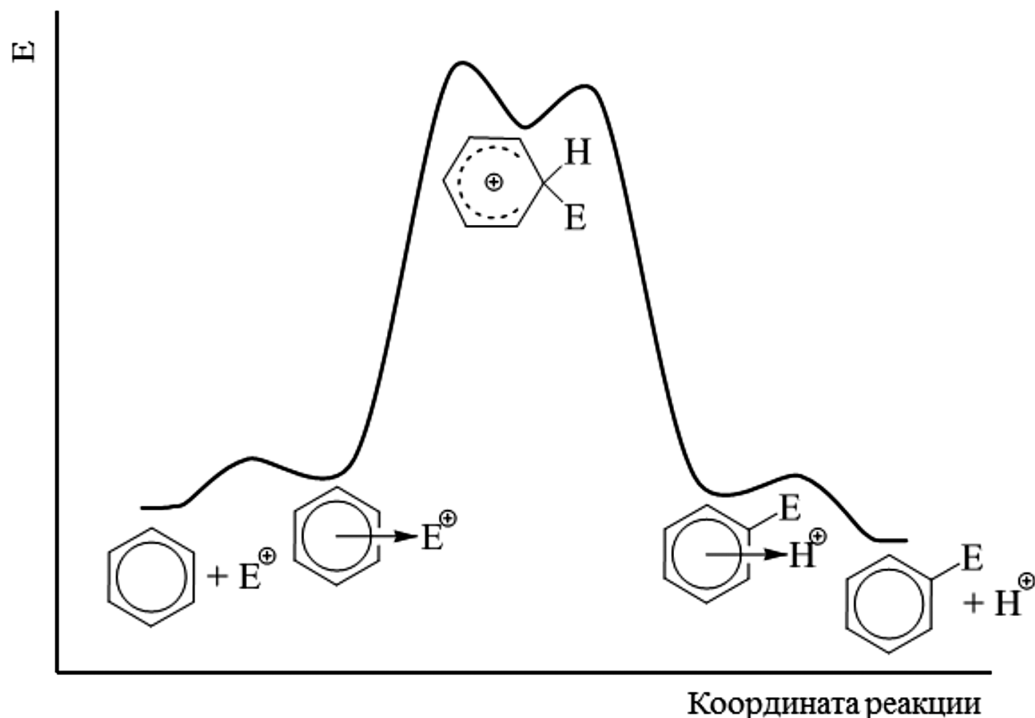
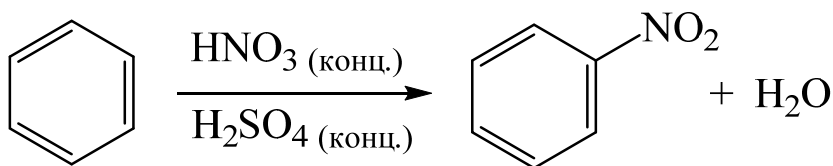


Рис. 7.3. Энергетическая диаграмма реакции S_EAr

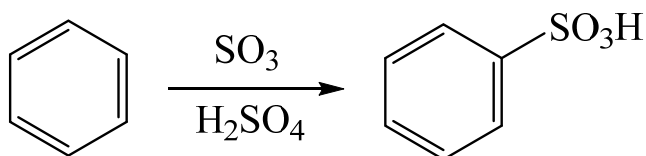
2. *Нитрование* бензола осуществляется действием нитрующей смеси – смеси концентрированных азотной и серной кислот:



Электрофильным реагентом в этой реакции выступает катион нитрония:

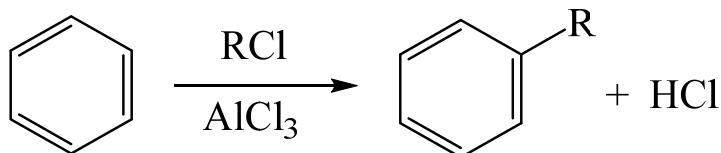


3. *Сульфирование* бензола можно осуществлять, используя концентрированную серную кислоту или олеум:

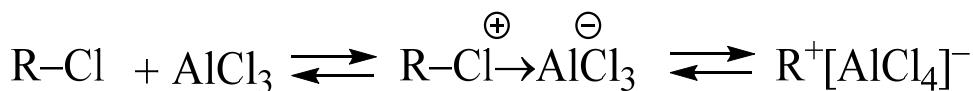


Электрофильным реагентом в данном случае является молекула серного ангидрида.

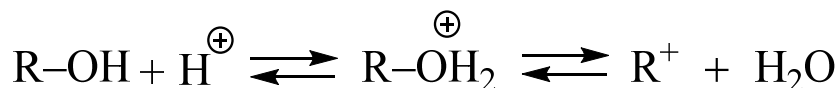
4. *Реакция Фриделя – Крафтса* позволяет осуществлять *алкилирование* ароматических соединений, обычно для этой цели используют галогеналканы в присутствии кислот Льюиса:



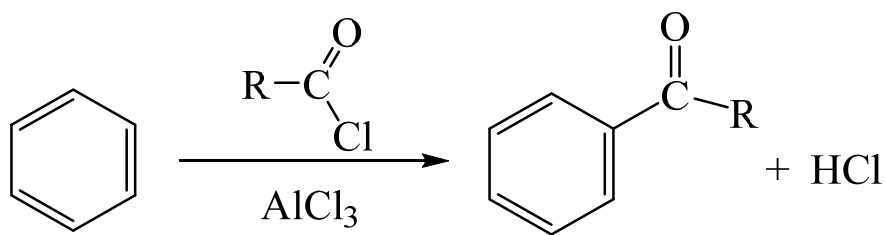
Электрофильным агентом в реакции Фриделя – Крафтса является карбокатион:



Для генерации карбокатионов в данной реакции также применяют алкены или спирты в присутствии протонных кислот:

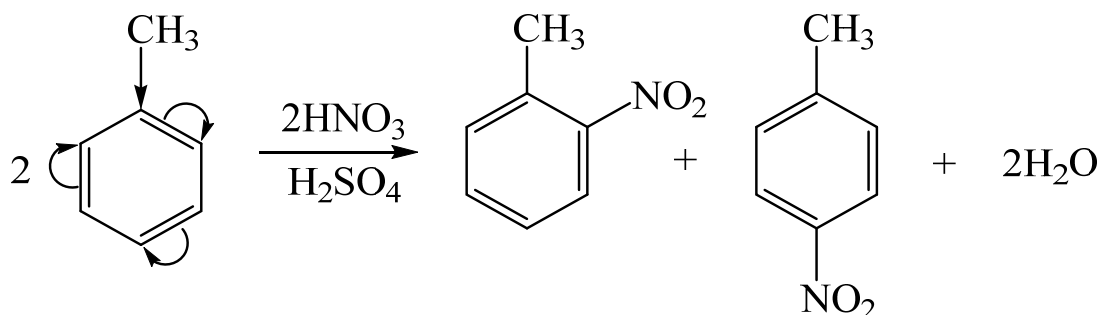


Реакция Фриделя – Крафтса также позволяет осуществлять *ацилирование* ароматических соединений ангидридами или галогенангидридами карбоновых кислот:

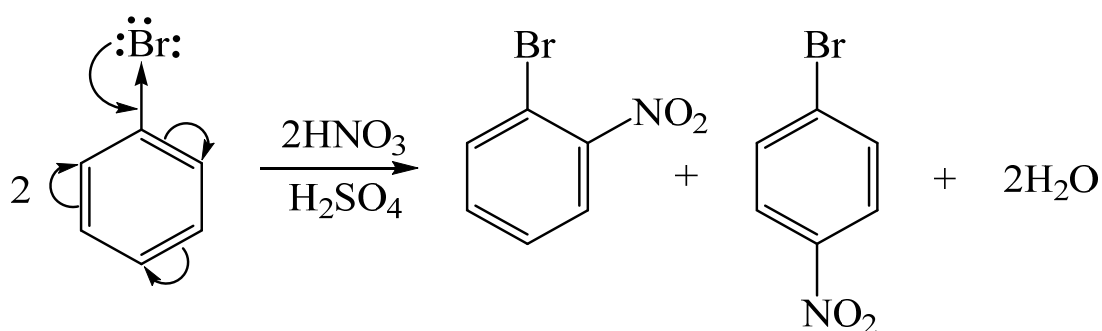


Правила ориентации при электрофильном замещении в ароматическом ядре

Электронодонорные заместители (*заместители I рода*) повышают электронную плотность в ароматическом ядре, тем самым способствуя протеканию реакций электрофильного замещения. Заместители данной группы ориентируют электрофильную атаку в *орто*- и *пара*-положения:



Отдельную группу ориентантов I рода составляют галогены, дезактивирующие ароматическое ядро, но ориентирующие электрофильную атаку в *орто*- и *пара*-положения:



Электроноакцепторные заместители (*заместители II рода*) уменьшают электронную плотность в бензольном кольце и, соответственно, снижают его реакционную способность в реакциях электрофильного замещения. Заместители данной группы ориентируют электрофильную атаку в *мета*-положение:

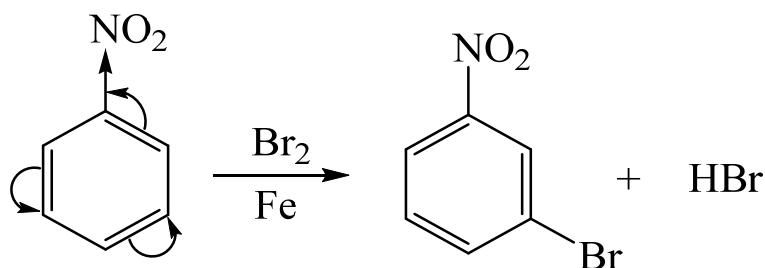


Таблица 7.1

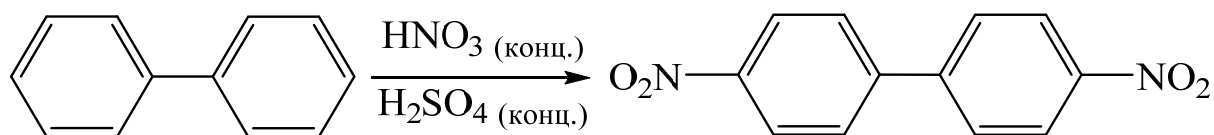
**Влияние природы заместителя в ароматическом ядре
на ориентацию электрофильного замещения**

Активирующие <i>орто</i> - и <i>пара</i> -ориентанты	Дезактивирующие <i>орто</i> - и <i>пара</i> -ориентанты	Дезактивирующие <i>мета</i> -ориентанты
$-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{Alk}$, $-\text{Ar}$	$-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$	$-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$

Помимо электронных эффектов заместителей важную роль также играют пространственные эффекты. Объемный заместитель или объемный электрофил затрудняют взаимодействие по *орто*-положению, в результате чего основным становится *пара*-продукт.

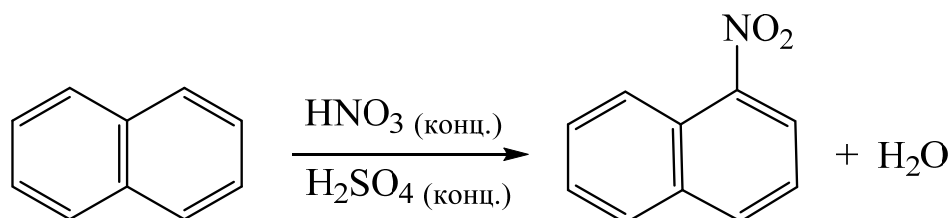
В дизамещенных производных бензола ориентирующее влияние заместителей будет *согласованным*, если они направляют электрофильную атаку в одни и те же положения кольца. Если же заместители направляют электрофильную атаку в различные положения, то такое влияние называют *несогласованным*.

5. Реакции электрофильного замещения в полиядерных аренках с изолированными кольцами. Электрофильная атака молекулы бифенила протекает преимущественно в *пара*-положение:

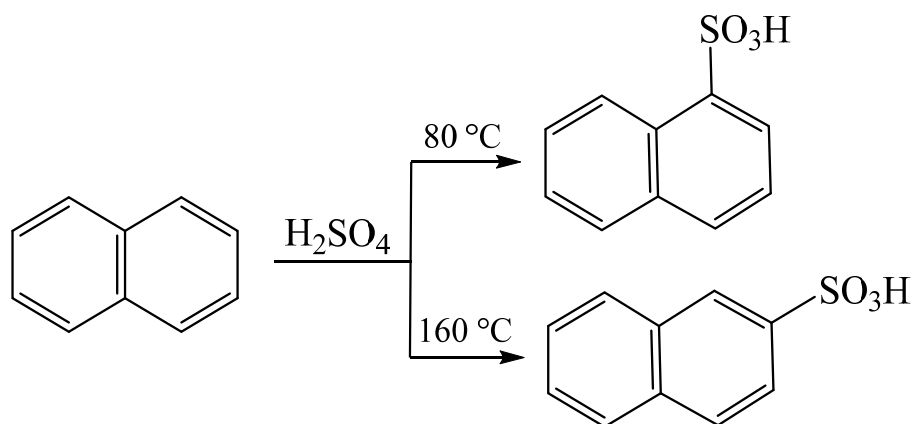


Преимущественное замещение атома водорода в *пара*-положении также наблюдается в случае электрофильной атаки дифенилметана и трифенилметана, что, как и в случае бифенила, связано со стерическими факторами.

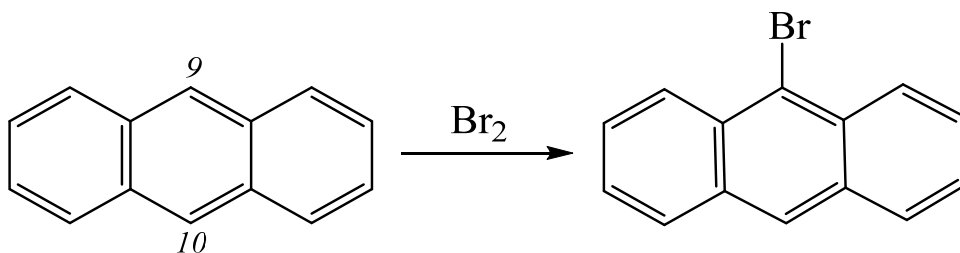
6. Реакции электрофильного замещения в конденсированных ароматических углеводородах. Нафталин, антрацен и фенантрен более активны в реакциях электрофильного замещения по сравнению с бензолом. В большинстве реакций электрофильного замещения в молекуле нафталина электрофильной атаке подвергается атом в α -положении цикла:

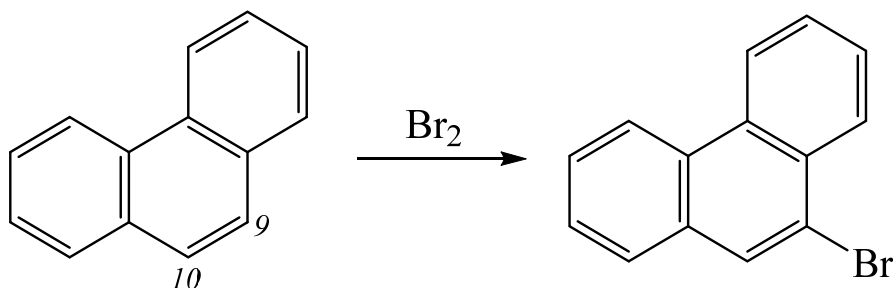


Предпочтительная атака в α -положение молекулы нафталина объясняется большей устойчивостью σ -комплекса, образующегося в данном случае. Сульфирование нафталина протекает в условиях кинетического или термодинамического контроля. При температуре менее 80°C преимущественно образуется кинетически контролируемый продукт (1-нафталинсульфоокислота), а при температуре 160°C – термодинамически контролируемый (2-нафталинсульфоокислота):

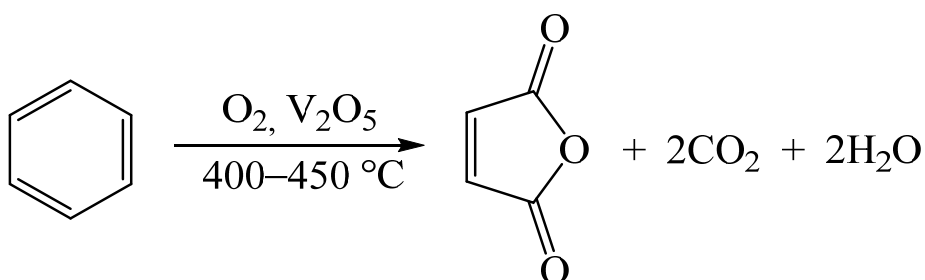


При введении второго заместителя в молекулу нафталина ориентация определяется природой уже имеющегося в ней заместителя. В случае антрацена и фенантрена электрофильный агент атакует положения 9 и 10 в их молекулах:

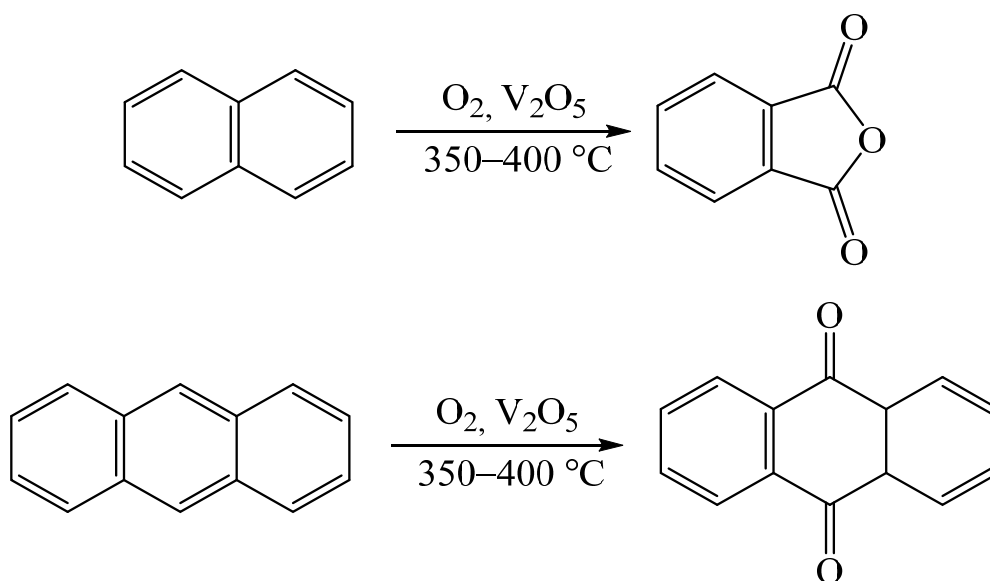




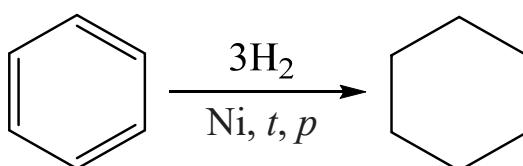
7. *Окисление* бензола кислородом воздуха в жестких условиях осуществляется в присутствии оксида ванадия(V):



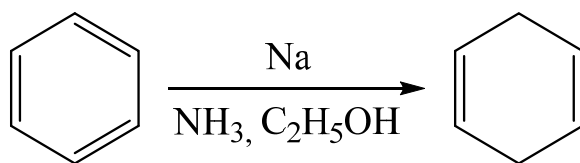
Нафталин и другие конденсированные арены также вступают в эту реакцию:



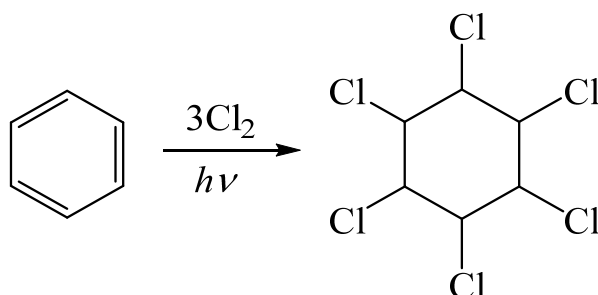
8. *Восстановление. Каталитическое гидрирование* бензола осуществляют в присутствии платины, палладия или никеля, при этом данный процесс протекает в более жестких условиях, чем гидрирование алкенов:



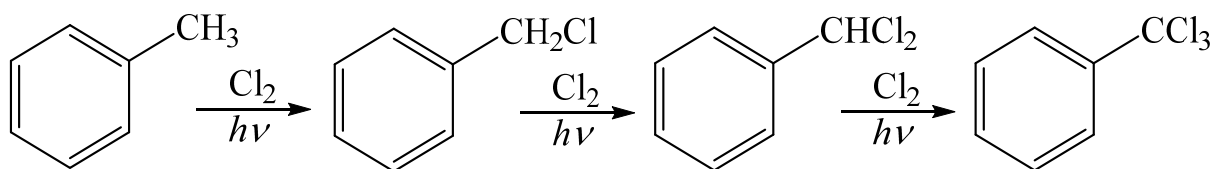
Восстановление по Берчу предусматривает использование щелочного металла в смеси жидкого аммиака и спирта и приводит к получению циклогексадиеновых систем:



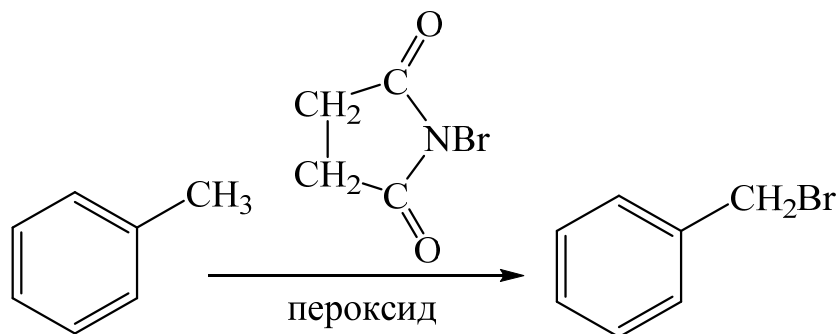
9. При интенсивном УФ-облучении бензол способен вступать в реакцию *радикального хлорирования* с образованием гексахлорана:



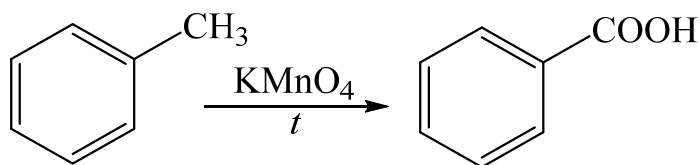
10. Помимо реакций, затрагивающих ароматическое ядро, для алкилбензолов характерны *реакции боковых цепей*, наиболее важными из них являются *галогенирование* и *окисление*. Галогенирование толуола можно осуществлять при УФ-облучении или нагревании до высоких температур:



Удобным реагентом для радикального бромирования гомологов бензола является N-бромсукцинимид:

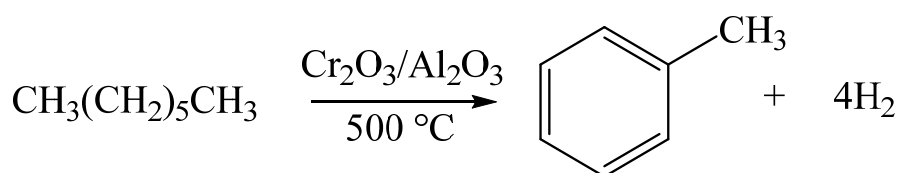


При действии сильных окислителей алкильный заместитель способен окисляться до карбоксильной группы:



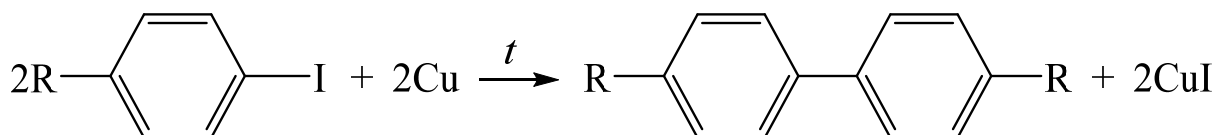
Способы получения

1. *Ароматизация алканов* является промышленно значимой реакцией:



Общим методом получения гомологов бензола является *алкилирование по Фриделю – Крафтсу*.

2. Бифенил и его производные можно получать *реакцией Ульмана*:

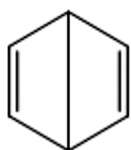


Задачи и упражнения

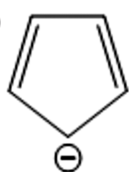
7.1. Напишите структурные формулы производных бензола C_8H_{10} , которые теоретически могут иметь одно, два и три монобромпроизводных, замещенных в кольцо. Назовите все соединения.

7.2. Какие из следующих соединений проявляют ароматические свойства:

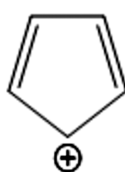
а)



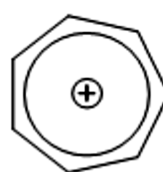
б)

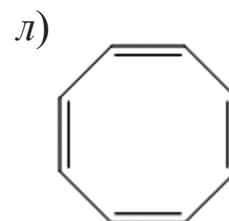
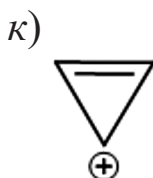
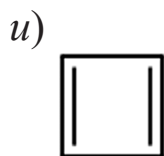
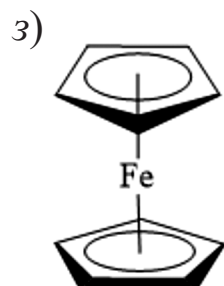
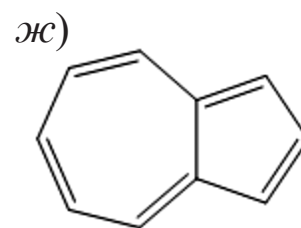
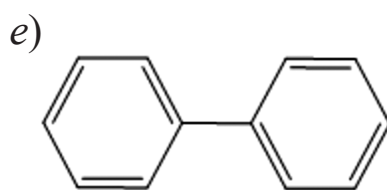
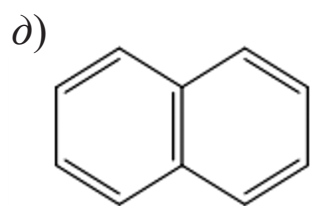


в)



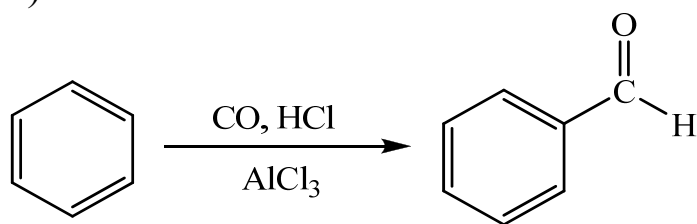
г)



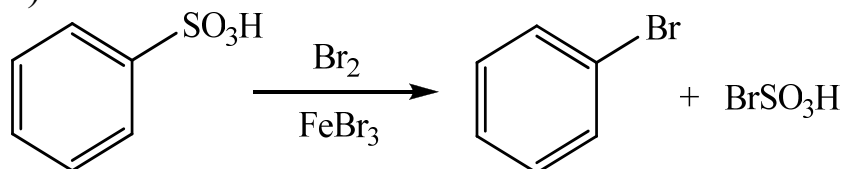


7.3. Предложите механизмы для следующих реакций:

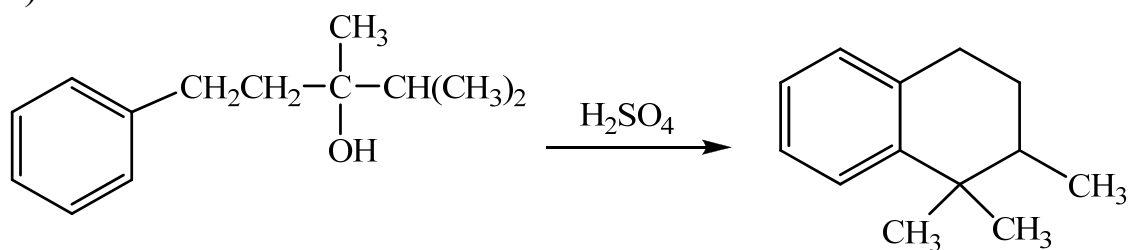
а)



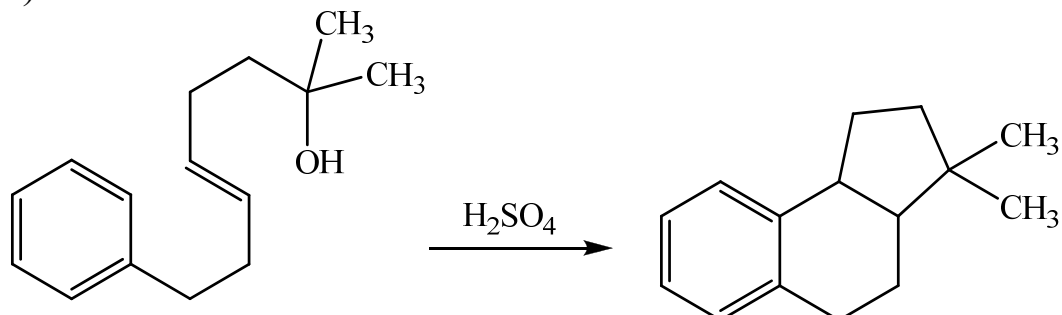
б)

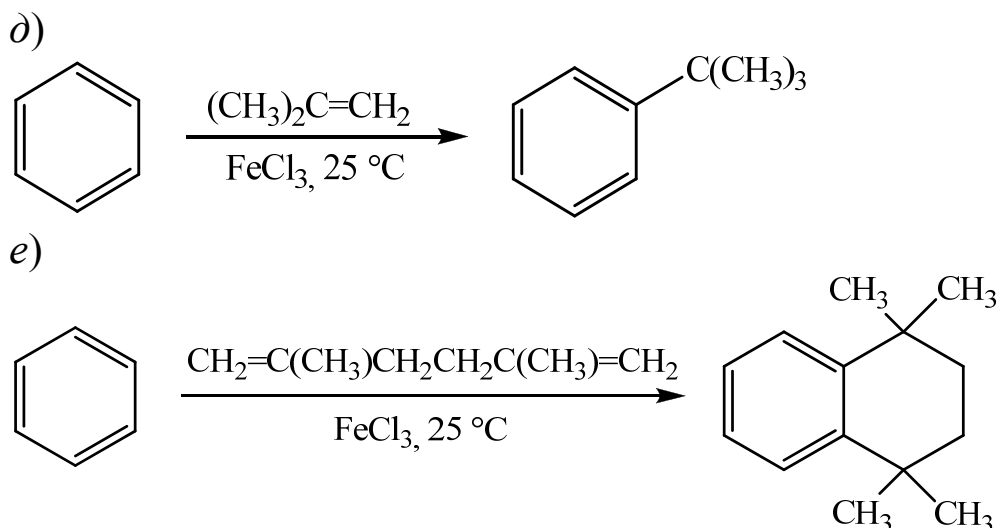


в)



г)





7.4. Среди приведенных далее заместителей в ароматическом ядре укажите:

- а) орто-/пара-ориентанты
- б) мета-ориентанты
- в) активирующие заместители в реакциях электрофильного замещения
- г) дезактивирующие заместители в реакциях электрофильного замещения

$-\text{NH}_3^+$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$,
 $-\text{C}(\text{O})\text{H}$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$,
 $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{Br}$, $-\text{Cl}$, $-\text{I}$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$,
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$

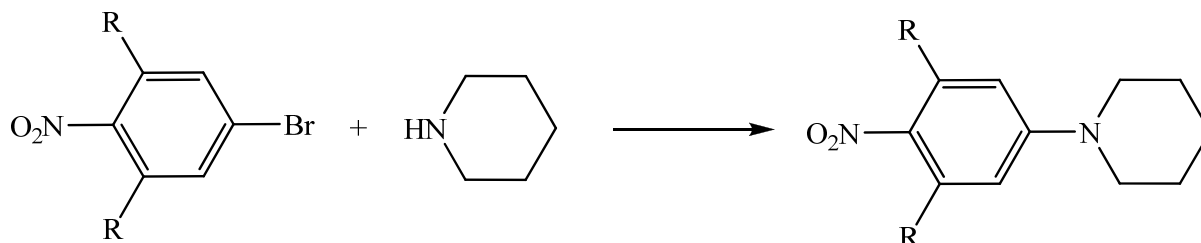
Ответ поясните.

7.5. Скорость нитрования толуола в 25 раз, а трет-бутилбензола в 12 раз больше скорости нитрования бензола. Количественное соотношение изомеров, получающихся при нитровании толуола, составляет 59 % (орто-), 37 % (пара-), 4 % (мета-), а при нитровании трет-бутилбензола – 16 % (орто-), 73 % (пара-) и 11 % (мета-). Объясните представленные данные и напишите схемы всех указанных реакций.

7.6. Обработка N,N-диметиланилина нитрующей смесью (смесь концентрированных азотной и серной кислот при температуре 5–10 °C) и далее водным раствором аммиака приводит к об-

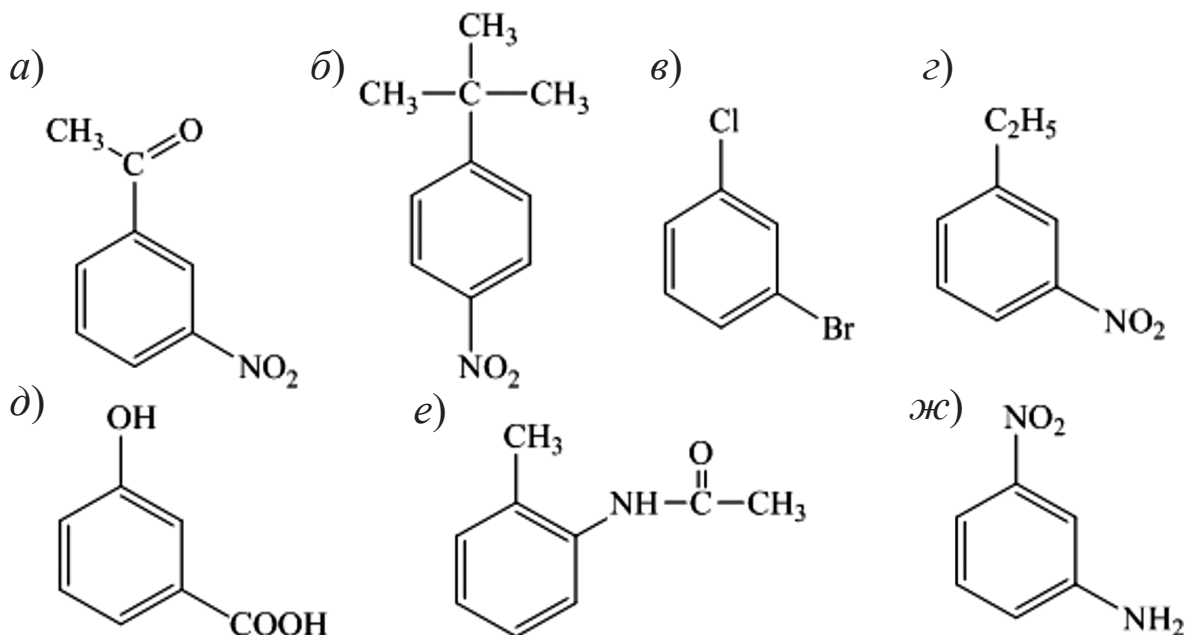
разованию 3-нитро-N,N-диметиланилина с выходом около 60 %. Объясните представленные данные и напишите схемы протекающих реакций.

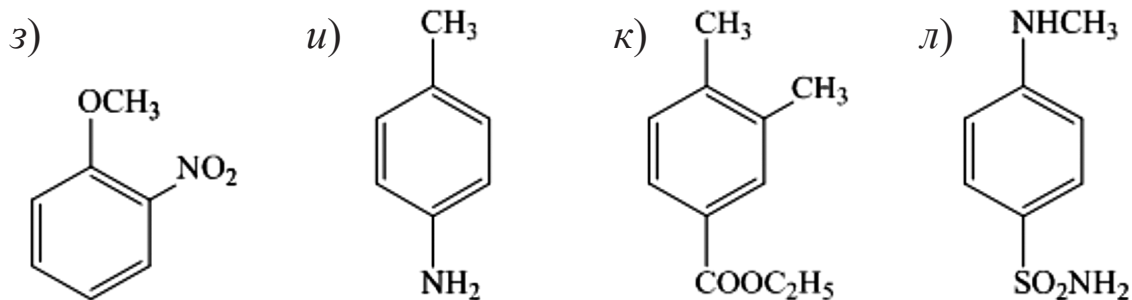
7.7. Объясните, почему соединение с $R = H$ реагирует в 35 раз быстрее, чем соединение с $R = CH_3$.



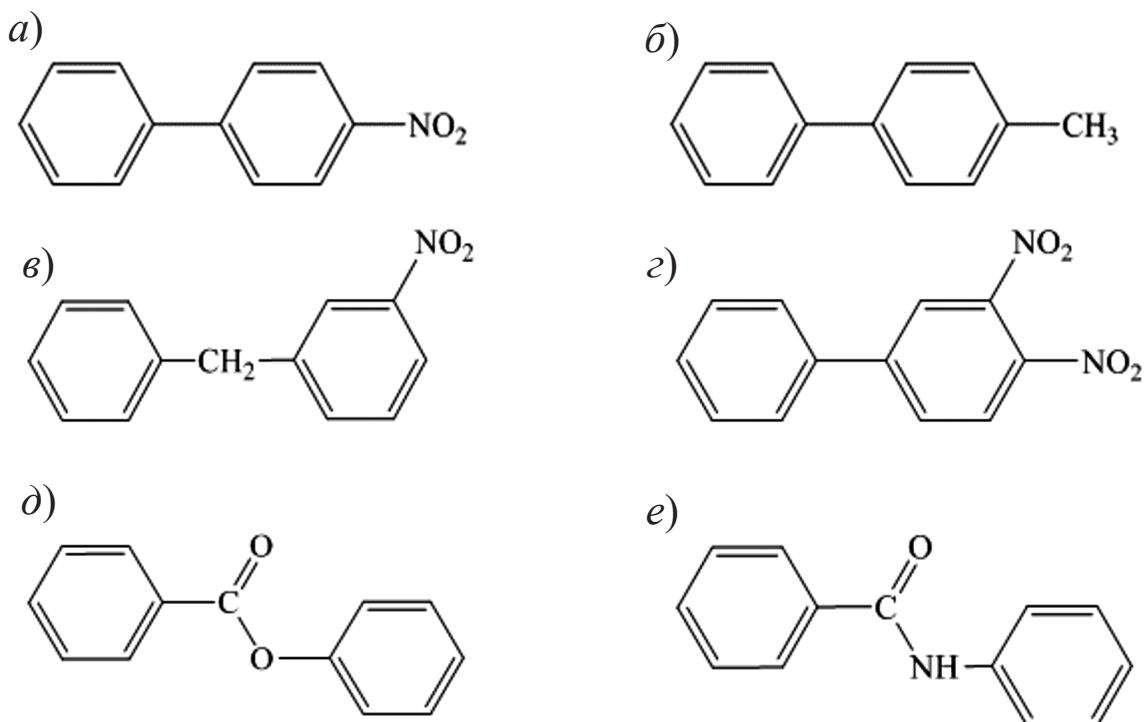
7.8. *n*-Нитротолуол является промежуточным продуктом в синтезе анестезина и новокаина. Какое из соединений – толуол или нитробензол – следует использовать в качестве исходного соединения для одностадийного синтеза *n*-нитротолуола? Объясните ориентирующее влияние заместителей в молекулах толуола и нитробензола с учетом устойчивости промежуточных σ -комплексов.

7.9. Среди предложенных далее соединений укажите примеры согласованного и несогласованного влияния групп, контролирующих вступление третьего заместителя в бензольное кольцо в условиях реакций электрофильного замещения:



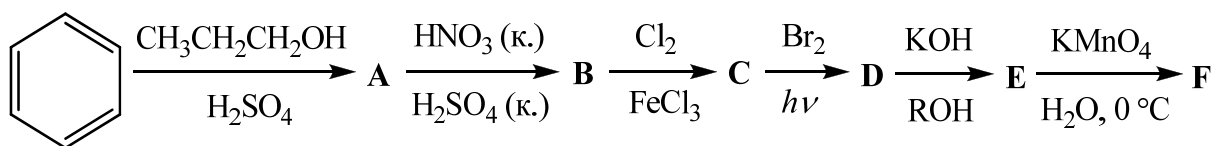


7.10. Для каждого из следующих соединений укажите, какое из колец будет затрагиваться при нитровании и приведите структурные формулы основных продуктов реакции:

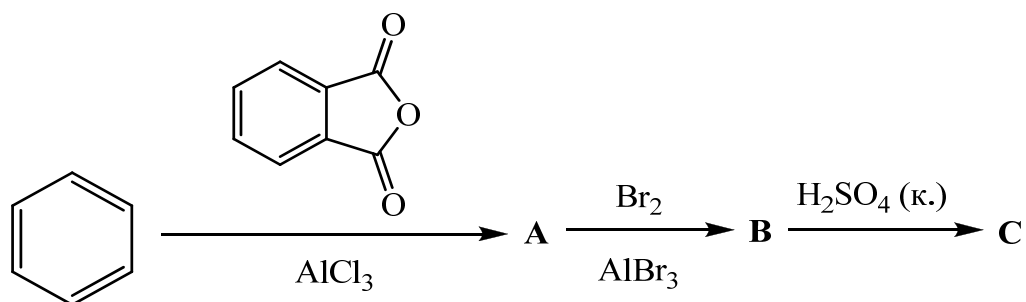


7.11. Какие продукты образуются при сульфировании 2,6-диметилнафталина концентрированной серной кислотой при температурах 40 и 140 °С? На указанном примере объясните понятия кинетически контролируемой и термодинамически контролируемой реакций.

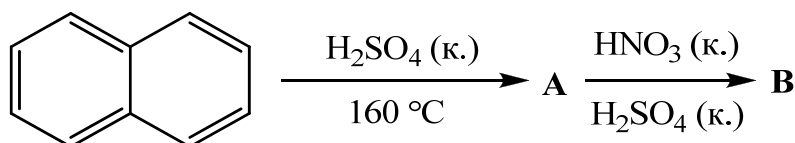
7.12. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



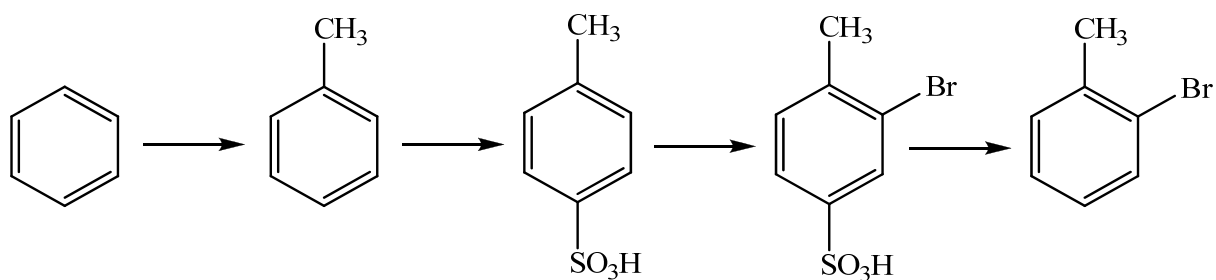
7.13. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



7.14. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



7.15. Предложите условия и реагенты для осуществления следующих превращений:



7.16. Поясните, каким образом из бензола можно синтезировать следующие вещества:

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| а) 3-нитробромбензол | б) <i>m</i> -хлорацетофенон |
| в) <i>n</i> -хлорацетофенон | г) 2-бром-4-этилтолуол |
| д) 2-бром-2-фенилпропан | е) 4-трет-бутил-2-нитротолуол |

7.17. Укажите, каким образом из бензола можно синтезировать следующие вещества:

- n*-изопропилбензолсульфокислота
- 2-бром-4-нитробензойная кислота
- 3-бром-5-нитробензойная кислота
- n*-пропилбензол (не используя алкилирование по Фриделю – Крафту)

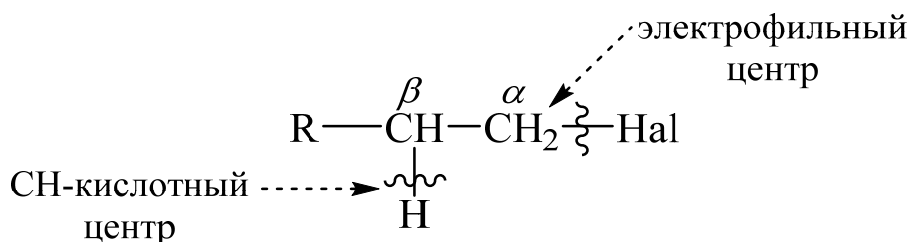
7.18. Укажите, каким образом из толуола можно синтезировать следующие вещества:

- | | |
|---|---|
| <i>а)</i> <i>m</i> -хлорбензойная кислота | <i>б)</i> <i>n</i> -бромбензойная кислота |
| <i>в)</i> <i>n</i> -толуиловый альдегид | <i>г)</i> <i>n</i> -изопропилтолуол |
| <i>д)</i> 4- <i>n</i> -бутилтолуол | <i>е)</i> трихлорметил(хлор)бензол |

Т е м а 8

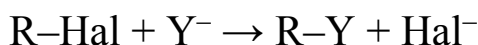
ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Химические свойства. Для галогенпроизводных характерны реакции *нуклеофильного замещения*, протекающие у атома углерода, связанного с галогеном, и реакции *элиминирования*, протекающие с участием СН-кислотного центра при β -углеродном атоме.



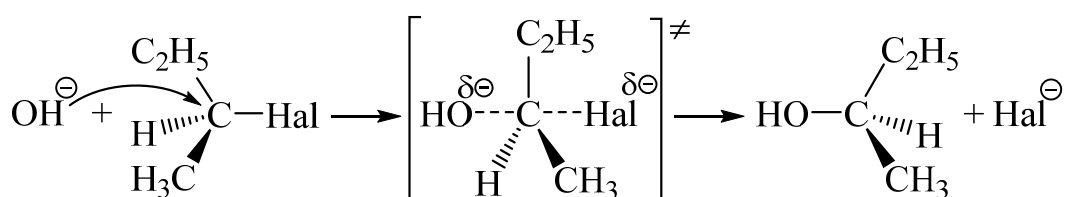
Реакционная способность различных галогенпроизводных в первую очередь обусловлена природой связи C–Hal. Наиболее прочной является связь C–F, наименее прочной – C–I.

1. *Реакции нуклеофильного замещения.* В общем виде данное взаимодействие можно представить следующим образом:



Если в качестве нуклеофилов выступают молекулы растворителя, то такие реакции называются *реакциями сольволиза* (процессы гидролиза, алкоголиза, аммонолиза и др.). Возможны два механизма реакций нуклеофильного замещения у sp^3 -гибридного атома углерода – *мономолекулярный* (S_N1) и *бимолекулярный* (S_N2).

Бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2) является одностадийным синхронным процессом, в котором нуклеофил атакует молекулу субстрата со стороны, противоположной уходящей группе (*нуклеофугу*). Образование связи с нуклеофилом происходит одновременно с разрывом связи между атомом углерода и уходящим галогенид-анионом (рис. 8.1). Стереохимическим результатом данного процесса является обращение конфигурации (*вальденовское обращение*):



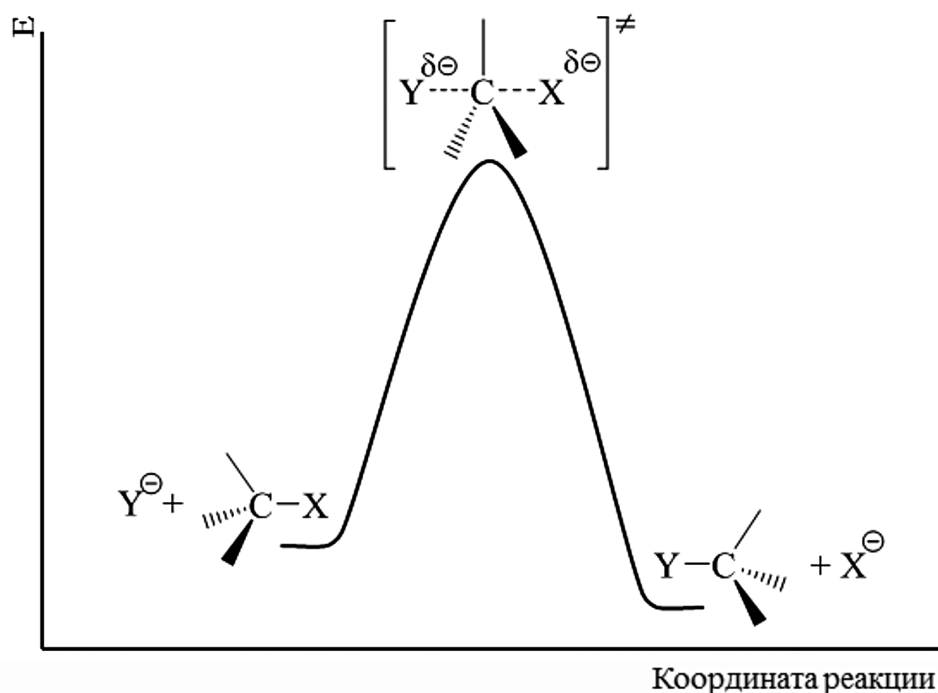
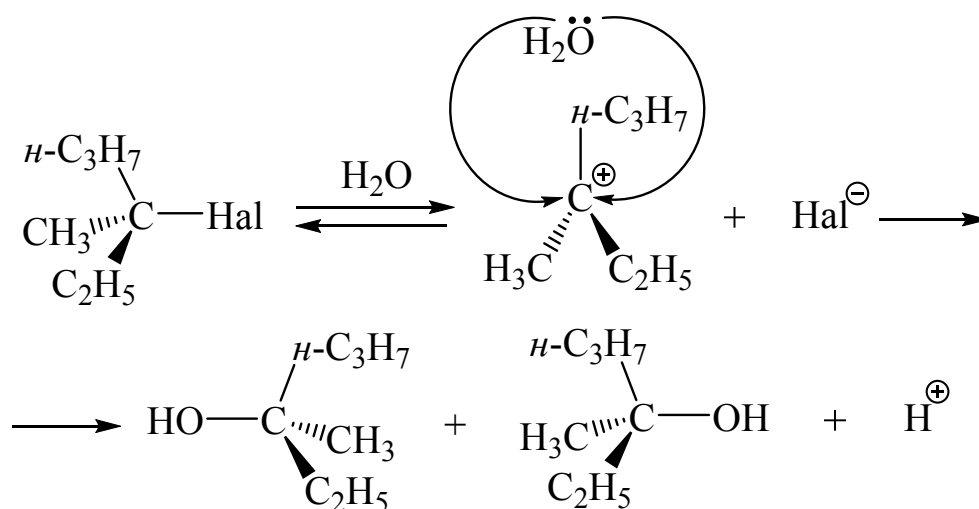


Рис. 8.1. Энергетическая диаграмма реакции S_N2

В случае реализации *мономолекулярного нуклеофильного замещения* (S_N1) галогенпроизводное под действием растворителя претерпевает медленный гетеролитический разрыв связи C–Hal с образованием карбокатиона, который затем подвергается быстрой атаке нуклеофила с образованием продукта замещения (рис. 8.2). Поскольку нуклеофильная атака равновероятна с обеих сторон плоскости карбокатиона, в случае оптически активного субстрата происходит *рацемизация*:



Склонность к протеканию замещения по S_N1 -механизму определяется устойчивостью образующегося карбокатиона (чем стабильнее карбокатион, тем легче протекает данный процесс). Поэтому наиболее часто S_N1 -механизм реализуется при образовании третичных и аллильных карбокатионов.

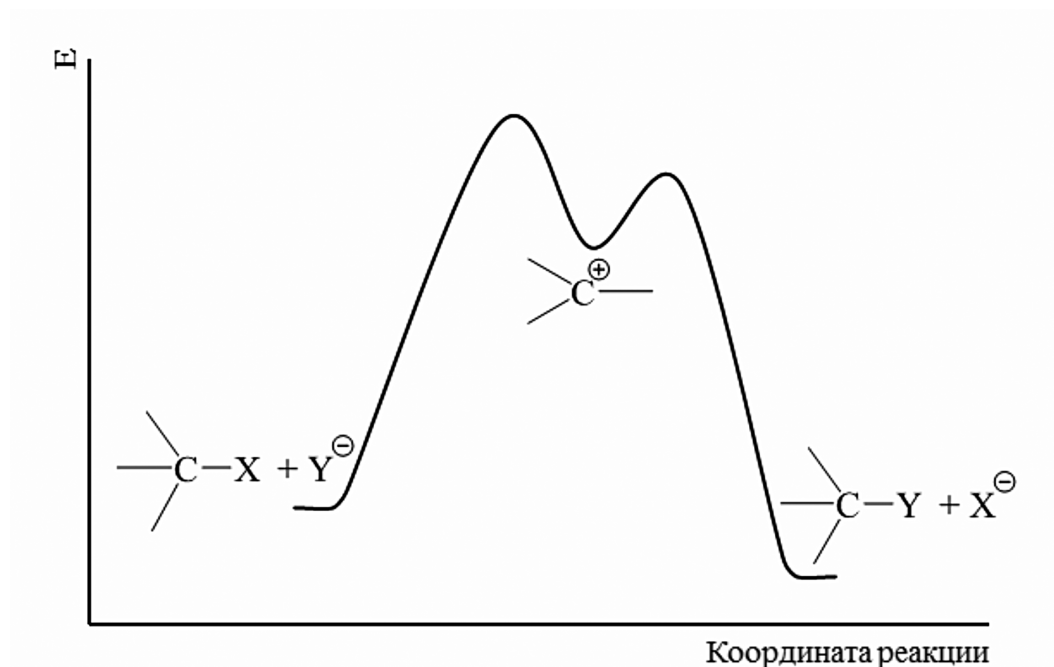
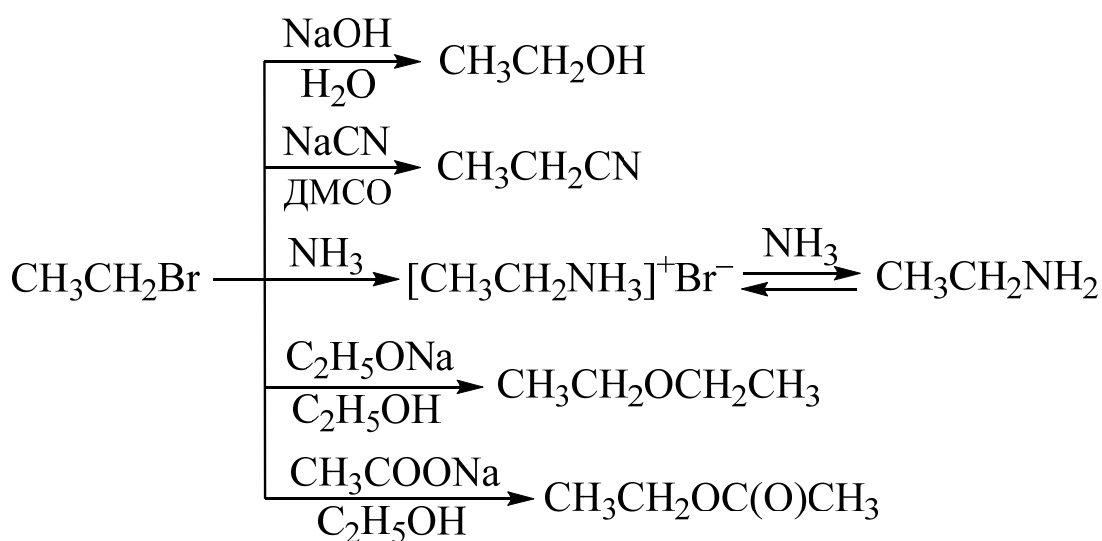


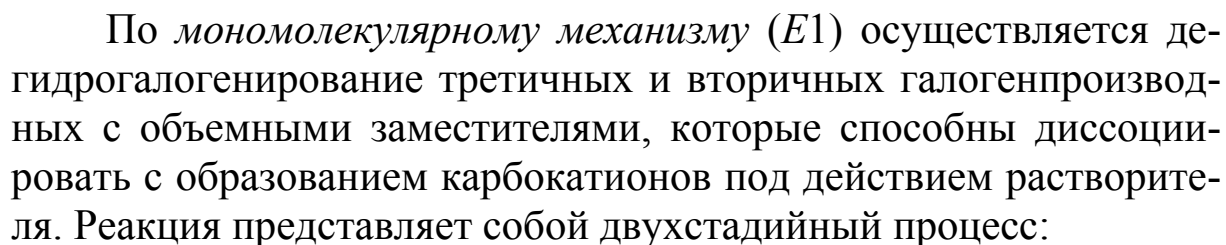
Рис. 8.2. Энергетическая диаграмма реакции S_N1

Некоторые реакции нуклеофильного замещения представлены на примере бромэтана:



2. Реакции отщепления (элиминирования). Как и в случае реакций нуклеофильного замещения, возможны два механизма

Бимолекулярное элиминирование (E2) представляет собой одностадийный синхронный процесс:



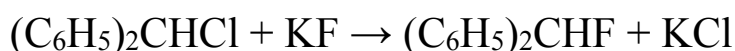
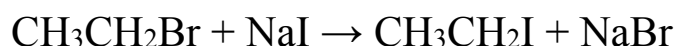
Способы получения

Для получения хлор- и бромпроизводных углеводородов используют *радикальное галогенирование алканов*, реакции *галогенирования* и *гидрогалогенирования алкенов*, а также *нуклеофильное замещение гидроксильной группы в спиртах* на галоген. Эти реакции рассмотрены в других разделах, поэтому здесь приведены некоторые способы получения фтор- и йодпроизводных.

1. Важнейшим способом получения фторированных алканов является *попеременное пропускание фтора и алкана над фторидом кобальта (II)* при 300–350 °C:



2. Реакция Финкельштейна широко применяется для замены брома или хлора на йод или фтор. Эта реакция протекает по механизму S_N2 :



Задачи и упражнения

8.1. Изобразите все возможные структурные изомеры состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ и расположите их в порядке увеличения реакционной способности в реакциях S_N2 .

8.2. Объясните факт упрочения связей C-NaI в винил- и арилгалогенидах. Обозначьте электронные эффекты в формулах 2-хлорпропена и хлорбензола. Напишите резонансные структуры для этих соединений.

8.3. Аллилхлорид легко гидролизуется в водном растворе при незначительном нагревании. Гидролиз 1-хлорпропана протекает медленно и при повышенной температуре. Реакция ускоряется при добавлении в водный раствор 1-хлорпропана щелочи. Винилхлорид в перечисленных условиях не гидролизуется.

Напишите схемы протекающих реакций и объясните причины различного отношения к гидролизу указанных соединений.

8.4. Расположите приведенные далее растворители в порядке увеличения их способности сольватировать карбокатионы: гексан, диметилсульфоксид, ацетон, диэтиловый эфир.

8.5. Почему хлорацетон ($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl}$) реагирует по типу S_N2 быстрее, чем пропилхлорид, но со спиртовым раствором AgNO_3 (реакция S_N1) значительно медленнее?

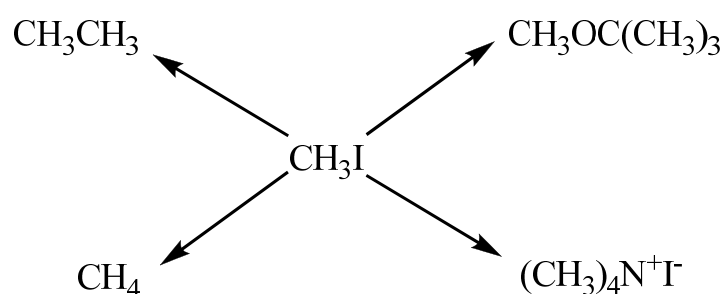
8.6. Укажите, каковы будут основные продукты реакции при взаимодействии 2-бром-3-метилпентана со следующими реагентами:

- | | |
|---|------------------------------------|
| а) водный раствор NaOH | б) спиртовой раствор NaOH |
| в) NaNH_2 в жидком NH_3 | г) H_2O |

8.7. Напишите уравнения реакций:

- этилбромид + триэтиламин $\rightarrow$
- аллилбромид + аммиак (1 экв.) $\rightarrow$
- аллилбромид + аммиак (2 экв.) $\rightarrow$
- бензилбромид + гидросульфид натрия $\rightarrow$
- n*-пропилбромид + йодид натрия в ацетоне $\rightarrow$
- n*-бутилхлорид + этилат натрия $\rightarrow$
- трет-бутилбромид + вода $\rightarrow$
- n*-хлорбензилхлорид + цианистый калий $\rightarrow$
- 1,4-дибромбутан + цианистый калий (изб.) $\rightarrow$
- 1-бром-1-метилциклогексан + метиловый спирт $\rightarrow$

8.8. Предложите реагенты и укажите условия, необходимые для осуществления следующих одностадийных превращений:



8.9. Напишите структурные формулы главных продуктов следующих реакций и укажите их стереохимическую конфигурацию:



8.10. Запишите механизмы реакций 3-метил-3-хлорбутена-1 со следующими реагентами:

а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ в эфире

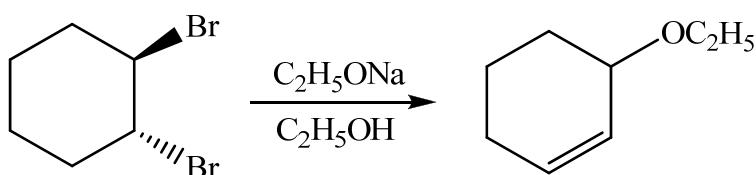
б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ в спирте при нагревании

8.11. Галогеналкан состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ в реакции со спиртовым раствором гидроксида калия образует смесь трех соединений. Какова структура исходного галогеналкана? Какой из получаемых продуктов в данных условиях будет преобладать в смеси?

8.12. Известно, что вицинальные дигалогеналканы при действии оснований отщепляют две молекулы галогеноводорода и превращаются в алкил- или диалкилацетилены. При этом первая стадия дегидрогалогенирования завершается образованием галогеналкена, в котором галоген находится у одного из винильных атомов углерода:

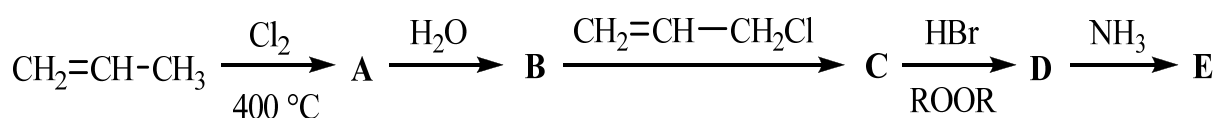


Поведение 1,2-дигалогенциклогексанов в реакциях с основаниями резко отличается от упомянутого поведения алифатических 1,2-дигалогенидов. Так, *транс*-1,2-дибромциклогексан в реакции со спиртовым раствором этилата натрия дает с хорошим препаративным выходом 3-этоксикиклогексен:

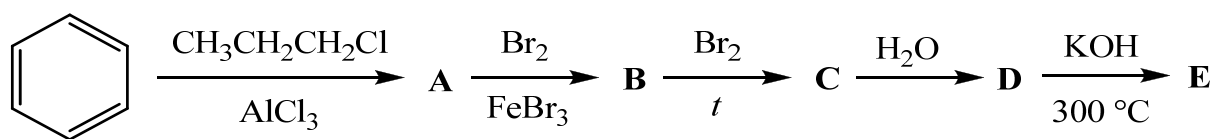


8.13. Для очистки 2,4-динитро-1-хлорбензола (2,4-ДНХБ), полученного из хлорбензола, удаляют избыток нитрующей смеси (азотной и серной кислот). Какой реактив – водный раствор гидроксида натрия или гидрокарбоната натрия – можно использовать для этой цели и почему? 2,4-ДНХБ применяют в качестве «метки» для анализа алифатических аминов. Какой продукт образуется при взаимодействии 2,4-ДНХБ с диэтиламином? Напишите схему реакции.

8.15. Расшифруйте следующую цепочку превращений:


$$\begin{array}{ccccccccccc} \text{CH}_3-\text{CH}_3 & \xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2} & & \xrightarrow[\text{ROH}]{\text{KOH}} & \mathbf{B} & \xrightarrow{\text{Br}_2} & \mathbf{C} & \xrightarrow[\text{ROH}]{2\text{KOH}} & \mathbf{D} & \xrightarrow[\text{NH}_3(\text{ж.})]{\text{NaNH}_2} & \\ & & \mathbf{E} & \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} & \mathbf{F} & \xrightarrow[\text{Hg}^{2+}, \text{H}^+]{\text{H}_2\text{O}} & \mathbf{G} & \xrightarrow{\text{Br}_2} & \mathbf{H} & \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} & \mathbf{I} \end{array}$$

8.17. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



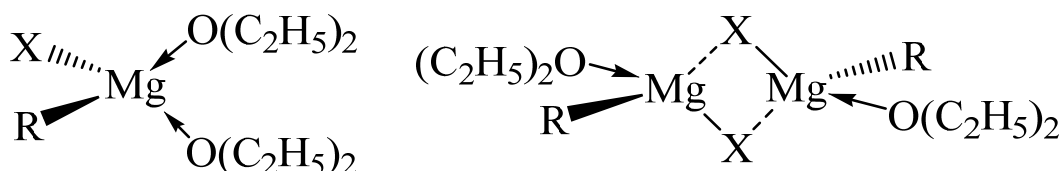
8.18. Покажите, как можно осуществить следующие превращения:

- а) метан $\rightarrow$ метилиодид
- б) этан $\rightarrow$ диэтиловый эфир
- в) бензол $\rightarrow$ пикриновая кислота
- г) изобутан $\rightarrow$ 2,5-диметилгексен-2

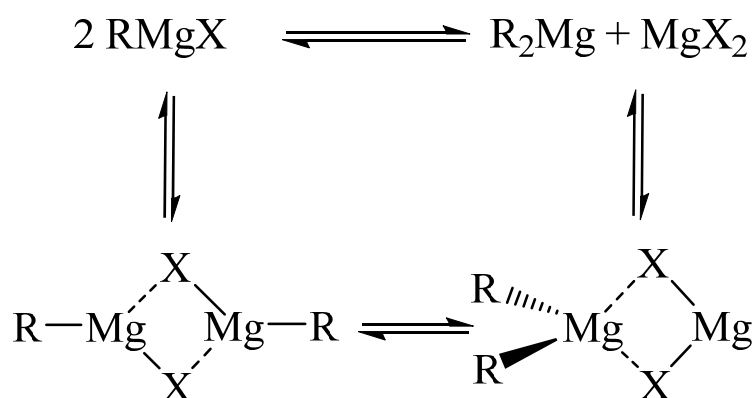
Т е м а 9

МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Строение. Реактивы Гриньяра в растворах диэтилового эфира или тетрагидрофурана координируют молекулы растворителя, образуя комплексы различного строения:

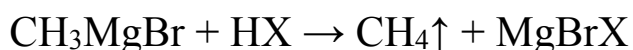


Между данными комплексами в растворе существует *равновесие Шленка*, которое схематично можно представить следующим образом (координированные молекулы растворителя не указаны):

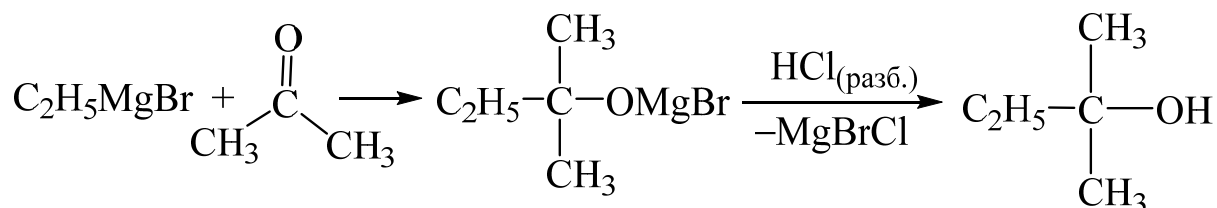
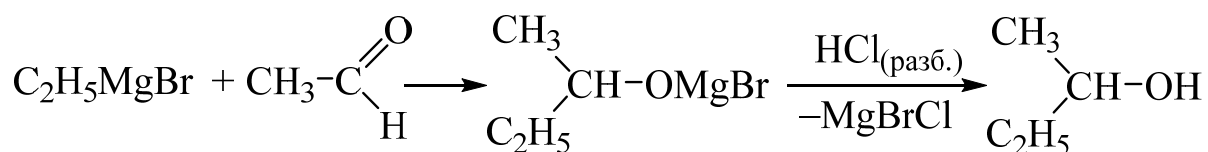
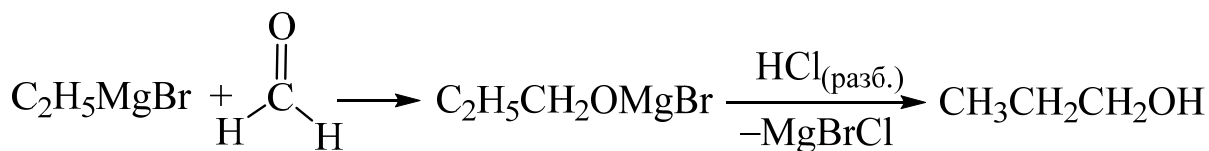


Химические свойства

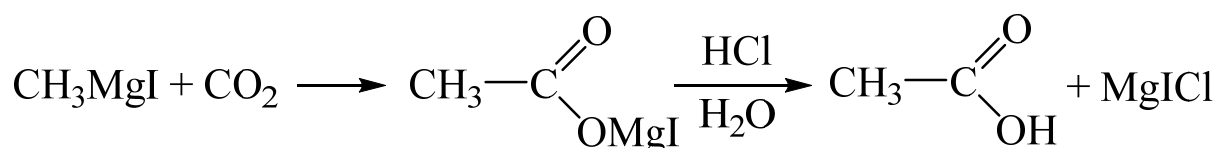
1. Магнийорганические соединения являются чрезвычайно сильными основаниями и легко вступают в *реакцию нейтрализации* с соединениями, имеющими в своем составе подвижные атомы водорода (протонные кислоты, вода, аммиак, спирты, амины и др.):



2. Важнейшей в синтетическом плане реакцией магнийорганических соединений является *взаимодействие с карбонильными соединениями*. Использование формальдегида в этой реакции позволяет получать первичные спирты, других альдегидов – вторичные, а взаимодействие с кетонами приводит к образованию третичных спиртов:

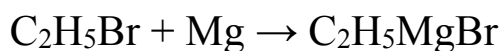


Реакция с диоксидом углерода позволяет получать карбоновые кислоты:

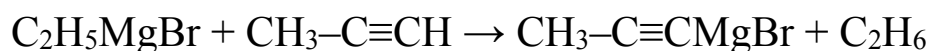


Способы получения

1. Основным способом получения магнийорганических соединений в лаборатории является *взаимодействие металлического магния с галогенпроизводными*. Данную реакцию осуществляют обычно в среде диэтилового эфира или тетрагидрофурана:



2. *Взаимодействие магнийорганических соединений с алкинами (реакция Йоцича):*



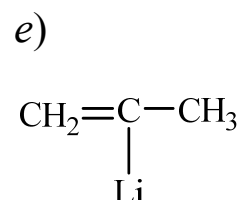
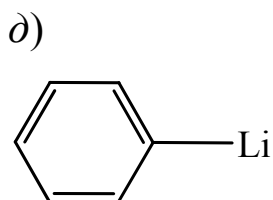
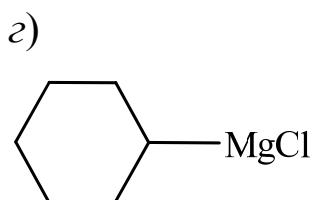
Задачи и упражнения

9.1. Назовите следующие соединения:

а) $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$

б) $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$

в) ICH_2ZnI



9.2. Какие продукты образуются при взаимодействии изопропилбромиды с магнием в тетрагидрофуране при 25 °С и при кипячении?

9.3. Какие продукты реакции получают при взаимодействии диизопропилкетона с метилмагнийбромидом, неопентилмагнийбромидом, изопропилмагнийбромидом? Чем объяснить различие в протекании этих реакций?

9.4. Укажите, какие продукты образуются при взаимодействии метилмагнийиодида со следующими реагентами:

- | | |
|-----------------------|---------------------|
| а) вода | б) этанол |
| в) аммиак | г) диметиламин |
| д) пропин | е) формальдегид |
| ж) ацетон | з) углекислый газ |
| и) 2,2-диметилоксиран | к) аллилбромид |
| л) бензальдегид | м) D ₂ O |

9.5. Укажите, какие продукты образуются при взаимодействии бутиллития со следующими реагентами:

- CH₃COOD
- 2,2-диметилпропаналь, затем H₃O⁺
- пропин, затем ацетон, затем водный NH₄Cl
- CuI, затем аллилбромид

9.6. Напишите уравнения основных и побочных реакций, протекающих с участием следующих пар реагентов:

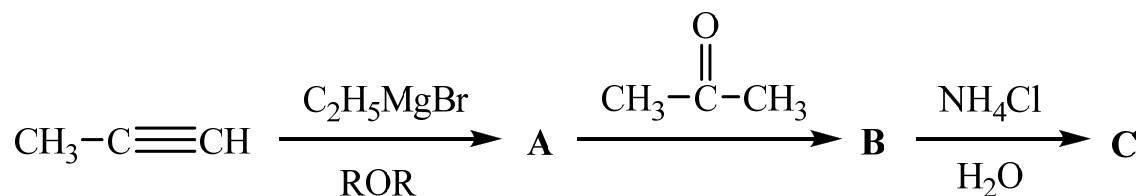
- 2-магнийиодбутан + уксусный альдегид →
- фенилмагнийбромид + бензальдегид →
- изобутилмагнийбромид + бензофенон →
- изопропилмагнийбромид + 2,2-диметилбутанон-3 →
- пропилмагнийбромид + диизобутилкетон →

- е) гептен-3-он-5 + этилмагнийбромид →
 ж) 2-фенилпентен-2-он-4 + этилмагнийбромид →
 з) ацетофенон + изопропилмагнийбромид →

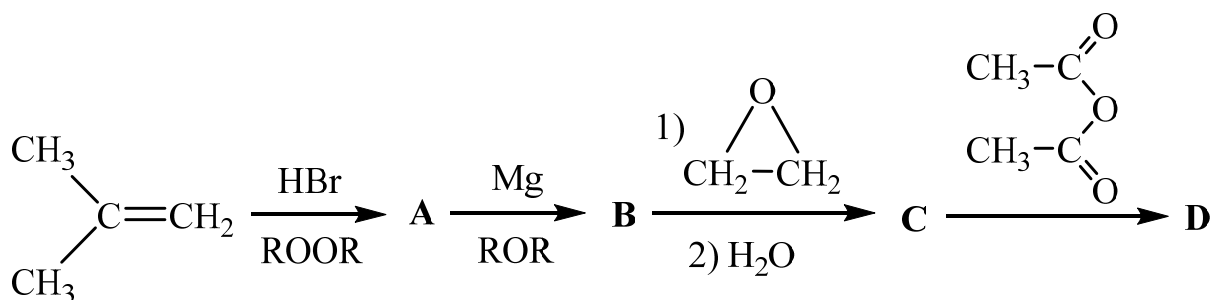
9.7. При реакции реактива Гриньяра с диэтилкетонном образовался третичный спирт, дегидратация и последующее каталитическое гидрирование которого привели к 3-этилпентану. Каково строение исходного магнийорганического соединения?

9.8. Кетон состава $C_8H_{16}O$ реагирует с этилмагнийбромидом с образованием спирта, дегидратация которого дает алкен. Озонолиз последнего приводит к пентанону-3. Определите строение исходного кетона.

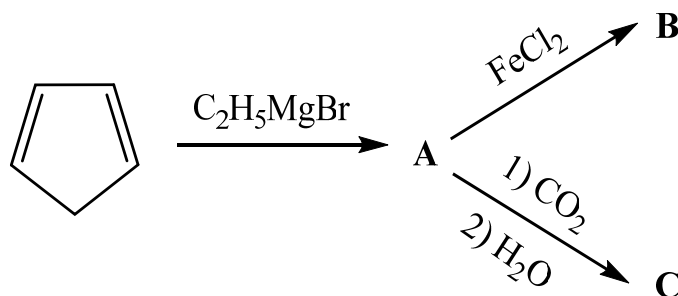
9.9. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



9.10. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



9.11. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



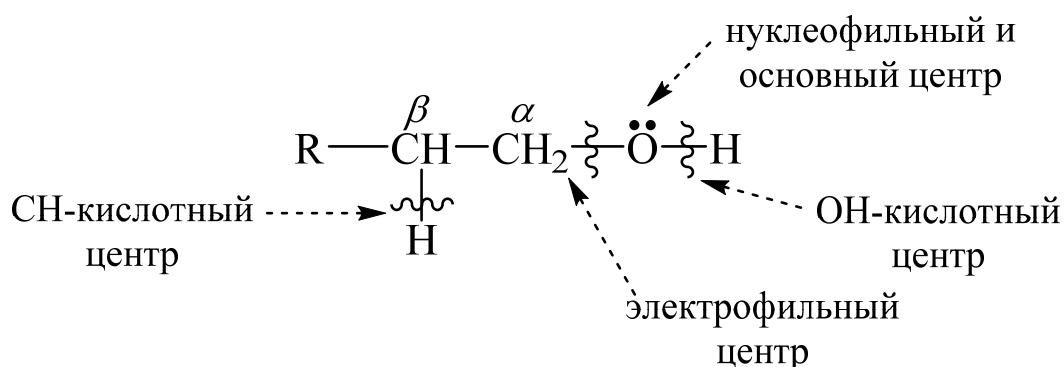
9.12. Покажите, как с помощью металлоорганических реагентов можно осуществить следующие превращения:

- а)* пропан $\rightarrow$ трет-бутиловый спирт
- б)* уксусная кислота $\rightarrow$ трет-бутиловый спирт
- в)* уксусный альдегид $\rightarrow$ 3-метилбутанол-2
- г)* ацетилен $\rightarrow$ бутин-2-овая кислота
- д)* нафталин $\rightarrow$ 1-нафтилуксусная кислота
- е)* бутен-1 $\rightarrow$ 3,4-диметилгексанол-3
- ж)* толуол $\rightarrow$ фенилуксусная кислота
- з)* циклогексен $\rightarrow$ 1,6-дициклогексилгександиол-1,6

Т е м а 10

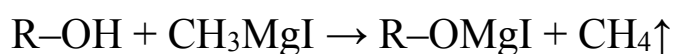
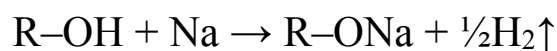
СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

Химические свойства. Спирты вступают в разнообразные химические превращения. Гидроксильная группа спиртов способна проявлять кислотные свойства в реакциях с сильными основаниями, α -атом углерода является электрофильным реакционным центром из-за отрицательного индуктивного эффекта гидроксильной группы и может подвергаться нуклеофильной атаке. В то же время атом кислорода в спиртах может выступать в качестве нуклеофила. Таким образом, в реакциях нуклеофильного замещения спирты могут выступать в качестве как электрофильных субстратов, так и нуклеофильных реагентов.



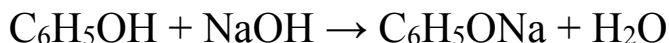
Реакционными центрами в молекулах фенолов являются гидроксильная группа и ароматическое кольцо, взаимно влияющие друг на друга (фенольная гидроксильная группа проявляет положительный мезомерный эффект по отношению к ароматической системе и повышает реакционную способность по отношению к электрофильным реагентам).

1. *Кислотные свойства.* Из-за наличия подвижного атома водорода спирты проявляют кислотные свойства в реакциях с щелочными металлами и сильными основаниями:

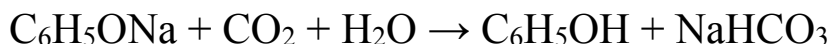


Электроноакцепторные заместители в молекулах спиртов повышают их кислотность, а электронодонорные снижают ее.

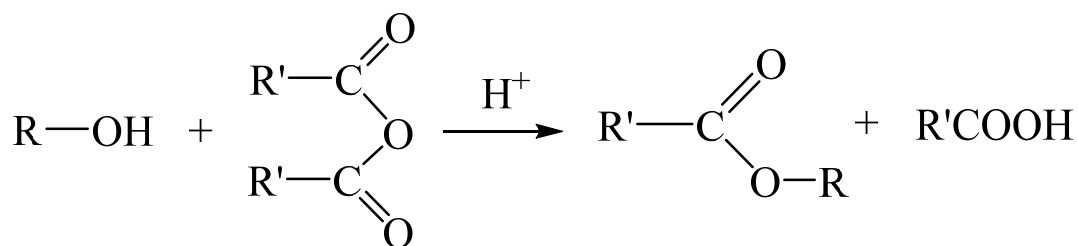
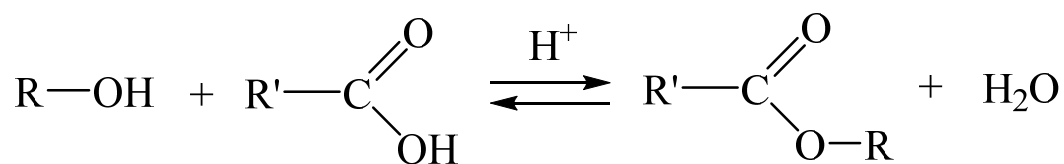
Фенолы являются более сильными кислотами и, в отличие от спиртов, способны реагировать с водными растворами щелочей:



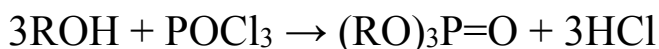
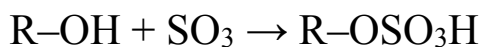
Образующиеся феноляты гидролизуются даже в присутствии таких слабых кислот, как угольная:



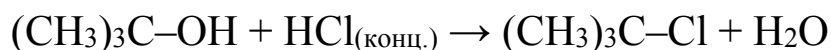
2. *Образование сложных эфиров.* При взаимодействии спиртов с карбоновыми кислотами, их ангидридами или галогенангидридами в присутствии кислотных катализаторов образуются сложные эфиры (взаимодействие с карбоновыми кислотами называется реакцией *этерификации*):



При взаимодействии спиртов с кислородсодержащими неорганическими кислотами, их ангидридами или хлорангидридами также образуются сложные эфиры соответствующих кислот:

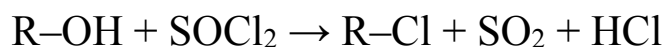


3. Одной из важнейших реакций спиртов является *галогенирование* – нуклеофильное замещение гидроксильной группы на галоген:

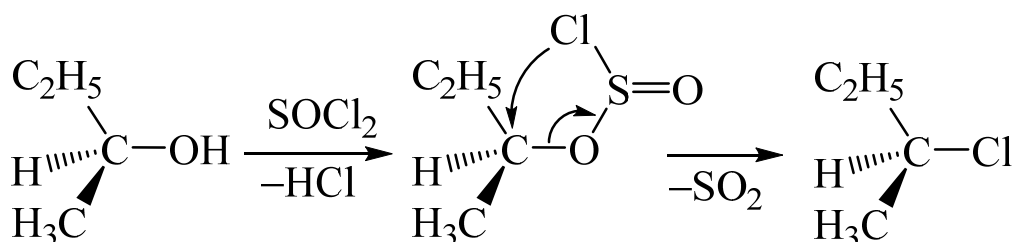


Различие в реакционной способности третичных, вторичных и первичных спиртов в данной реакции лежит в основе *пробы Лукаса*. Реактив Лукаса, применяемый в этой реакции, представляет собой смесь концентрированной соляной кислоты с хлори-

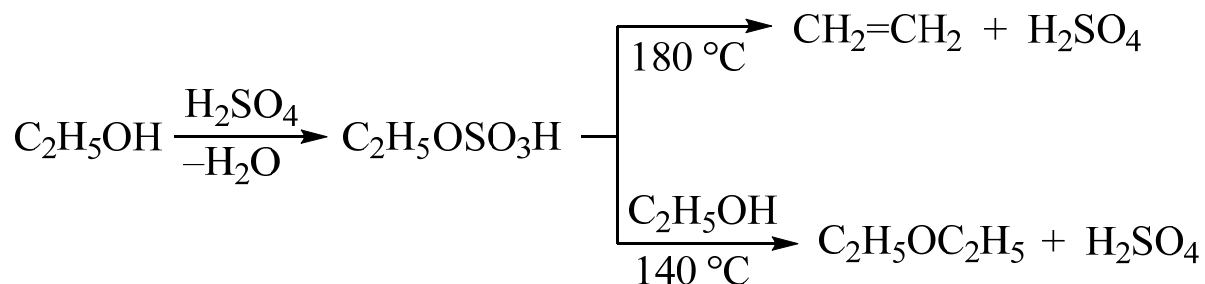
дом цинка. Более удобными реагентами являются PCl_5 , SOCl_2 и другие галогенангидриды минеральных кислот:



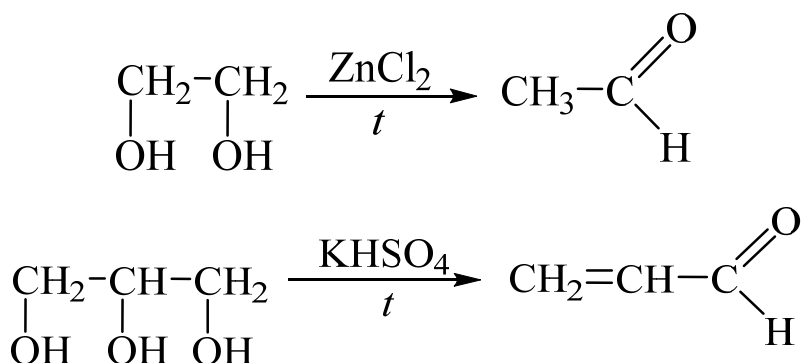
Реакция с хлористым тионилем может протекать как по механизму S_N2 (в присутствии пиридина), так и по механизму *внутримолекулярного нуклеофильного замещения* S_Ni (в среде эфира или диоксана):



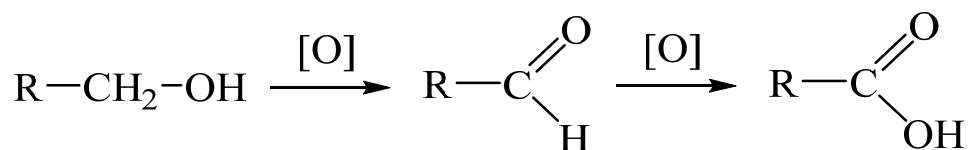
4. *Дегидратация* спиртов протекает под действием сильных минеральных кислот (чаще всего H_2SO_4) при нагревании. В зависимости от соотношения реагентов и температуры может протекать как внутримолекулярная дегидратация с преимущественным образованием алкенов, так и межмолекулярная дегидратация с преимущественным образованием простых эфиров:



Дегидратация многоатомных спиртов приводит к образованию разнообразных продуктов:

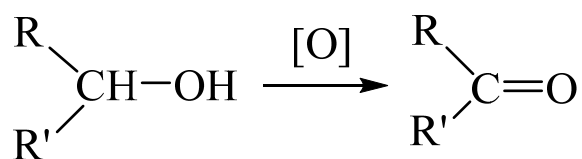


5. *Окисление.* Первичные спирты окисляются до альдегидов и далее до карбоновых кислот:

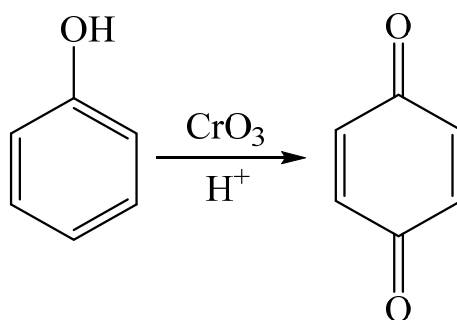


Чаще всего для окисления первичных спиртов применяют *реагент Джонса* (раствор триоксида хрома в разбавленной серной кислоте) и *реагент Саретта* (комплекс триоксида хрома с пиридином).

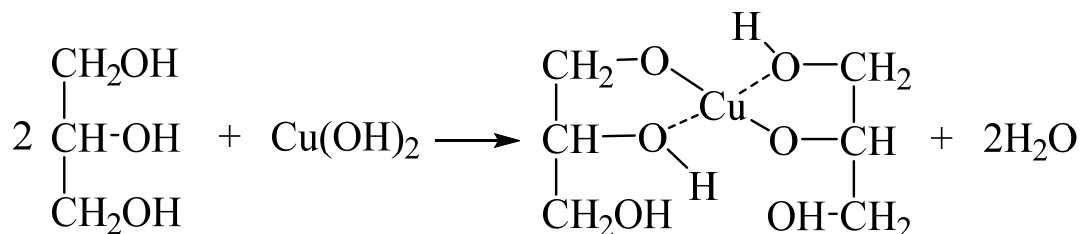
Вторичные спирты легко окисляются до кетонов:



Третичные спирты устойчивы к действию окислителей. Фенолы довольно легко окисляются до хинонов:

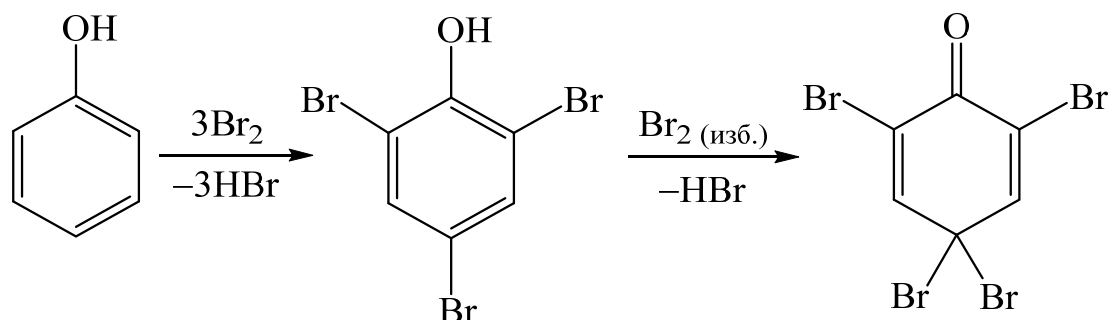


6. Многоатомные спирты обладают несколько большей кислотностью по сравнению с одноатомными и способны образовывать водорастворимые комплексы с ионами металлов. Образование комплекса меди ярко-синего цвета является *качественной реакцией на многоатомные спирты*:



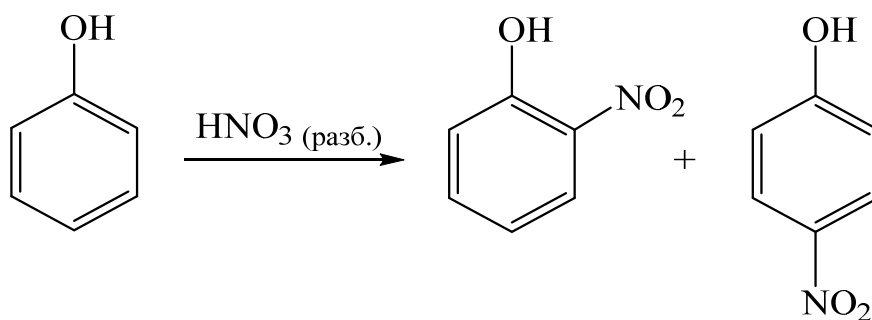
7. *Реакции электрофильного замещения в фенолах* протекают значительно легче, чем в случае бензола. Так, например, фенол легко реагирует с бромной водой, образуя 2,4,6-трибро-

фенол, который при избытке брома может превращаться в 2,4,4,6-тетрабром-2,5-циклогексадиенон:



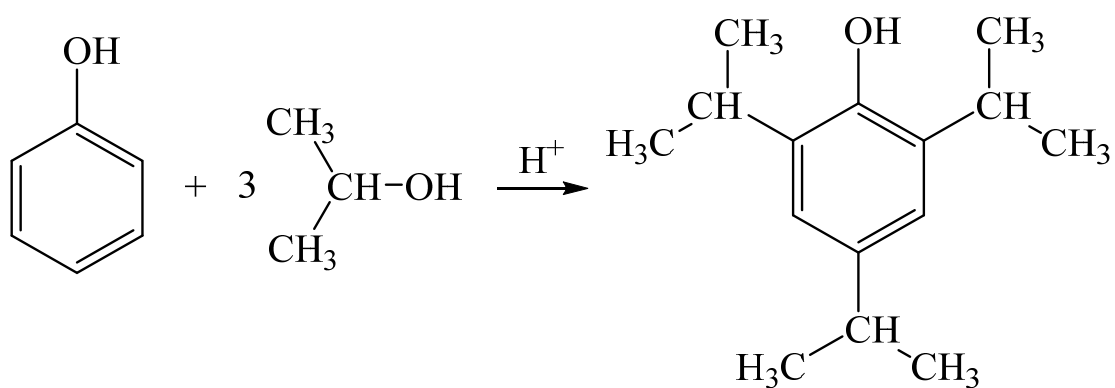
Данная реакция применяется для обнаружения фенола в воде.

Фенол легко нитруется разбавленной азотной кислотой при комнатной температуре с образованием смеси *орто*- и *пара*-нитрофенолов:



При сульфировании фенола концентрированной серной кислотой положение сульфогруппы в полученном продукте зависит от температуры: при 15 °С реакция протекает в условиях кинетического контроля с преимущественным образованием *орто*-фенолсульфо кислоты, а при 100 °С реализуется термодинамический контроль, приводящий к получению *пара*-фенолсульфо кислоты.

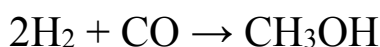
Фенолы легко алкилируются спиртами или алкенами в присутствии минеральных кислот:



Способы получения

Для получения одноатомных спиртов обычно применяют гидратацию алкенов, гидролиз галогенпроизводных, восстановление карбонильных соединений, а также взаимодействие реактивов Гриньяра с карбонильными соединениями. Эти реакции рассмотрены в других разделах, поэтому приведем только промышленные способы получения спиртов, а также методы синтеза многоатомных спиртов и фенолов.

1. Основную часть метанола в промышленности получают из синтез-газа по следующей схеме:

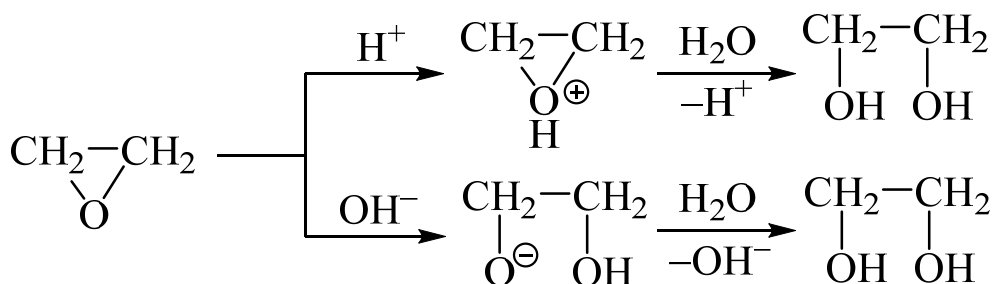


Данная реакция протекает при температуре 250–400 °С и давлении 0,5–12 МПа. В качестве катализаторов применяют металлы платиновой группы либо смешанные оксидные катализаторы.

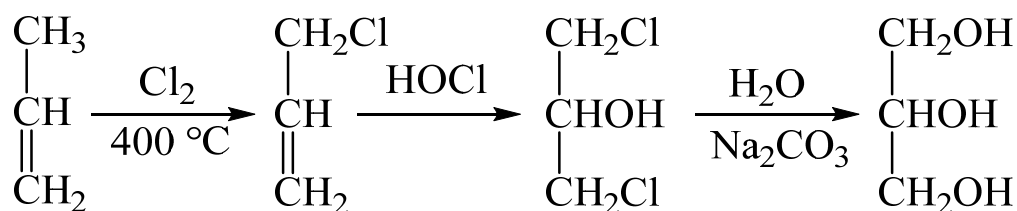
2. Этиловый спирт для медицинских и пищевых целей получают спиртовым брожением углеводсодержащего сырья. В общем виде этот процесс может быть представлен следующим образом:



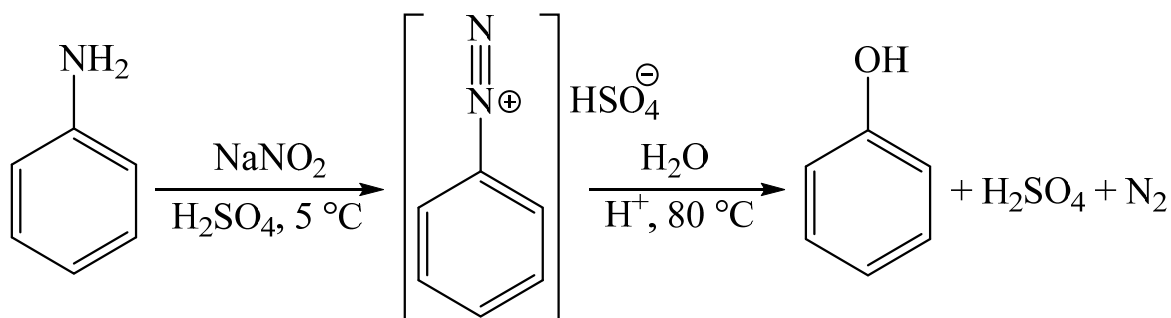
3. Основным способом синтеза *виц*-диолов является кислотный или щелочной гидролиз эпоксидов:



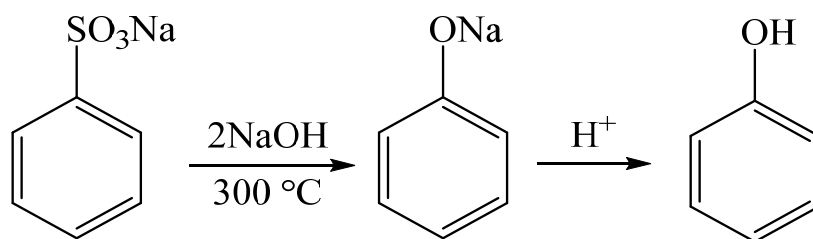
4. Одним из промышленных способов синтеза глицерина из пропилена является следующая последовательность превращений:



5. Достаточно распространенным лабораторным методом получения фенолов является *разложение солей диазония* по следующей схеме:

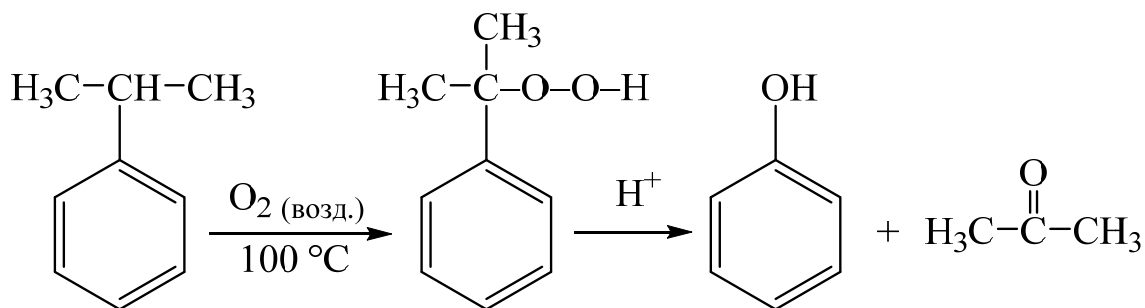


6. Ранее для получения фенолов широко применялась *реакция щелочного плавления*:



Данный процесс протекает по механизму *нуклеофильного ароматического замещения* ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$).

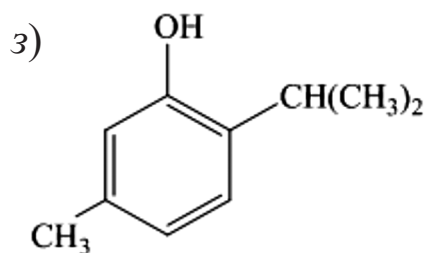
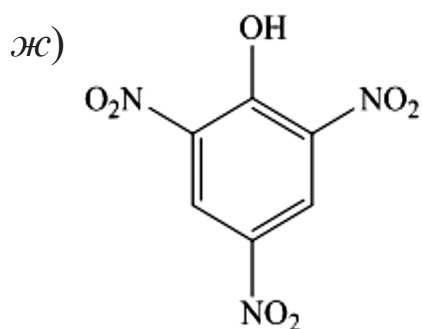
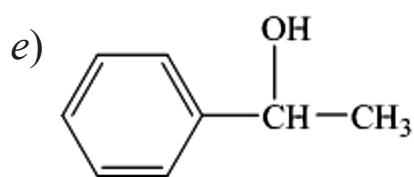
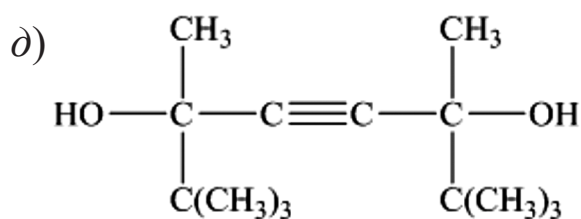
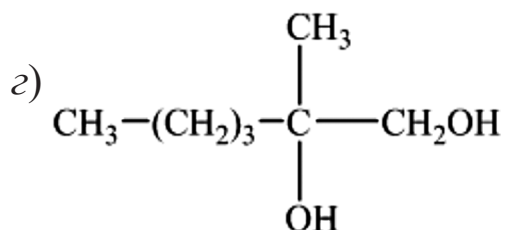
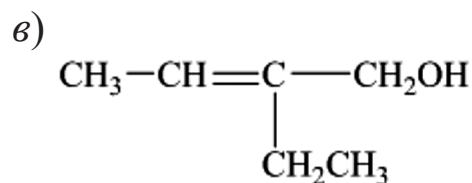
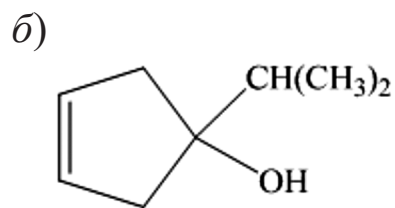
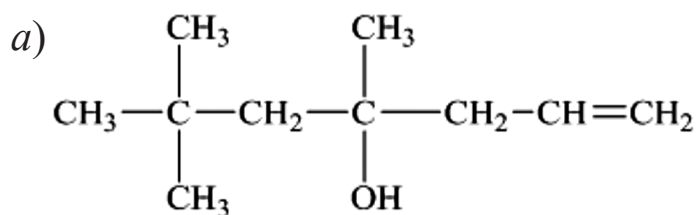
7. Основным промышленным способом синтеза фенола является *кумольный процесс*:



Задачи и упражнения

10.1. Укажите строение и название всех изомерных спиртов состава $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$.

10.2. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:



10.3. Расположите следующие соединения в порядке повышения кислотности:

а) этиловый спирт

б) трет-бутиловый спирт

в) 2,2,2-трифторэтанол

г) 2,4,6-тринитрофенол

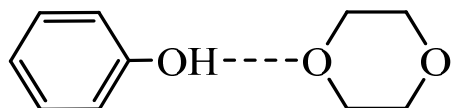
д) фенол

е) *n*-крезол

ж) *n*-хлорфенол

з) *n*-нитрофенол

10.4. Фенол с диоксаном образует водородную связь:



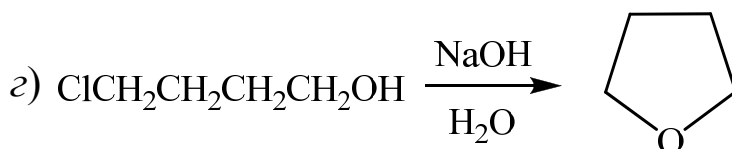
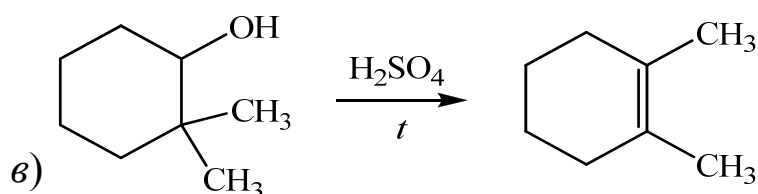
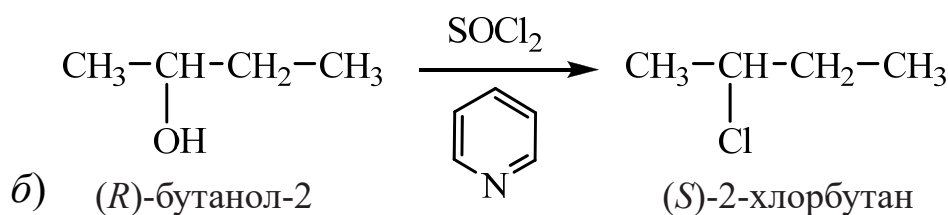
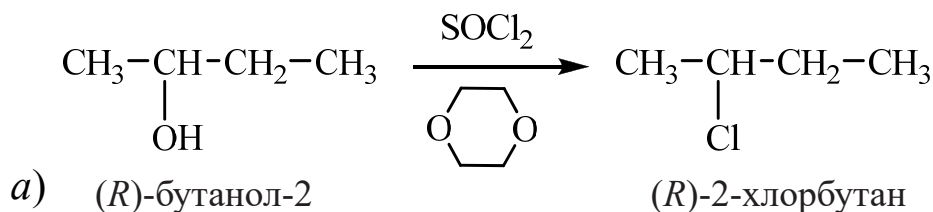
Как изменится прочность такой связи при введении в молекулу фенола следующих заместителей: *n*-CH₃, *n*-NO₂, *m*-Cl, *n*-Cl?

10.5. Укажите, какие соединения могут образоваться в результате гидролиза хлористого кротила ($\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_2\text{--Cl}$):

а) водным раствором KOH

б) водой в ацетоне

10.6. Предложите механизмы для следующих реакций:



10.7. Укажите, какие продукты преимущественно образуются при взаимодействии пропанола-1 со следующими реагентами:

а) H_2SO_4 при 140 °C

б) H_2SO_4 при 200 °C

в) $\text{CrO}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ в CH_2Cl_2

г) металлический Na

д) NaNH_2

е) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

ж) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ в $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

з) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ в $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

10.8. Напишите уравнения следующих реакций:

а) аллиловый спирт + пентабромид фосфора →

б) гексанол-1 + бромоводород →

в) этанол + кальций →

г) этиленгликоль + хлористый тионил (изб.) →

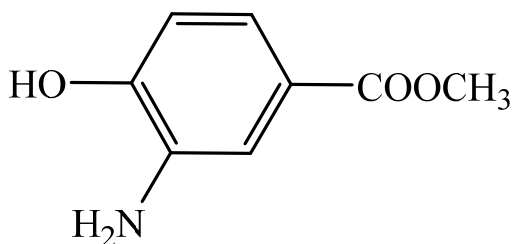
д) глицерин + борная кислота →

е) *цис*-циклогександиол-1,2 + гидроксид меди (II) →

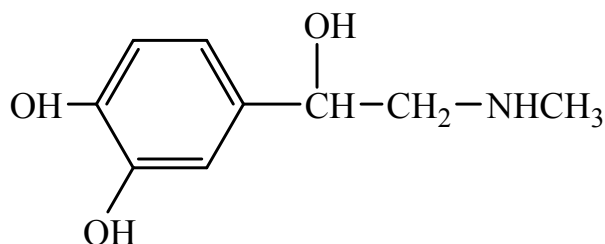
10.9. Напишите уравнения реакций окисления следующих соединений:

- а) гидрохинон
- б) 4-метилпирокатехин
- в) нафтодиол-2,6
- г) 3,4,5,6-тетрахлорпирокатехин

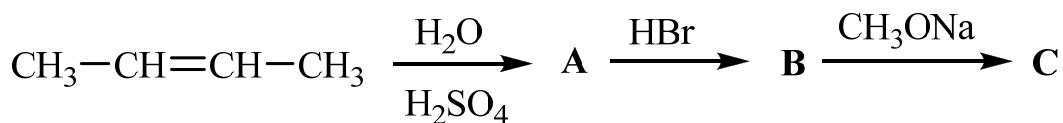
10.10. Ортокаин обладает анестезирующим действием. Предложите способ синтеза ортокаина из бензола.



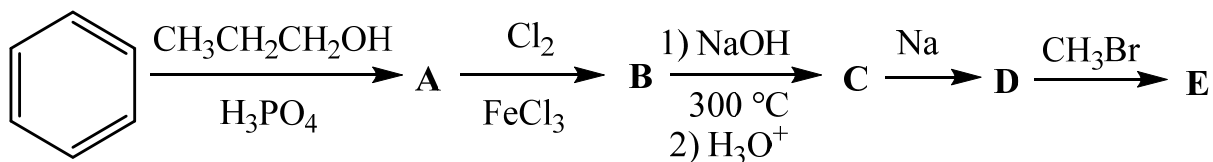
10.11. Адреналин называют «гормоном страха». Предложите способ синтеза адреналина из пирокатехина.



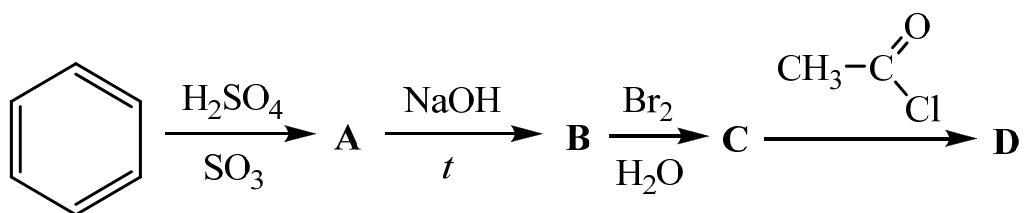
10.12. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



10.13. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



10.14. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



10.15. Укажите, каким образом из бутанола-1 можно синтезировать следующие вещества:

- | | |
|------------------|---------------------|
| а) 1-бромбутан | б) бутен-1 |
| в) бутан | г) 1-хлорбутанол-2 |
| д) бутандиол-1,2 | е) бутанол-2 |
| ж) бутаналь | з) дибутиловый эфир |

10.16. Укажите, каким образом из изопропилового спирта можно синтезировать следующие вещества:

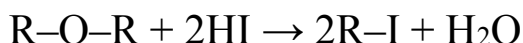
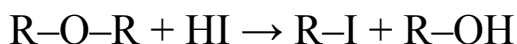
- | | |
|----------------------|---------------------|
| а) аллилбромид | б) аллиловый спирт |
| в) дипропиловый эфир | г) 1,2-дибромпропан |
| д) эпихлоргидрин | е) глицерин |

Т е м а 11

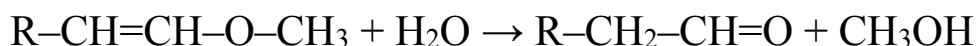
ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Химические свойства. Ациклические простые эфиры характеризуются низкой реакционной способностью.

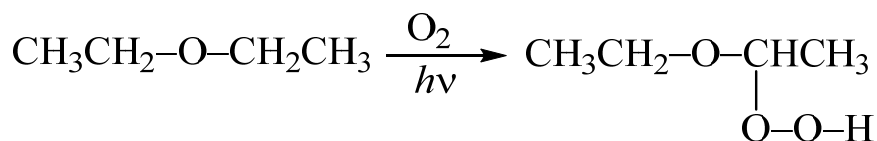
1. *Расщепление простых эфиров.* Данная реакция протекает при нагревании простых эфиров с HBr или HI:



В отличие от насыщенных простых эфиров, виниловые эфиры достаточно легко гидролизуются в кислой среде:

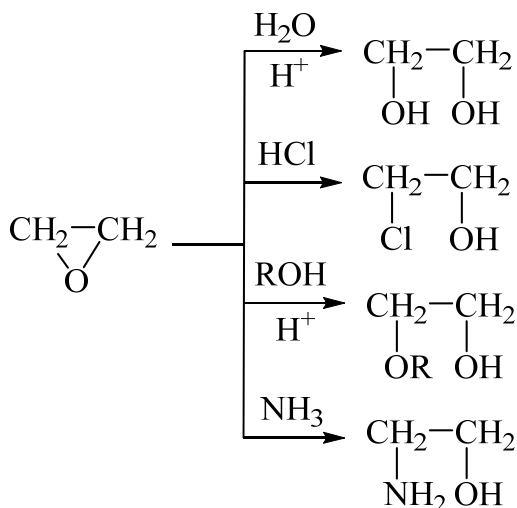


2. На свету простые эфиры подвергаются медленному *окислению* кислородом воздуха с образованием гидропероксидов:

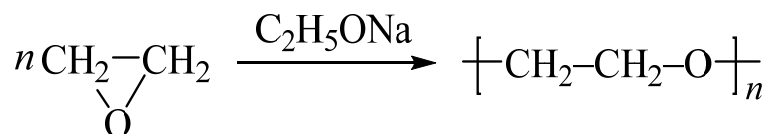


Гидропероксиды и образующиеся из них пероксиды являются взрывоопасными соединениями и представляют потенциальную опасность при работе с простыми эфирами.

3. *Реакции эпоксидов.* В отличие от циклических простых эфиров с большим размером цикла, этиленоксид легко вступает в реакции, сопровождающиеся раскрытием эпоксидного цикла:



Этиленоксид подвергается анионной полимеризации под действием сильных оснований:



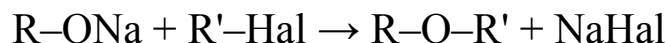
Способы получения

1. Симметричные простые эфиры можно получать *межмолекулярной дегидратацией спиртов*:

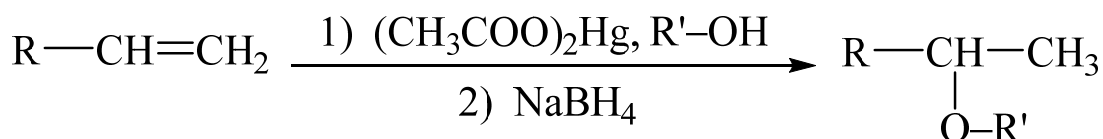


Данная реакция применяется только для получения эфиров сравнительно простого строения.

2. Для лабораторного получения простых эфиров часто применяют *синтез Вильямсона*:

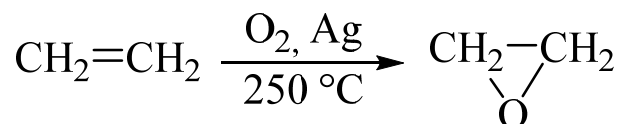


3. Одним из наиболее распространенных способов получения простых эфиров является *алкоксимеркурирование—демеркурирование алкенов*:



Этот процесс протекает в соответствии с правилом Марковникова.

4. Промышленным способом получения этиленоксида является *окисление этилена* над серебряным катализатором:



Стандартным лабораторным способом получения эпоксидов является *реакция Прилежаева*.

Задачи и упражнения

11.1. Расположите следующие соединения в порядке увеличения основности:

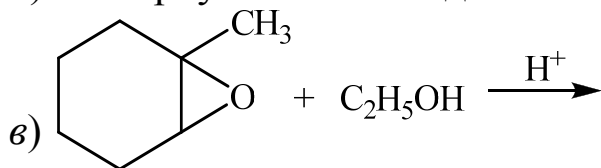
- | | |
|---------------------|------------------------|
| а) диметиловый эфир | б) метилфениловый эфир |
| в) дифениловый эфир | г) метиловый спирт |
| д) метилат натрия | е) фенол |

11.2. Напишите схемы следующих реакций (отметьте случаи, когда реакции не идут):

- а) ди-*n*-бутиловый эфир + кипящий водный NaOH →
 б) метил-*n*-пропиловый эфир + горячая HBr (изб.) →
 в) ди-*n*-пропиловый эфир + Na →
 г) диэтиловый эфир + холодная концентрированная H₂SO₄ →

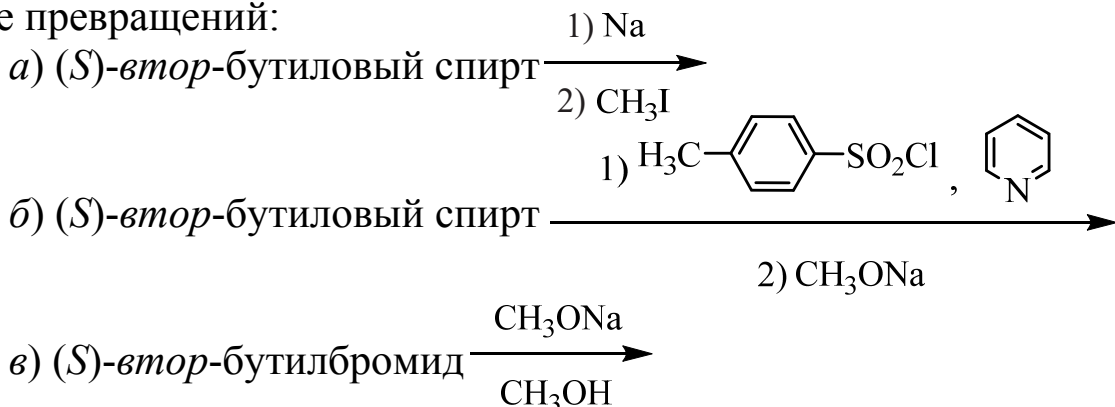
11.3. Напишите схемы следующих реакций:

- а) пропиленоксид + CH₃ONa →
 б) 4-хлорбутанол-1 + водный Na₂CO₃ →



- г) этиленоксид + 2-аминоэтанол →

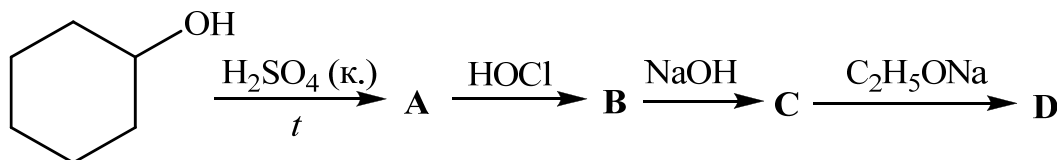
11.4. Укажите стереохимическую конфигурацию *втор*-бутилметилового эфира, получаемого при помощи приведенных далее превращений:



11.5. Определите строение вещества C₄H₈O, которое не обесцвечивает бромную воду и не реагирует с металлическим натрием, а при нагревании с избытком концентрированной HI да-

ет соединение $C_4H_8I_2$. Предложите метод синтеза исходного соединения из любых реагентов.

11.6. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



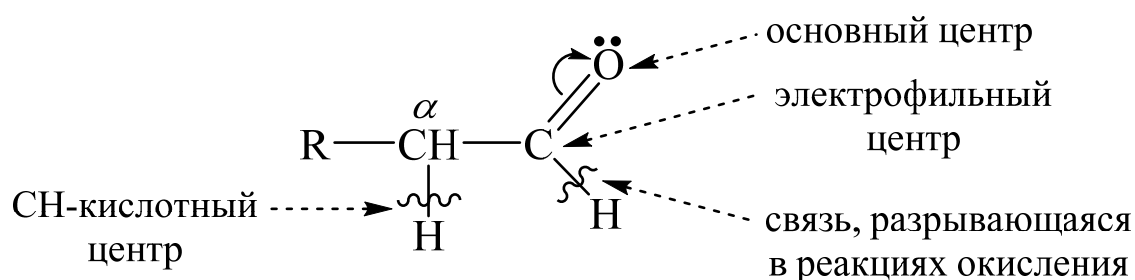
11.7. Предложите схему синтеза этилвинилового эфира из ацетилена и необходимых неорганических реагентов. Что получится при обработке его сухим бромоводородом?

11.8. Предложите схему синтеза бутил-втор-бутилового эфира из бутанола-1 и соответствующих неорганических реагентов.

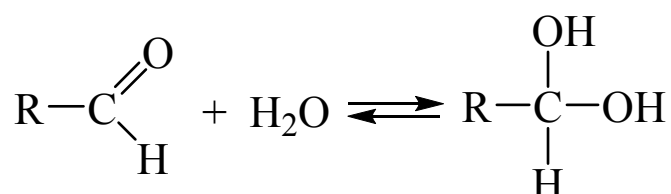
Т е м а 12

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

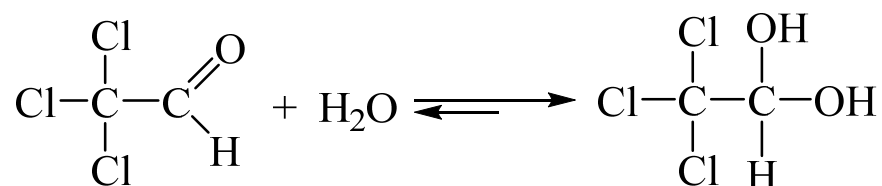
Химические свойства. Для альдегидов и кетонов характерны разнообразные химические реакции, обусловленные наличием нескольких реакционных центров (электрофильный карбонильный атом углерода, участвующий в реакциях *нуклеофильного присоединения*; основной атом кислорода карбонильной группы, с участием которого осуществляется *кислотный катализ* в реакциях присоединения; α -С-Н-кислотный центр, возникающий вследствие индуктивного эффекта карбонильной группы, а также связь С-Н в альдегидной группе, подверженная разрыву в процессе *окисления*).



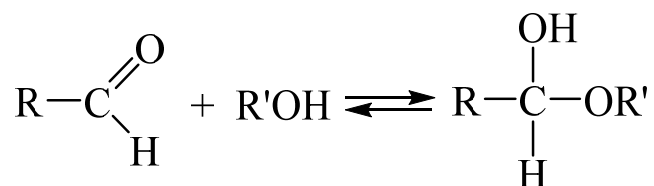
1. *Гидратация.* Карбонильные соединения способны обратимо присоединять воду:



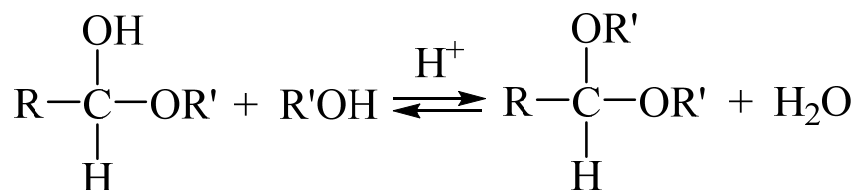
Равновесие в данной реакции зависит от строения карбонильного соединения. Формальдегид в водном растворе практически полностью гидратирован, ацетальдегид гидратирован более чем на 50 %, а в растворе ацетона гидратная форма практически отсутствует. Трихлороацетальдегид способен образовывать устойчивую кристаллическую гидратную форму – хлоральгидрат:



2. Реакция карбонильных соединений со спиртами протекает в целом аналогично реакции гидратации. На первой стадии образуются *полуацетали*:

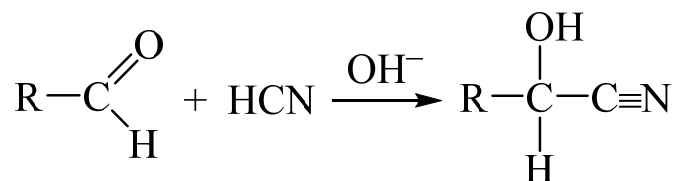


Полуацетали при взаимодействии со второй молекулой спирта в присутствии кислоты превращаются в *ацетали*:

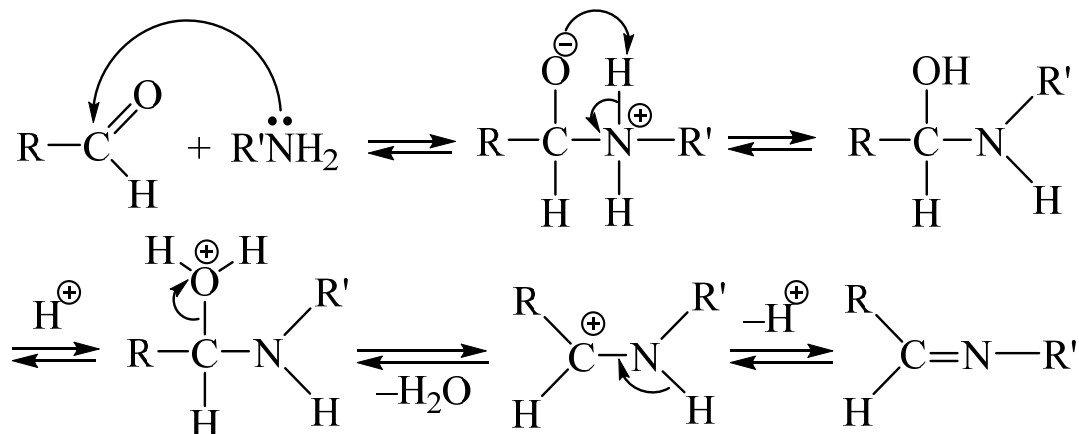


Аналогичным образом альдегиды и кетоны реагируют с тиолами с образованием *дитиоацеталей*.

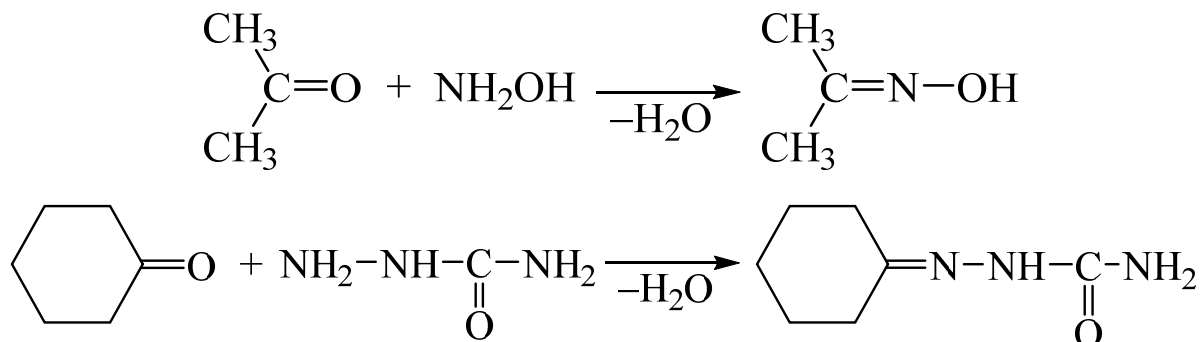
3. Реакция с синильной кислотой. Синильная кислота присоединяется к карбонильной группе альдегидов и кетонов с образованием *гидроксинитрилов* (*циангидринов*):



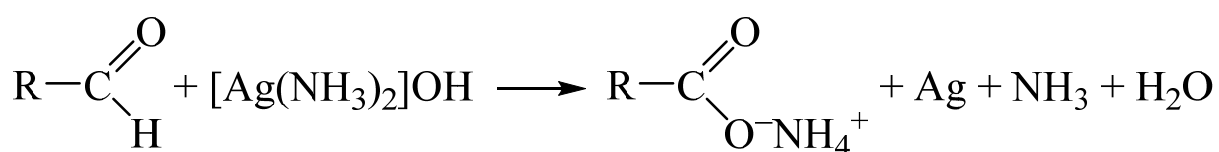
4. Реакции с азотсодержащими нуклеофилами. При взаимодействии карбонильных соединений с аминами образуются *N*-замещенные *имины* (*основания Шиффа*). Реакция протекает по механизму *присоединения-отщепления*:



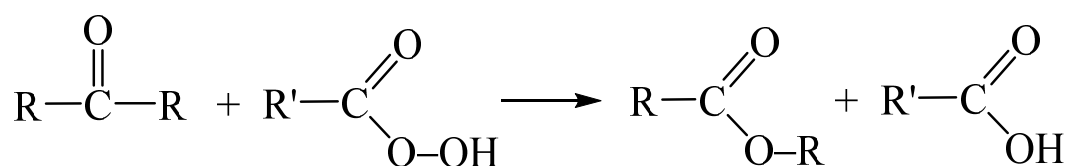
По аналогичному механизму протекает взаимодействие карбонильных соединений с гидроксиламином, семикарбазидом и гидразином (образуются соответственно *оксимы*, *семикарбазоны* и *гидразоны*):



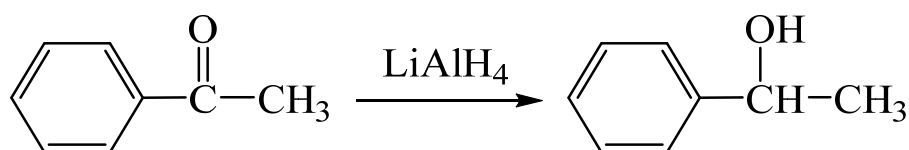
5. Альдегиды легко *окисляются* до карбоновых кислот. Одной из наиболее известных реакций данного типа является взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра (*реактивом Толленса*), известное как *реакция «серебряного зеркала»*:



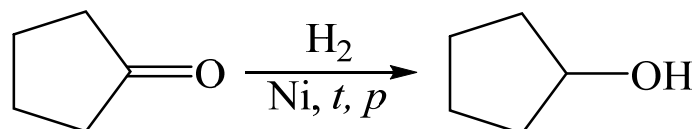
Кетоны окисляются существенно труднее альдегидов, при этом окисление обычно сопровождается деструкцией углеродного скелета молекулы. Пероксикислоты окисляют кетоны с образованием сложных эфиров (*реакция Байера – Виллигера*):



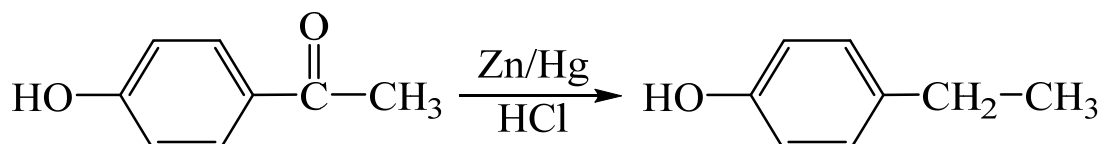
6. *Восстановление*. Для препаративного восстановления карбонильных соединений до спиртов чаще всего применяют комплексные гидриды металлов, такие как боргидрид натрия NaBH_4 или алюмогидрид лития LiAlH_4 :



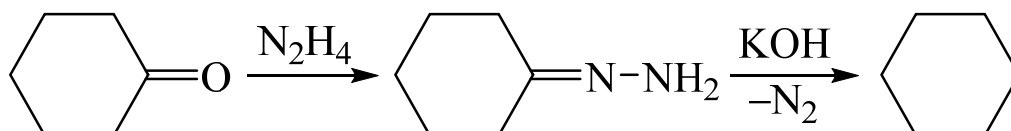
Альдегиды и кетоны также можно восстанавливать до спиртов путем каталитического гидрирования:



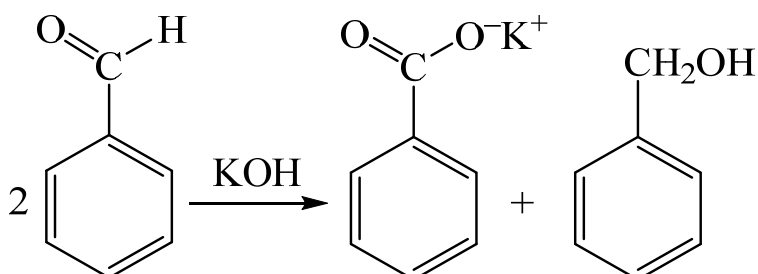
Существуют способы восстановления карбонильной группы C=O до метиленовой CH₂, например *реакция Клемменсена*:



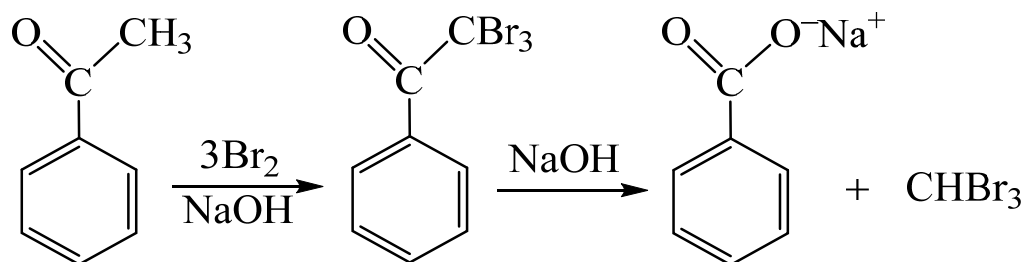
Другим способом восстановления карбонильной группы в метиленовую является *реакция Кижнера – Вольфа*:



7. Альдегиды, в молекулах которых отсутствует водород у α-атома углерода, в сильнощелочной среде подвергаются *диспропорционированию (реакция Канниццаро)*:



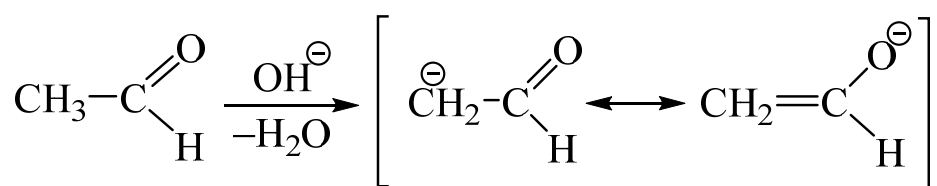
8. *Галоформная реакция*. Ацетальдегид и метилкетоны при взаимодействии с хлором, бромом или иодом в щелочной среде галогенируются по метильной группе с последующим расщеплением на галоформ и карбоксилат-анион:



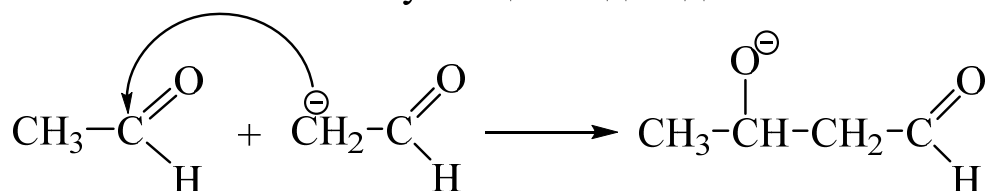
Йодоформная проба применяется для обнаружения ацетальдегида и метилкетонов.

9. *Альдольная реакция.* Для осуществления альдольной конденсации необходимо наличие в молекуле карбонильного соединения атома водорода в α -положении. Механизм альдольной конденсации, катализируемой основанием, можно представить следующим образом на примере самоконденсации ацетальдегида:

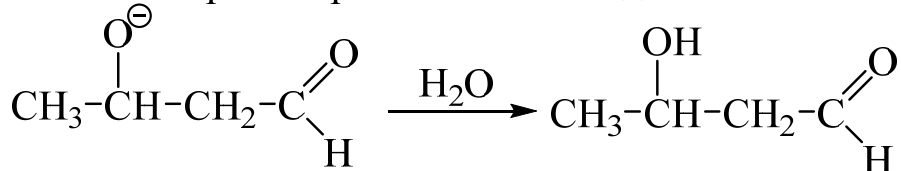
образование енолят-аниона



нуклеофильное присоединение енолят-аниона
к молекуле ацетальдегида



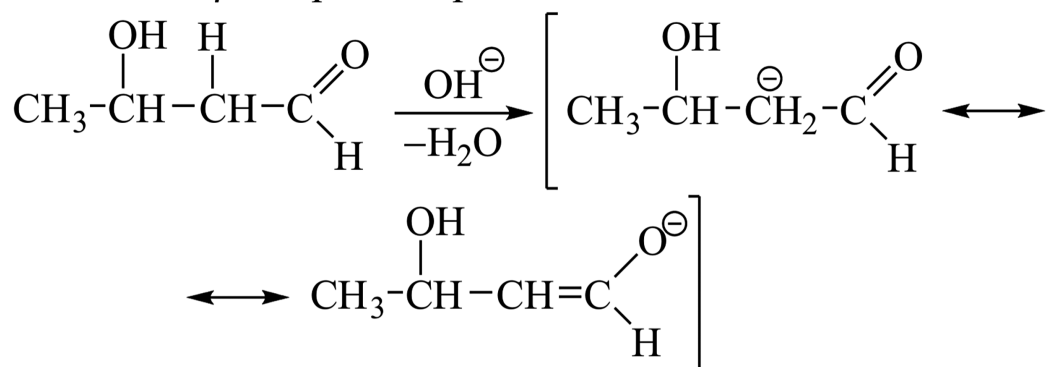
протонирование алкоксид-аниона



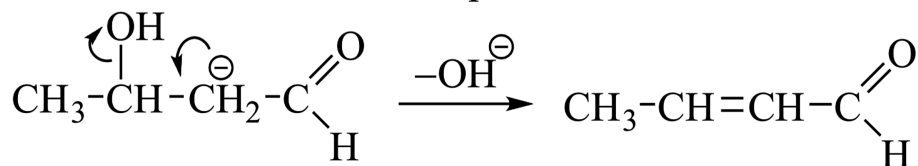
Образующиеся β -гидроксикарбонильные соединения в щелочной среде при слабом нагревании легко дегидратируются, в результате чего протекает *кетоновая конденсация*:

образование енолят-аниона

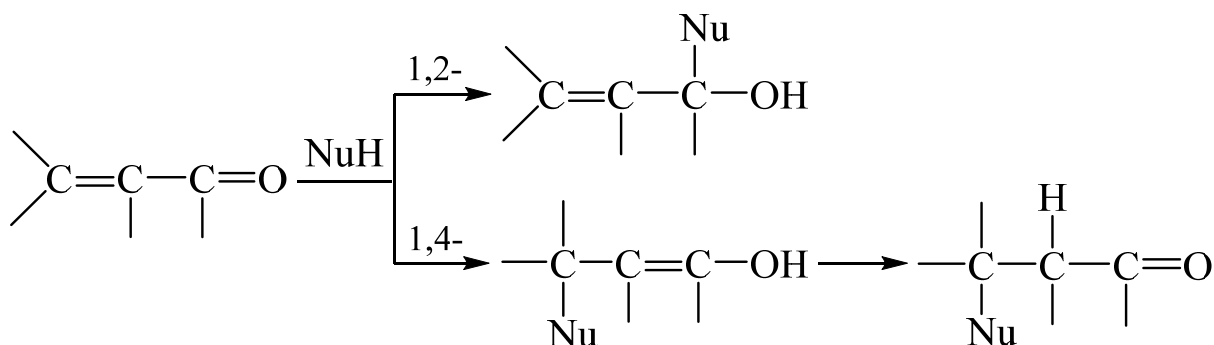
β -гидроксикарбонильного соединения



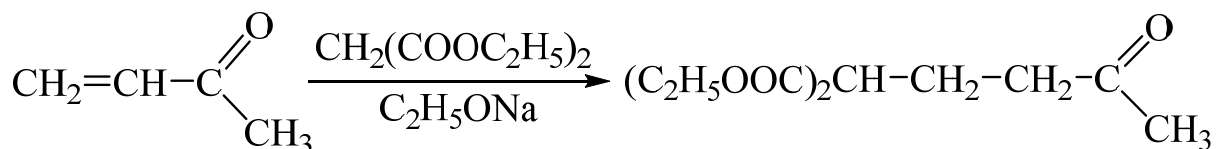
отщепление гидроксид-аниона



10. *Реакция Михаэля.* В α,β -ненасыщенных альдегидах и кетонах карбонильная группа находится в сопряжении с двойной углерод-углеродной связью, в результате чего нуклеофильные реагенты могут присоединяться как по типу 1,2-присоединения, так и по типу 1,4-присоединения:



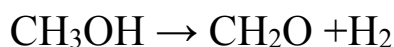
Основной реакцией сопряженного 1,4-присоединения к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям является *присоединение по Михаэлю*. В качестве нуклеофилов в данной реакции могут выступать легко енолизирующиеся соединения, например диэтилмалонат:



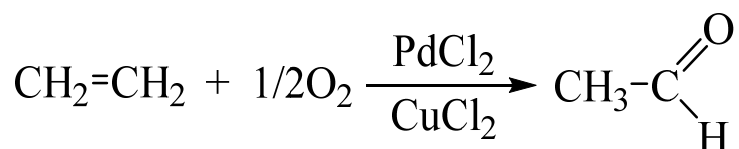
Способы получения

Основным способом получения альдегидов и кетонов являются реакции окисления различных углеводов и спиртов. Получать кетоны данным способом существенно проще, так как образующиеся альдегиды легко подвергаются дальнейшему окислению до карбоновых кислот. Такие способы получения карбонильных соединений, как *гидратация алкинов*, *окислительное расщепление алкенов* и *окисление спиртов*, приведены в предыдущих разделах и здесь не рассматриваются.

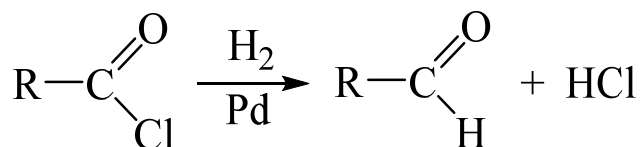
1. Основной промышленный способ получения формальдегида – *окислительное дегидрирование метанола* над серебряным катализатором при 700 °C:



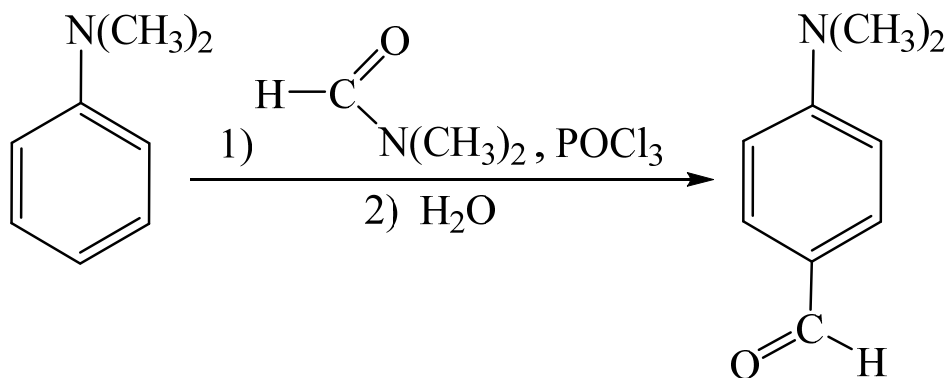
2. Основной промышленный способ синтеза ацетальдегида – *каталитическое окисление этилена (Вакер-процесс)*:



3. Галогенангидриды карбоновых кислот восстанавливаются до альдегидов действием водорода над палладиевым катализатором (*реакция Розенмунда*):

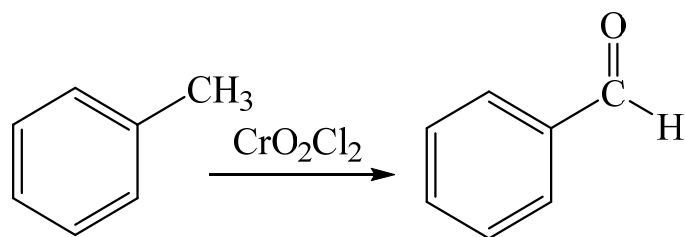


4. Достаточно распространенным способом получения ароматических альдегидов является *реакция Вильсмayers – Хаака*. Эту реакцию применяют для ароматических соединений, содержащих сильные электронодонорные группы (гидроксильную, алкоксильную, диалкиламинную):



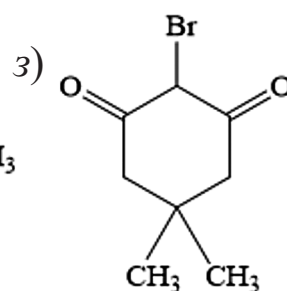
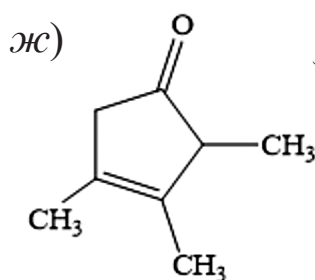
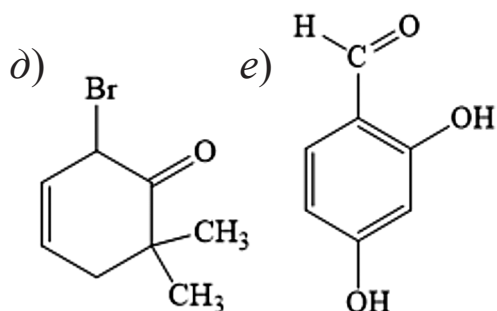
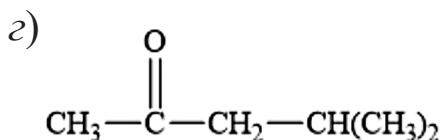
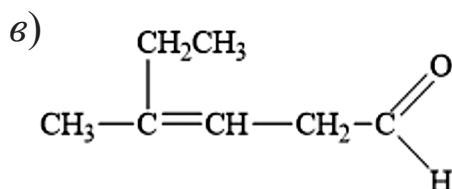
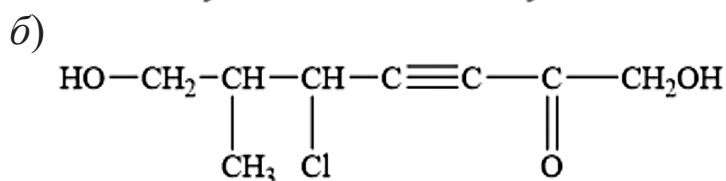
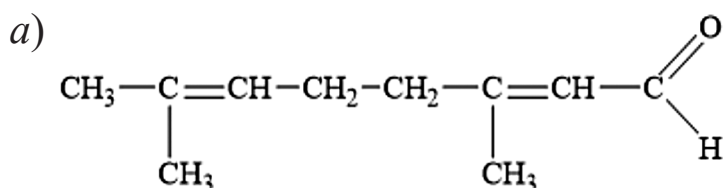
Ароматические кетоны обычно получают путем *ацилирования по Фриделю – Крафтсу*.

5. Ароматические альдегиды также можно получать *мягким окислением соответствующих углеводородов хромилхлоридом (реакция Этара)*:



Задачи и упражнения

12.1. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:



12.2. В каждом из рядов расположите соединения в порядке увеличения активности в реакциях нуклеофильного присоединения:

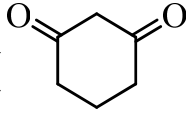
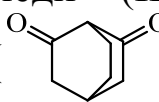
a) формальдегид, ацетон, уксусный альдегид

б) пропионовый альдегид, хлораль, α-хлорпропионовый альдегид

в) бензальдегид, *n*-толуиловый альдегид, *n*-нитробензальдегид

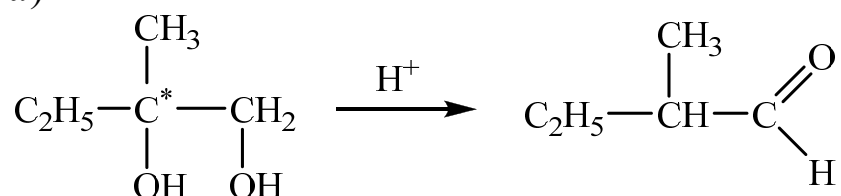
12.3. Расположите в порядке увеличения СН-кислотности следующие кетоны:



12.4. Циклогександион-1,3 () очень легко растворим в водной щелочи, а также образует комплексы с хлорным железом и солями меди (II). В то же время бицикло[2,2,2]октандион-2,6 (), напротив, малорастворим в водной щелочи и не взаимодействует с ионами меди или железа. С чем это связано?

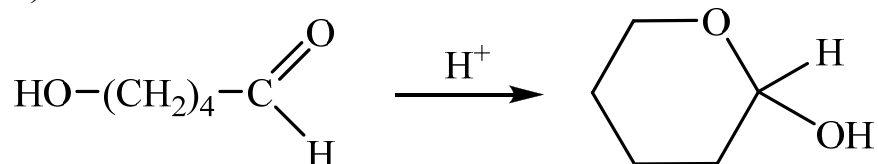
12.5. Предложите механизмы для следующих реакций:

а)

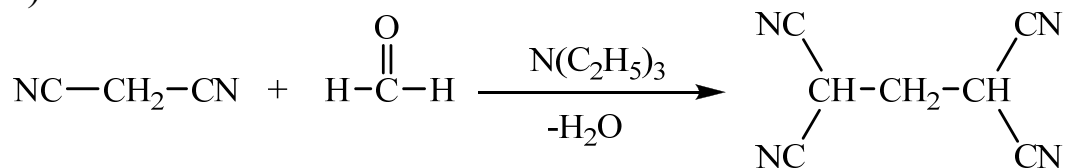


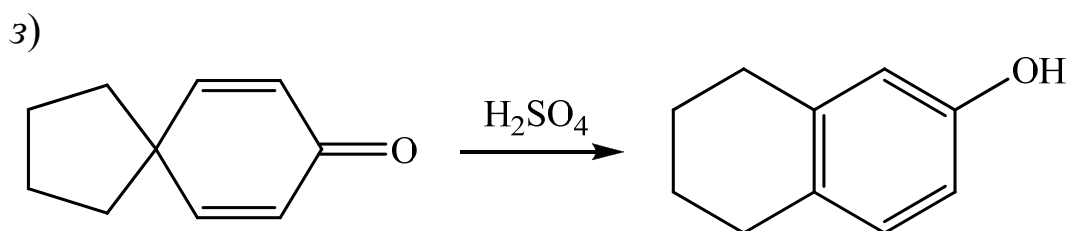
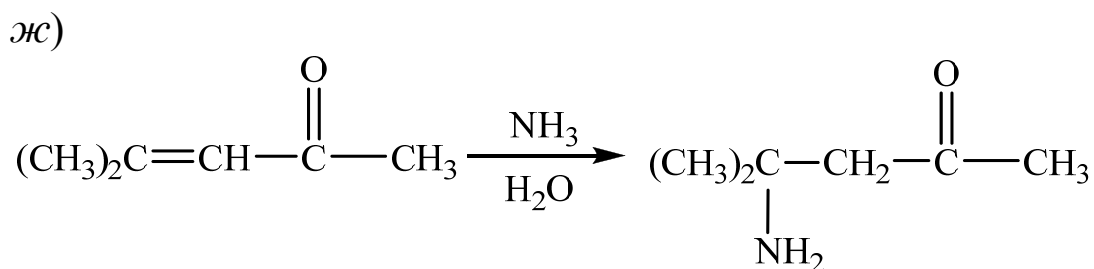
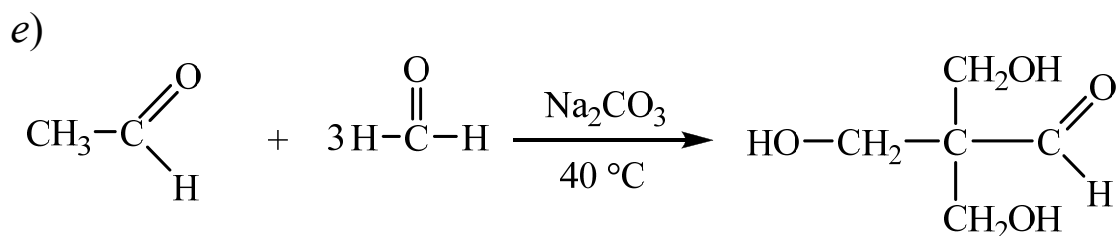
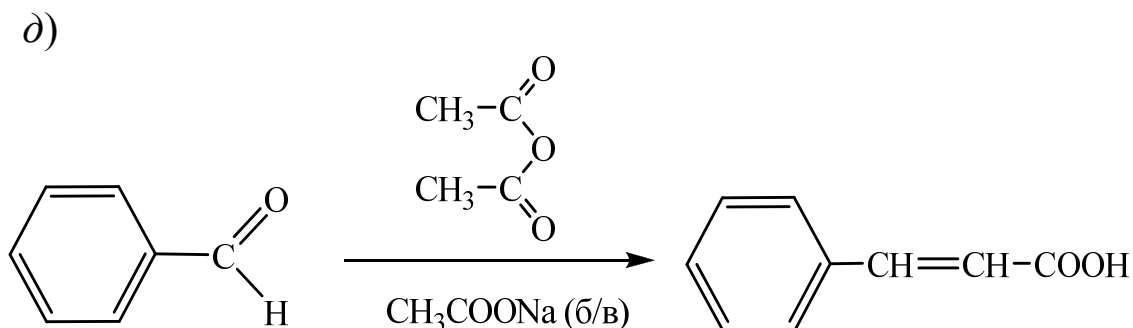
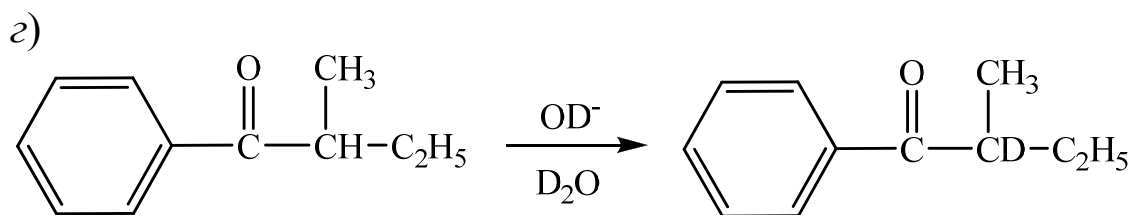
Будет ли продукт данной реакции оптически активным, если исходный гликоль был оптически активен?

б)

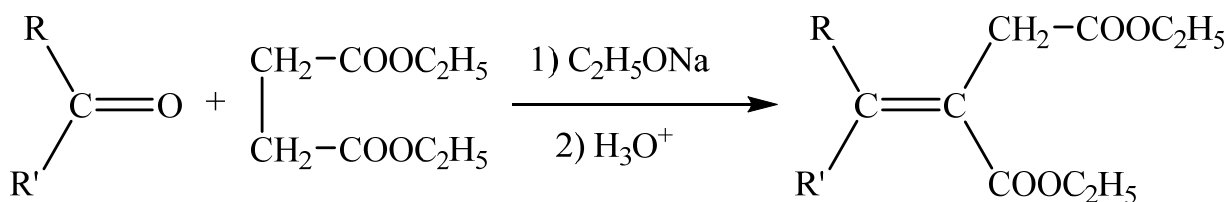


в)

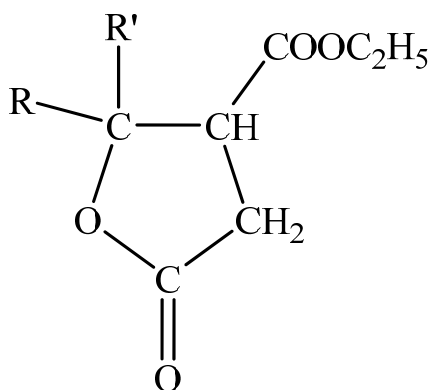




12.6. Конденсация карбонильных соединений с диэтиловым эфиром янтарной кислоты (конденсация Штоббе) протекает по следующей схеме:



Предложите механизм реакции, если известно, что в качестве побочного продукта образуется эфир параконовой кислоты:



12.7. Какие продукты могут образоваться при нагревании смеси бензальдегида и пропаналя с 20 %-ным водным раствором щелочи?

12.8. Какие продукты образуются при взаимодействии циклопентанона со следующими реагентами:

a) LiAlH_4

б) NH_2OH

в) HCN

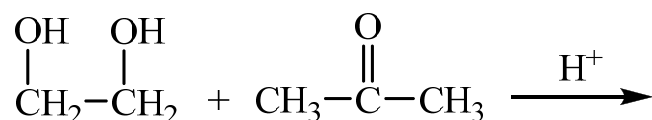
г) PCl_5

д) Zn(Hg) в HCl

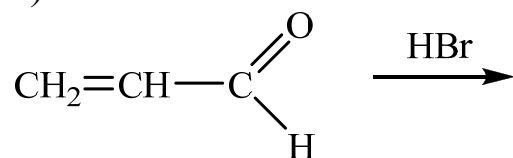
е) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$

12.9. Напишите схемы следующих реакций:

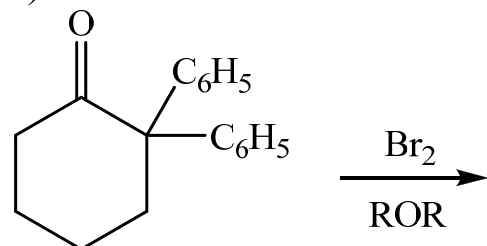
a)

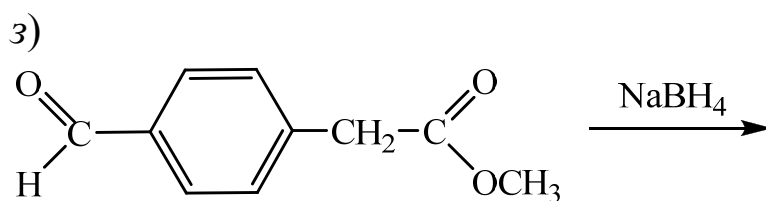
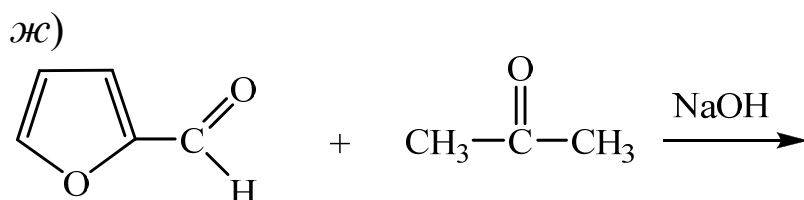
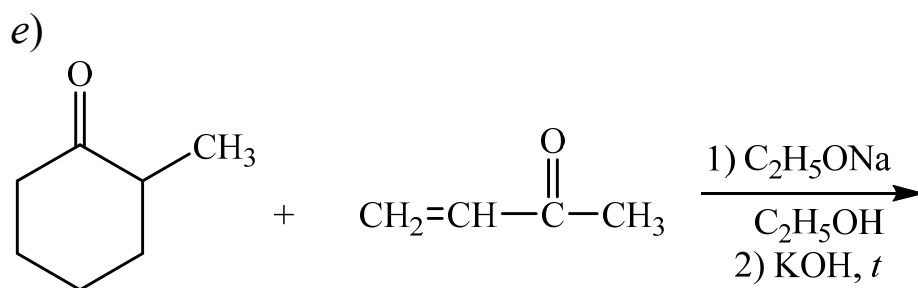
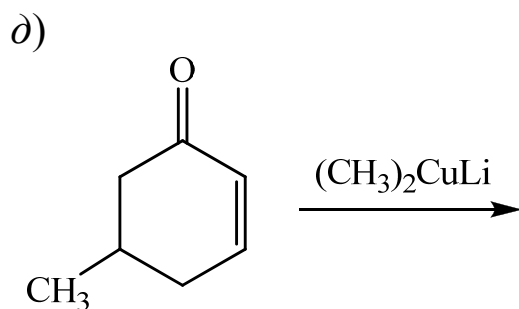
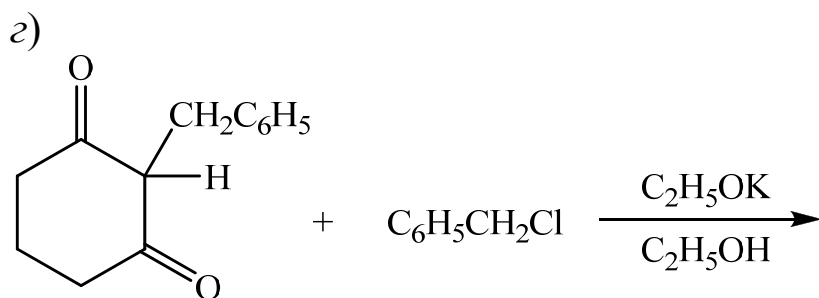


б)



в)





12.10. Напишите уравнения следующих реакций:

а) бутанон-2 + бисульфит натрия $\rightarrow$

б) бензальдегид + 2,4-динитрофенилгидразин $\rightarrow$

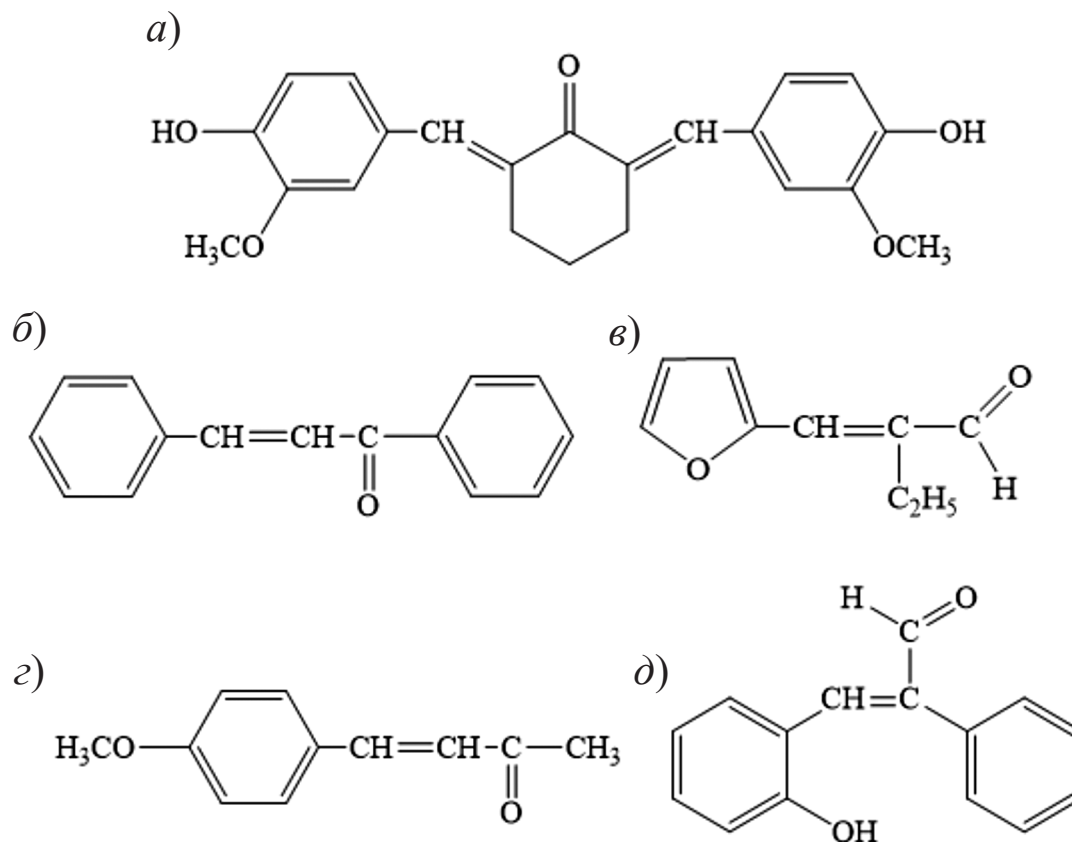
в) 3-метилбутаналь + синильная кислота $\rightarrow$

г) бутаналь + аммиакат серебра $\rightarrow$

д) гексанон-2 + этиламин $\rightarrow$

е) метилфенилкетон + алюмогидрид лития $\rightarrow$

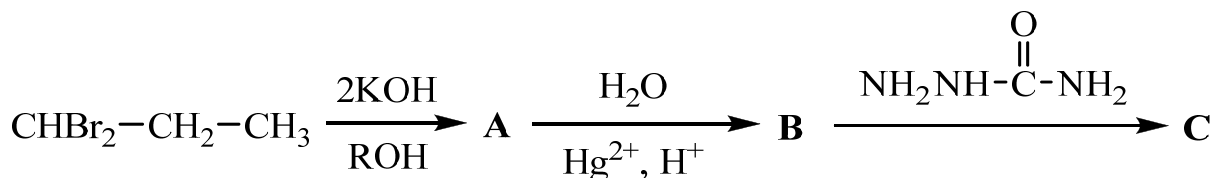
12.11. Укажите, из каких реагентов можно получить следующие соединения при помощи альдольно-кетоновой конденсации:



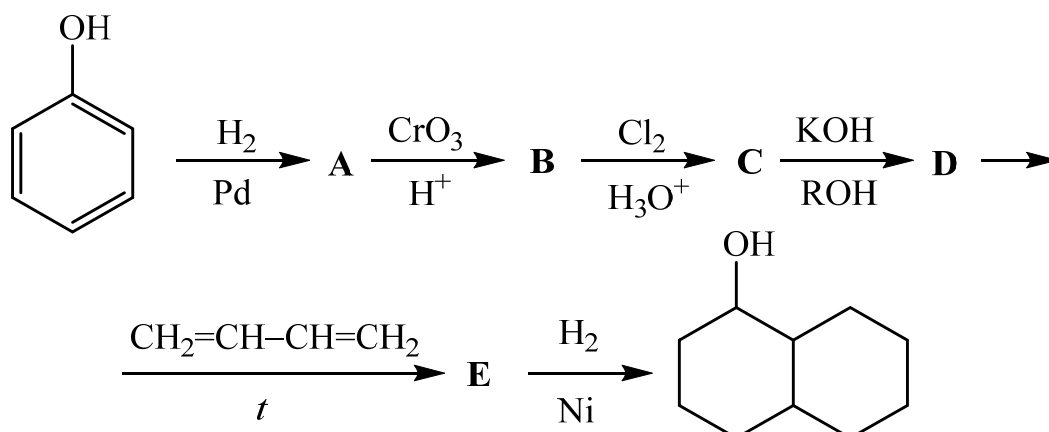
12.12. Определите строение вещества $C_9H_{10}O$, которое реагирует с гидросиламином и фенилгидразином, а при окислении превращается в изофталевую кислоту.

12.13. Определите строение вещества C_8H_8O , которое дает реакцию серебряного зеркала, а при окислении хромовой смесью превращается в терефталевую кислоту.

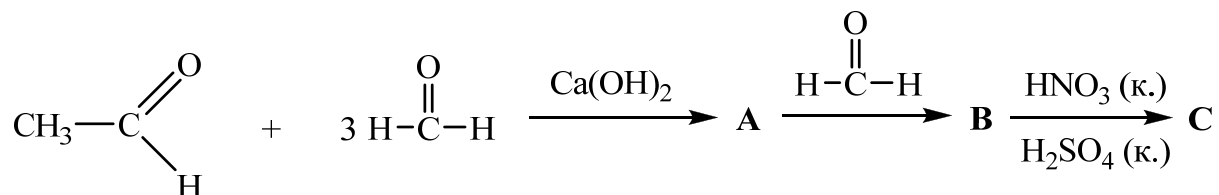
12.14. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



12.15. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



12.16. Вещество **С** представляет собой одно из наиболее мощных и бризантных взрывчатых веществ, а также используется в медицине в качестве кардиологического препарата. Расшифруйте последовательность стадий, используемых для синтеза данного соединения:



12.17. Укажите, каким образом из пропаналя можно синтезировать следующие вещества:

- | | |
|----------------------|-------------------------|
| а) пропан | б) 1-бромпропан |
| в) пентин-1-ол-3 | г) пропанол-2 |
| д) дипропиловый эфир | е) 2-метилпентадиол-1,3 |

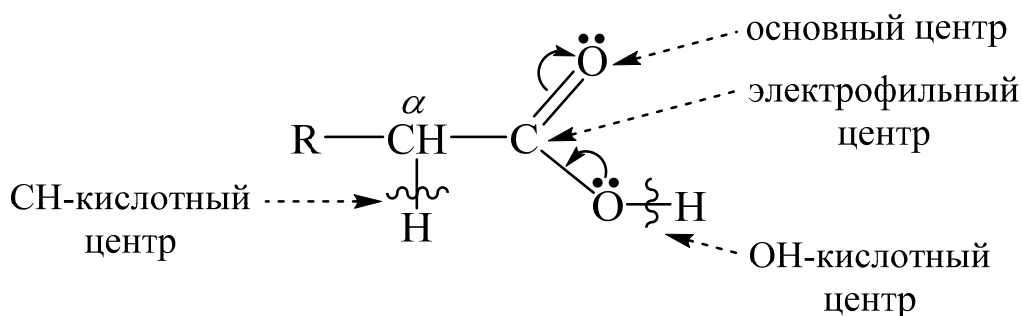
12.18. Укажите, каким образом из бутаналя можно синтезировать следующие вещества:

- | | |
|------------------|---------------------------|
| а) пентен-1 | б) бутановую кислоту |
| в) гексин-1-ол-3 | г) 2-гидроксипентаннитрил |

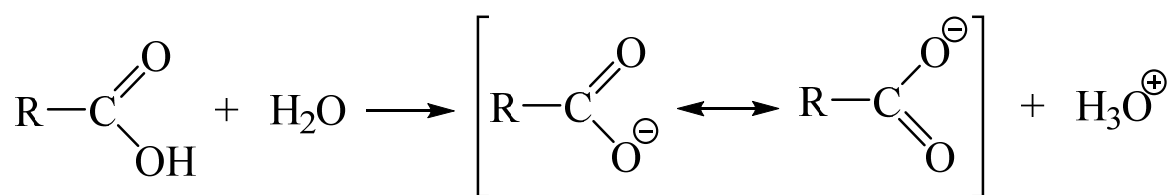
Т е м а 13

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

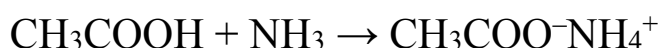
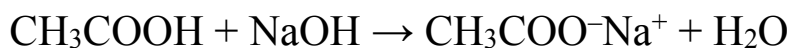
Химические свойства. В молекулах карбоновых кислот можно выделить несколько реакционных центров. Гидроксильная группа обладает *кислотными свойствами*, карбонильный атом кислорода обладает основными свойствами и может протонироваться на стадии катализа в реакциях *нуклеофильного замещения*, карбонильный атом углерода является электрофильным центром и может подвергаться нуклеофильной атаке, α -атом углерода из-за индуктивного эффекта карбоксильной группы представляет собой СН-кислотный центр.



1. *Кислотные свойства.* Карбоновые кислоты являются более сильными кислотами, чем спирты и фенолы. При диссоциации карбоновой кислоты образуется резонансно-стабилизированный карбоксилат-анион:



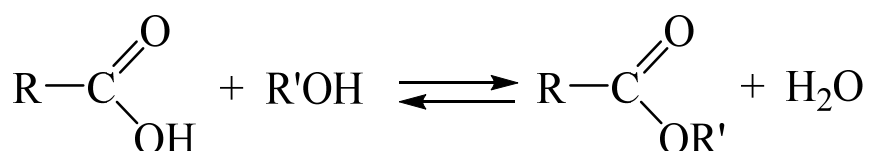
Карбоновые кислоты реагируют с водными растворами щелочей и другими основаниями:



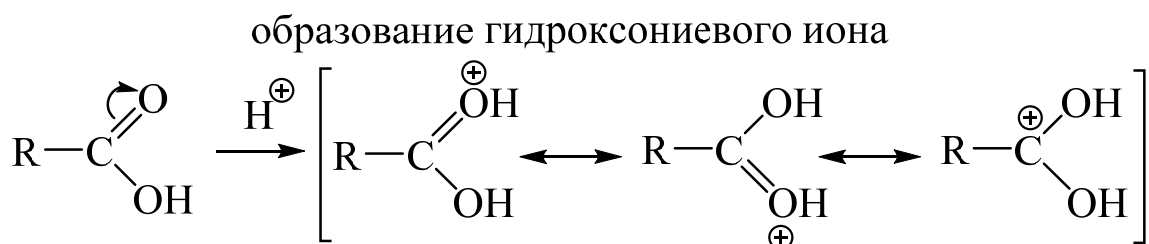
Электроноакцепторные заместители в молекуле карбоновой кислоты стабилизируют карбоксилат-анион, тем самым повышая

ее кислотность, в то время как электронодонорные заместители оказывают противоположный эффект. В случае ароматических карбоновых кислот электроноакцепторные заместители в *орто*- и *пара*-положениях повышают их кислотность, а электронодонорные в *пара*-положении оказывают противоположный эффект. В то же время заместители в *орто*-положении во всех случаях повышают кислотность ароматической кислоты независимо от того, являются они электроноакцепторными или электронодонорными (*орто*-эффект).

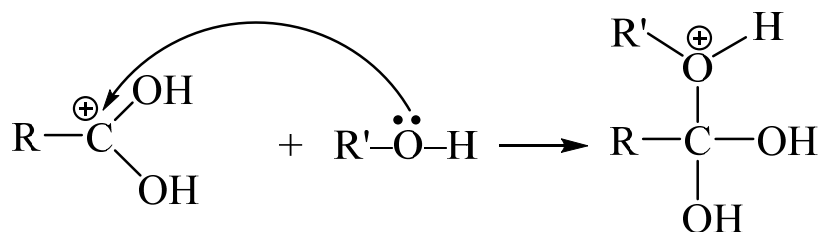
2. *Получение и свойства сложных эфиров.* Взаимодействие карбоновых кислот со спиртами в присутствии кислотных катализаторов называется *реакцией этерификации*:



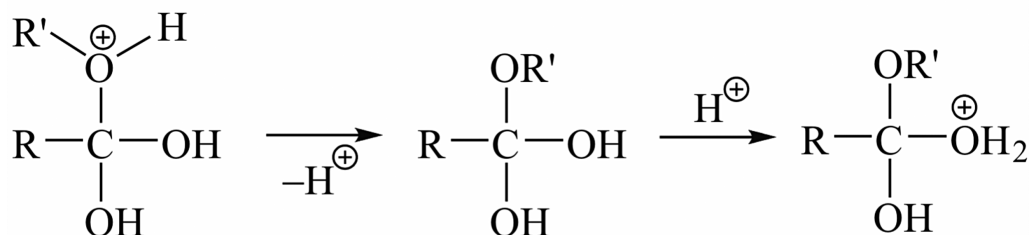
Механизм реакции этерификации может быть представлен следующим образом:

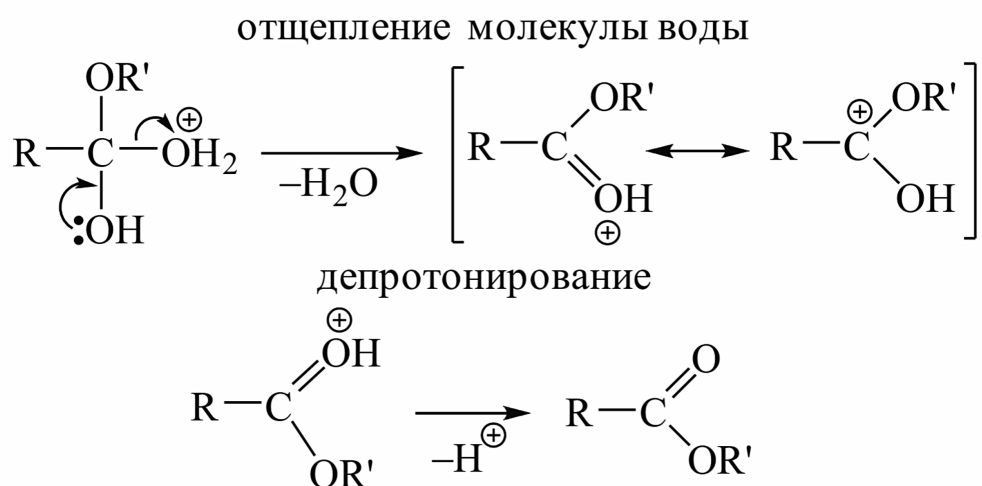


нуклеофильное присоединение молекулы спирта

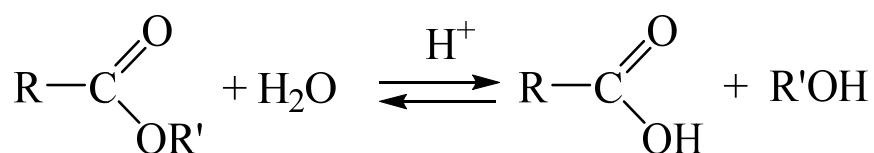


изомеризация образовавшегося аддукта

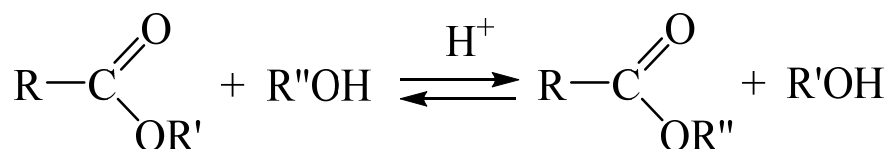




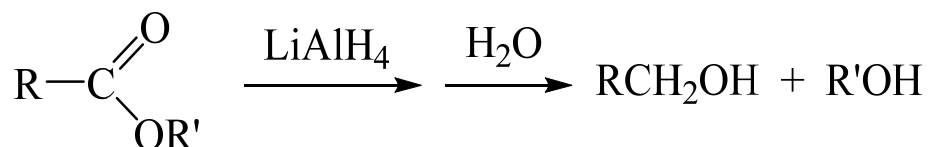
Сложные эфиры *гидролизуются* при нагревании в присутствии сильных кислот или оснований:



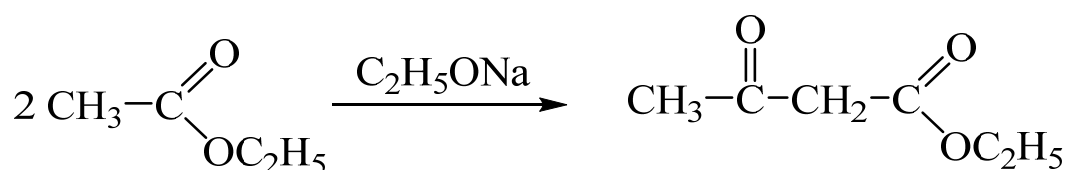
В присутствии сильных кислот или оснований сложные эфиры реагируют со спиртами (*реакция перегэтерификации*):



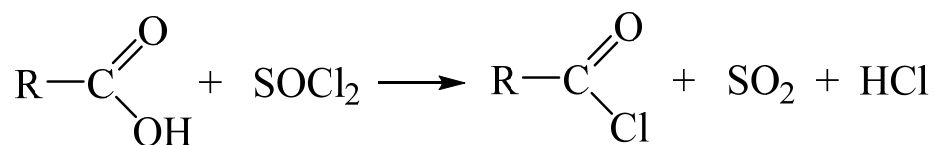
Сложные эфиры можно *восстанавливать* до спиртов алюмогидридом лития:



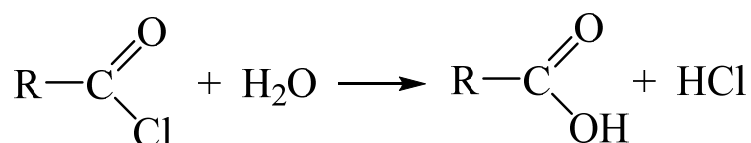
Важной в синтетическом плане реакцией является *сложно-эфирная конденсация Кляйзена*:



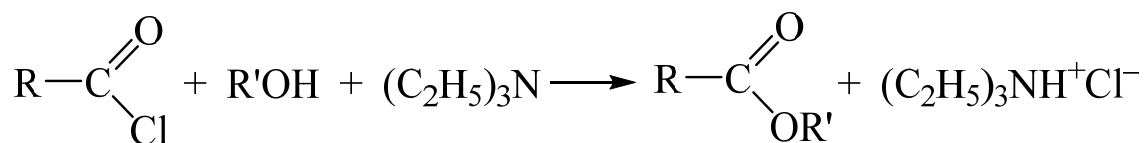
3. *Получение и свойства галогенангидридов.* Карбоновые кислоты реагируют с PCl_5 , SOCl_2 и другими галогенирующими реагентами с образованием галогенангидридов:



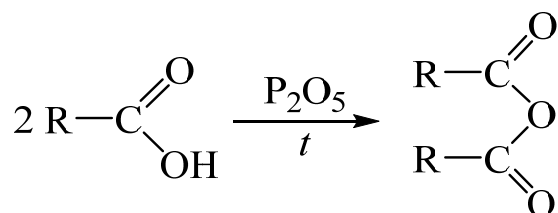
Галогенангидриды карбоновых кислот легко гидролизуются водой без применения катализаторов:



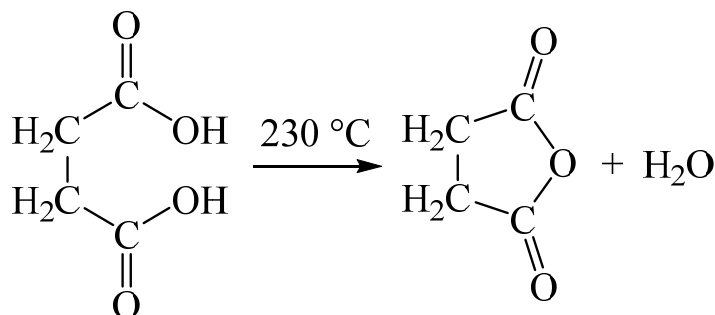
Хлорангидриды вступают в *реакции ацилирования* с образованием других производных карбоновых кислот. Обычно реакции ацилирования проводят в присутствии слабого основания, нейтрализующего выделяющийся хлороводород:



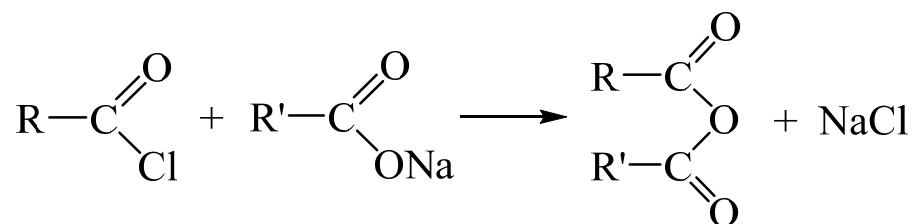
4. *Получение и свойства ангидридов.* Под действием оксида фосфора (V) карбоновые кислоты превращаются в соответствующие ангидриды:



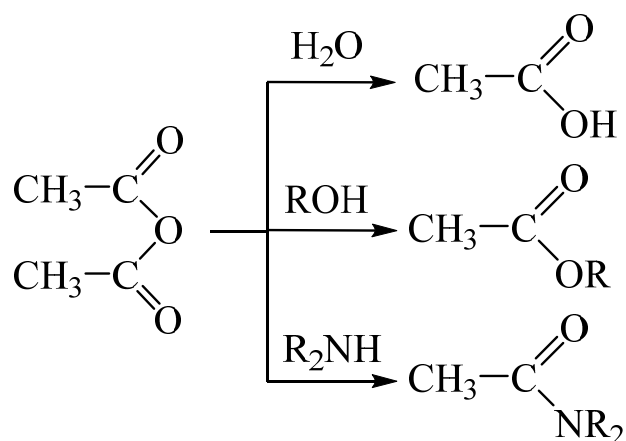
Некоторые дикарбоновые кислоты образуют циклические ангидриды при нагревании:



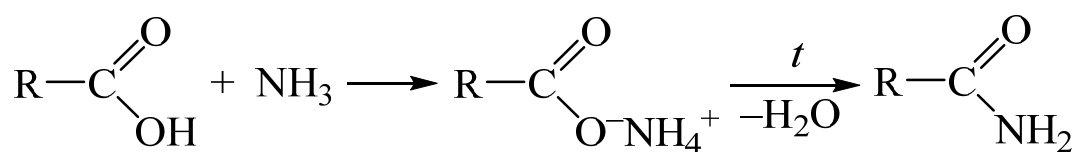
Универсальным способом получения различных ангидридов, в том числе смешанных, является реакция хлорангидридов с солями карбоновых кислот:



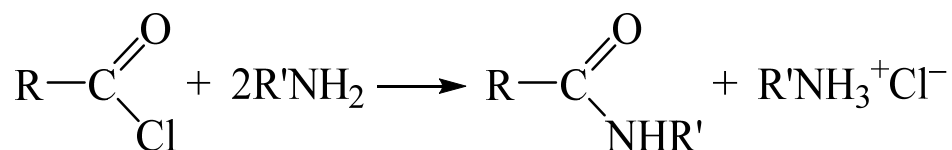
Ангидриды карбоновых кислот достаточно легко гидролизуются водой и часто используются для ацилирования различных соединений:



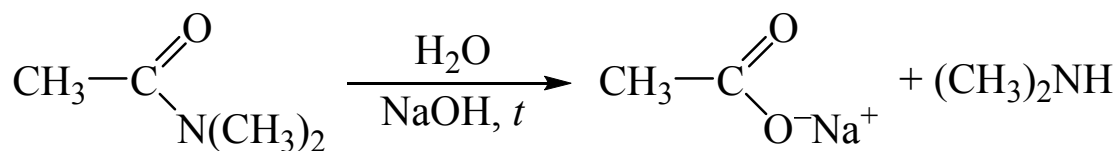
5. *Получение и свойства амидов и нитрилов.* Карбоновые кислоты при взаимодействии с аммиаком и аминами образуют аммониевые соли, которые при нагревании превращаются в *амиды карбоновых кислот*:



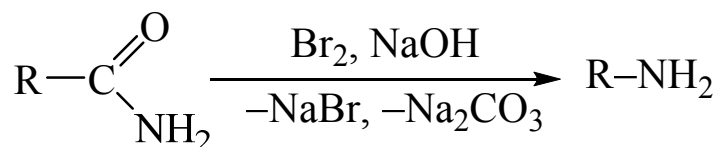
Амиды также получают путем ацилирования аминов ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот:



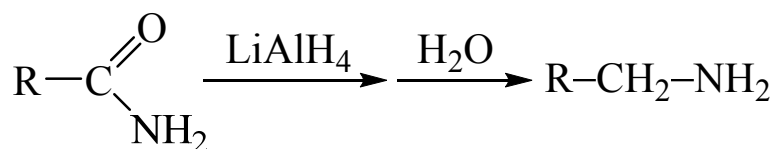
Амиды гидролизуются в щелочной среде при нагревании до карбоновых кислот и аммиака (или амина):



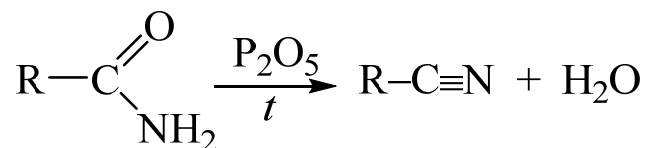
В щелочных растворах галогенов амиды вступают в *перегруппировку Гофмана*, которая приводит к образованию аминов:



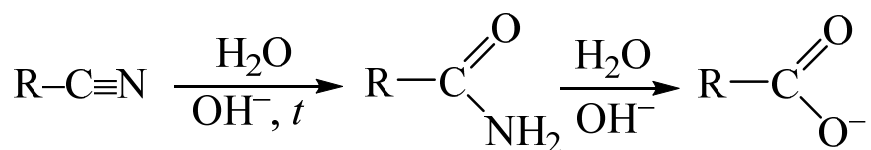
Амиды можно восстанавливать при помощи алюмогидрида лития:



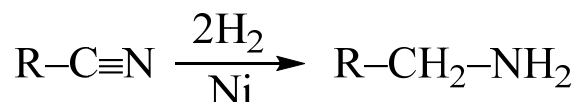
Дегидратация амидов карбоновых кислот приводит к нитрилам:



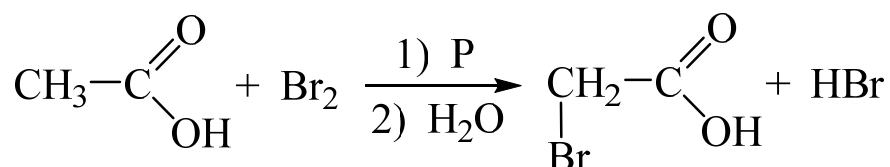
Нитрилы гидролизуются при нагревании в кислой или щелочной среде с промежуточным образованием амидов:



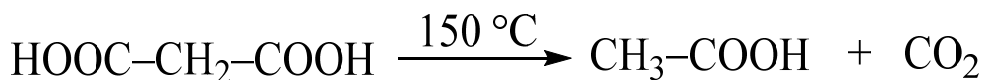
Нитрилы вступают в реакцию каталитического гидрирования с образованием аминов:



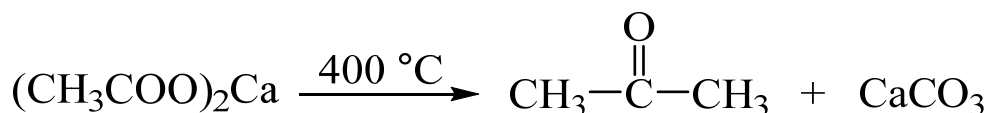
6. *Реакция Геля – Фольгарда – Зелинского*. Алифатические карбоновые кислоты галогенируются в α-положение хлором или бромом в присутствии каталитических количеств красного фосфора:



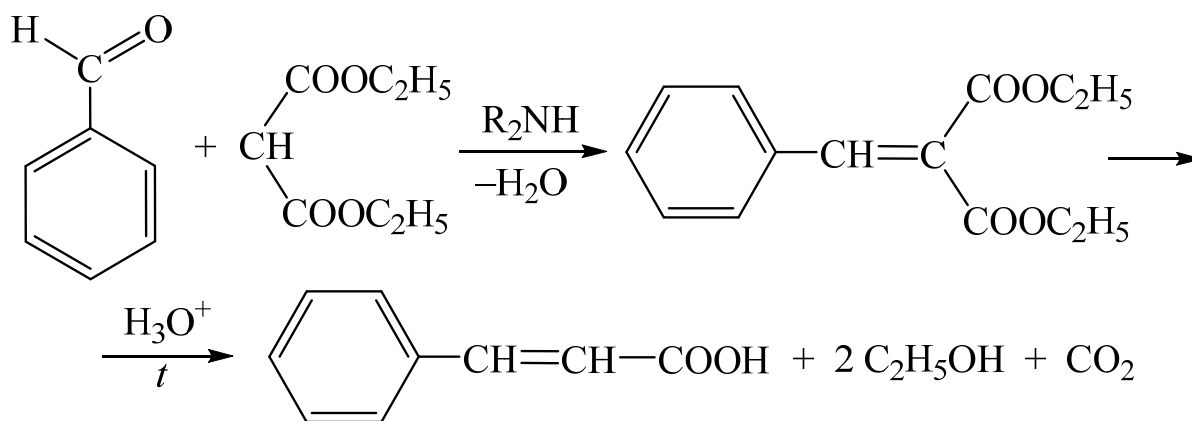
7. *Термические превращения карбоновых кислот.* α-Дикарбоновые кислоты, а также кислоты, содержащие другие электроноакцепторные заместители рядом с карбоксильной группой, способны подвергаться *термическому декарбоксилированию*:



Кальциевые и бариевые соли карбоновых кислот при нагревании превращаются в кетоны:

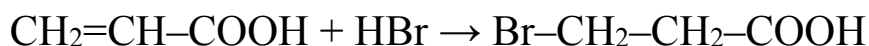


8. Важной в синтетическом плане реакцией диэтилового эфира малоновой кислоты является *конденсация Кнёвенагеля*, протекающая с альдегидами или кетонами в присутствии аминов, пиридина или других слабых оснований:



В данной реакции помимо малонового эфира часто используют ацетоуксусный эфир, циануксусный эфир и другие соединения, содержащие активированную метиленовую группу.

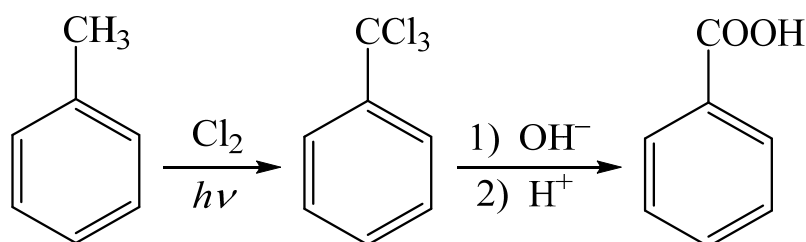
9. *Реакции непредельных карбоновых кислот.* Сопряженные ненасыщенные карбоновые кислоты вступают в реакции присоединения по двойной связи C=C против правила Марковникова:



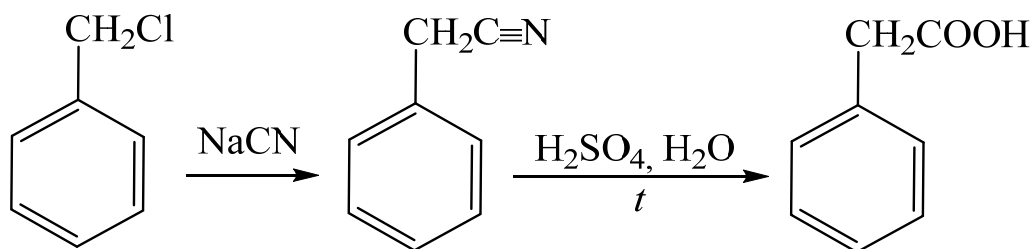
Способы получения

К основным способам получения карбоновых кислот относятся *окисление углеводородов, спиртов и альдегидов*, а также *гидролиз сложных эфиров и других производных карбоновых кислот*. Также для синтеза карбоновых кислот применяют *реакцию магнийорганических соединений с углекислым газом*. Эти реакции приведены в соответствующих разделах и здесь не рассматриваются.

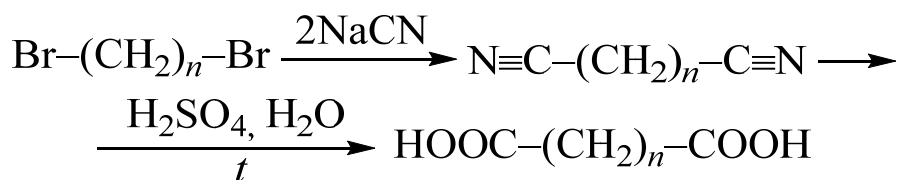
1. *Гидролиз тригалогенпроизводных* используется для получения ароматических кислот:



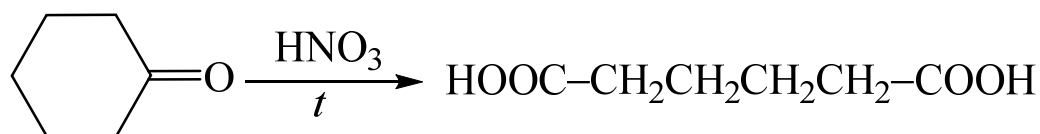
2. *Гидролиз нитрилов* применяют для получения различных карбоновых кислот, например фенилуксусной кислоты:



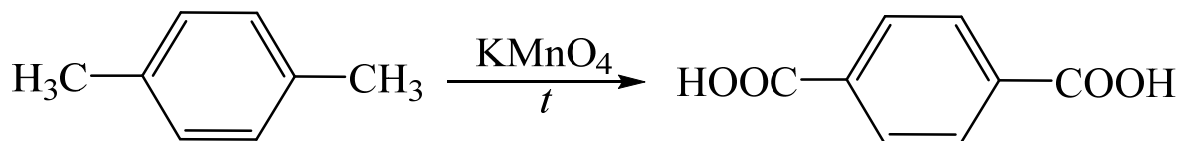
Гидролиз динитрилов часто используют при получении дикарбоновых кислот:



3. Адипиновую кислоту получают *окислением циклогексана* азотной кислотой или бихроматом калия:



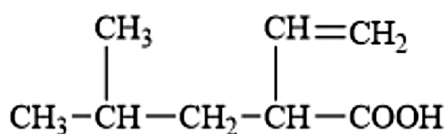
4. Фталевые кислоты получают *окислением* соответствующих *ксилолов*:



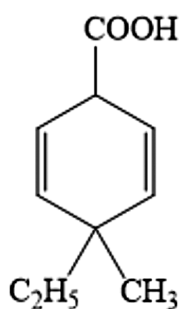
Задачи и упражнения

13.1. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:

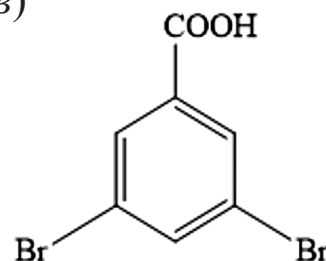
a)



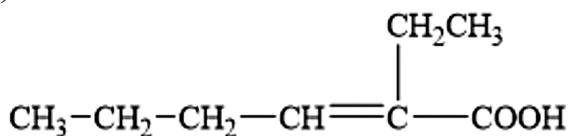
б)



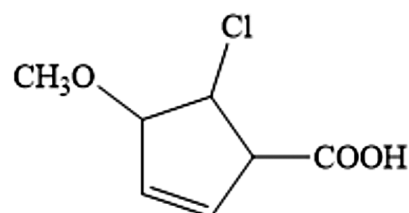
в)



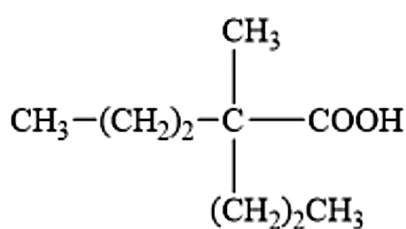
г)



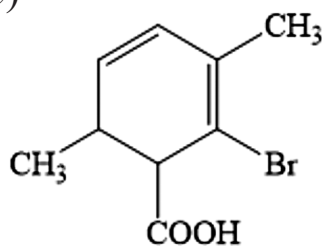
д)



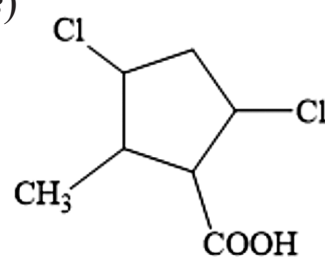
е)



ж)



з)



13.2. Расположите перечисленные далее карбоновые кислоты в порядке возрастания кислотности. Для этого отнесите данные значения pK_a (4,20; 4,76; 4,88; 1,84; 4,25) к указанным соединениям:

a) CH_3COOH

б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$

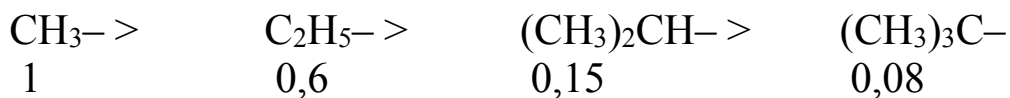
д) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$

13.3. Расположите перечисленные далее карбоновые кислоты в порядке возрастания их кислотности. Ответ поясните.

- а) уксусная
б) цианоуксусная
в) α -цианопропионовая
г) β -цианопропионовая

13.4. Почему малеиновая кислота на первой ступени диссоциации проявляет более сильные кислотные свойства (pK_{a1} 1,92), чем ее геометрический изомер – фумаровая кислота (pK_{a1} 3,02), а на второй ступени, наоборот, фумаровая кислота проявляет более сильные кислотные свойства (pK_{a2} 4,38), чем малеиновая (pK_{a2} 6,23)?

13.5. Относительные скорости щелочного гидролиза алкилацетатов общей формулы CH_3COOR зависят от природы углеводородного заместителя R следующим образом:

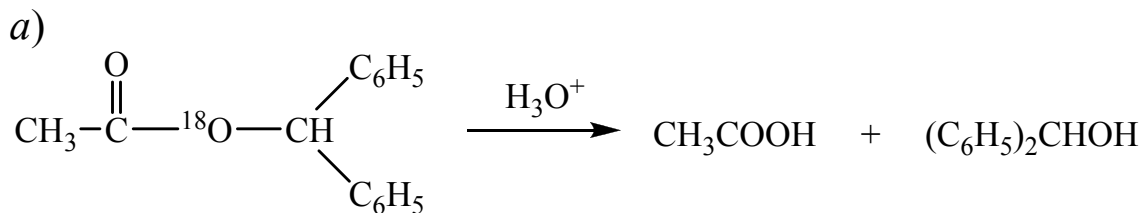


Объясните приведенные данные и вставьте в этот ряд фенилацетат.

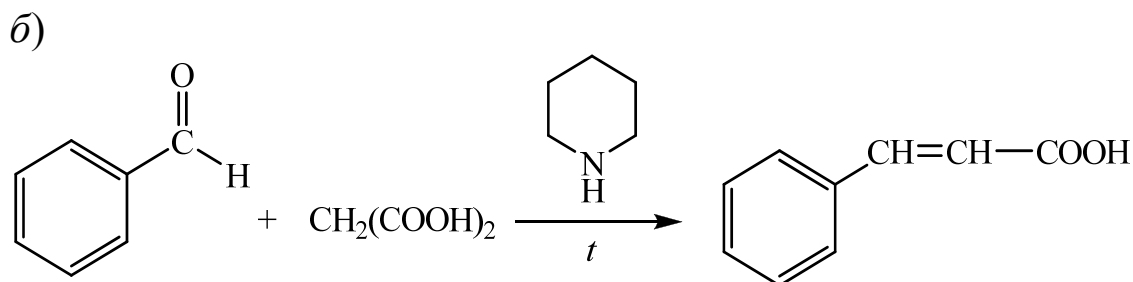
13.6. Предложите механизмы реакций гидролиза в кислой и щелочной средах следующих соединений:

- а) уксусный ангидрид
в) пропанамид
- б) пропионитрил
г) хлористый ацетил

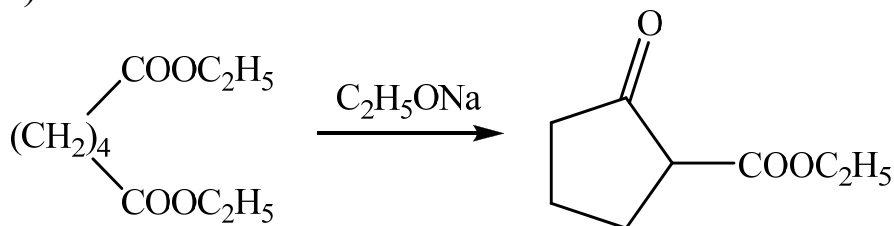
13.7. Предложите механизмы для следующих реакций:



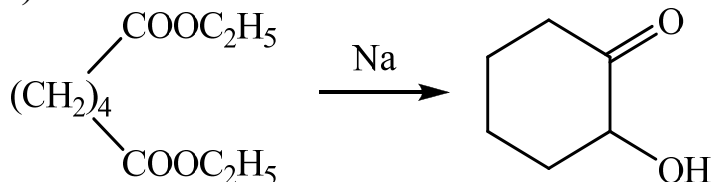
Будет ли получаемый бензогидрол содержать метку ^{18}O ?



в)

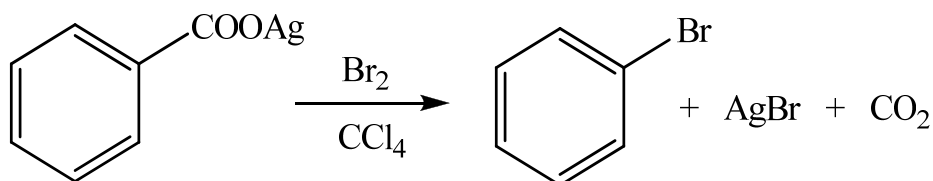


з)



Известно, что при проведении данной реакции в качестве конкурирующего процесса протекает реакция, рассмотренная в предыдущем случае. Каким образом можно предотвратить этот процесс?

13.8. Предложите механизм реакции Бородина – Хунсдикера на примере представленного далее процесса, если известно, что в качестве побочных продуктов в реакционной смеси присутствуют хлорбензол и трихлорбромметан.



13.9. Укажите, какие продукты образуются при взаимодействии циклогексанкарбоновой кислоты со следующими реагентами:

а) SOCl_2

в) NH_3 (20°C)

д) 0,5 экв. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (300°C)

ж) избыток NaOH (сплав.)

и) 1 экв. NaOH , электролиз

л) NaOH , затем CH_3COCl

б) $\text{Br}_2 + \text{P}$ (красный)

з) избыток NH_3 (170°C)

е) Ag_2O , затем Br_2 в CCl_4

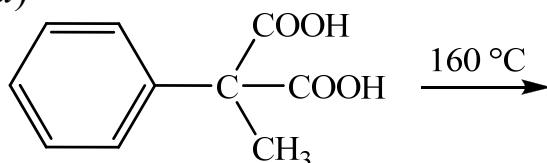
з) LiAlH_4 , затем H_2O

к) CH_3OH в прис. H_2SO_4

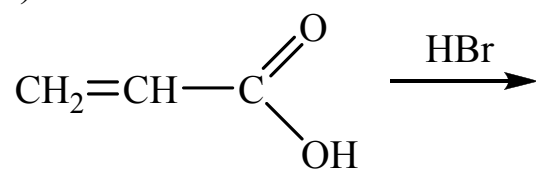
м) PCl_5 , затем HCOONa

13.10. Напишите схемы следующих реакций:

а)



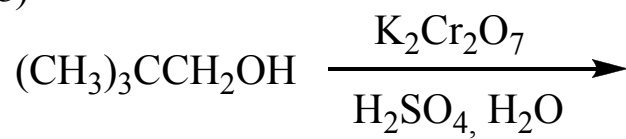
б)



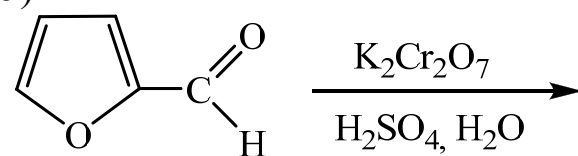
в)



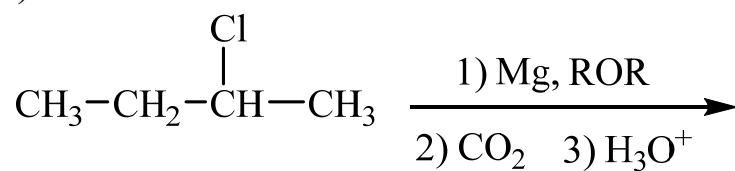
г)



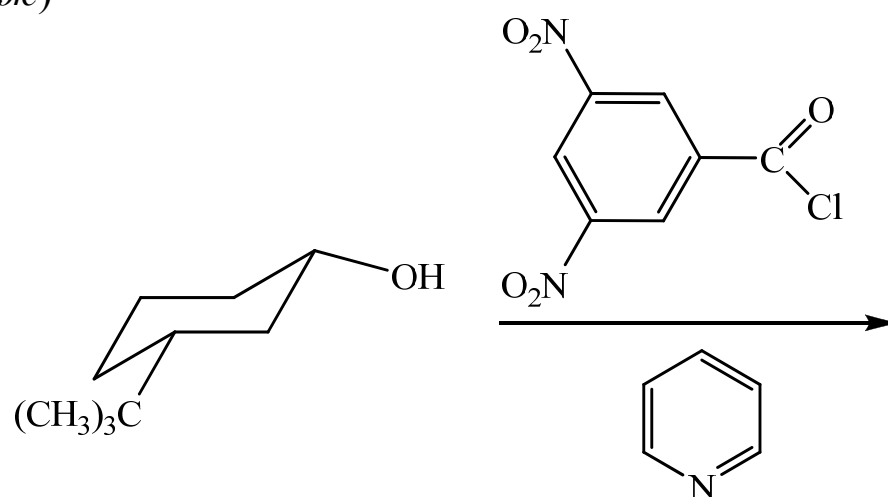
д)



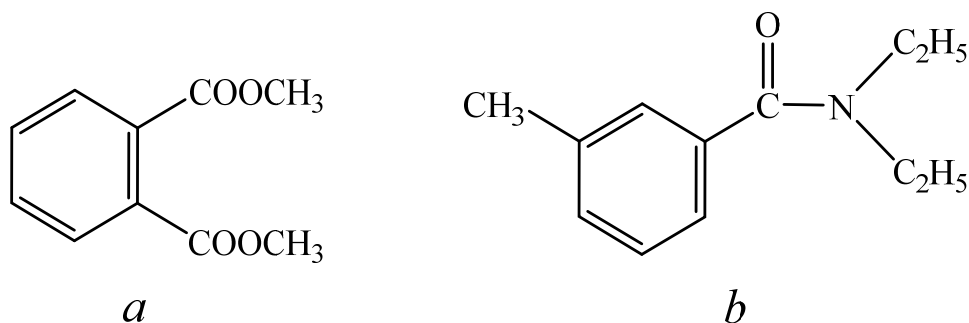
е)



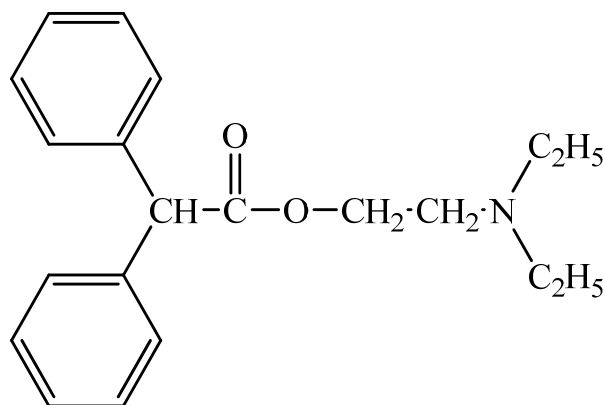
ж)



13.11. Диметилфталат (*a*) и диэтилтолуамид (*b*) являются эффективными репеллентами. Предложите способы получения этих веществ из доступных реагентов.



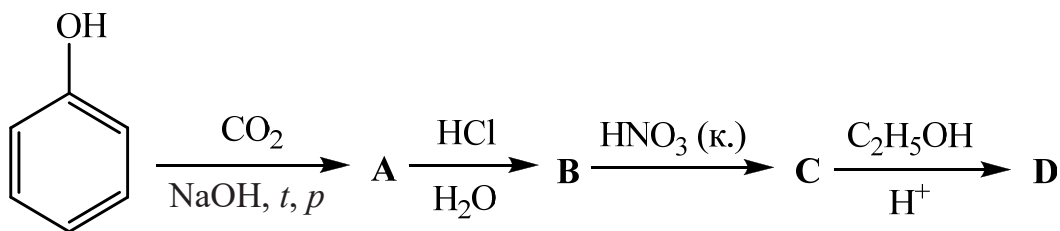
13.12. Адифенин ранее применялся в качестве спазмолитического средства. Предложите способ синтеза адифенина из доступных реагентов.



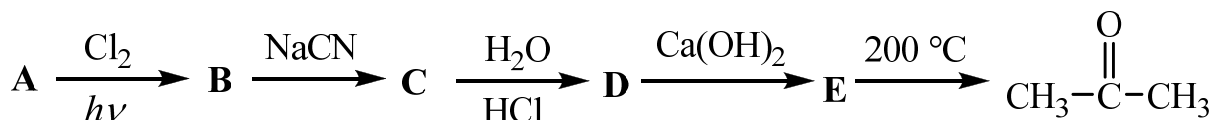
13.13. Определите строение вещества $C_4H_8O_2$, которое нерастворимо в воде, не реагирует с карбонатом натрия, а при кислотном гидролизе образует хорошо растворимые в воде вещества C_2H_6O и $C_2H_4O_2$, последнее из которых способно вступать в реакцию с гидроксидом натрия.

13.14. Определите строение вещества $C_4H_6O_4$, водный раствор которого реагирует с бикарбонатом натрия с выделением газа, пропускание которого через известковую воду приводит к ее помутнению, при этом образуется соединение $C_4H_4O_4Na_2$. Исходное вещество при нагревании теряет воду, превращаясь в $C_4H_4O_3$.

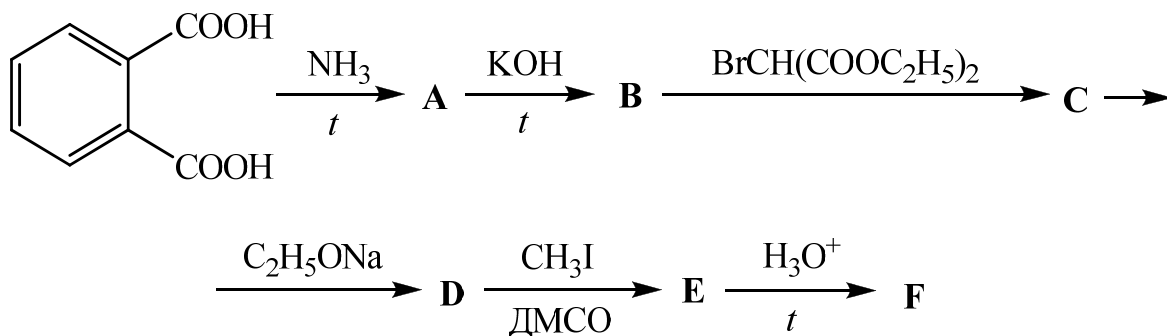
13.15. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



13.16. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



13.17. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



13.18. Поясните, каким образом из ацетилен и бензола можно синтезировать следующие вещества:

- | | |
|--------------------------|-----------------------|
| а) уксусную кислоту | б) уксусный ангидрид |
| в) фенилуксусную кислоту | г) бензонитрил |
| д) хлористый ацетил | е) ацетамид |
| ж) пропионитрил | з) бензойный ангидрид |

13.19. Покажите, как можно осуществить следующие превращения:

- пропанол-1 $\rightarrow$ масляная кислота
- ацетон $\rightarrow$ изомасляная кислота
- этилен $\rightarrow$ янтарная кислота
- толуол $\rightarrow$ *n*-толуиловая кислота
- этанол $\rightarrow$ этилацетат
- этилен $\rightarrow$ щавелевая кислота
- циклогексан $\rightarrow$ гександиол-1,6

- з) глицерин → масляная кислота
- и) бутен-1 → валериановая кислота
- к) уксусная кислота → пропандиол-1,3
- л) толуол → бензилбензоат
- м) ацетофенон → бензамид

13.20. Укажите, каким образом из пропановой кислоты можно синтезировать следующие вещества:

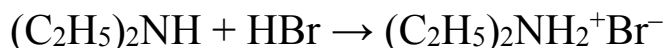
- | | |
|-----------------------|-----------------------------|
| а) пропанол-1 | б) пропаналь |
| в) 1-хлорпропан | г) фенилэтилкетон |
| д) гексанон-3 | е) 2-бромпропановую кислоту |
| ж) пропеновую кислоту | з) пропанамид |

Т е м а 14

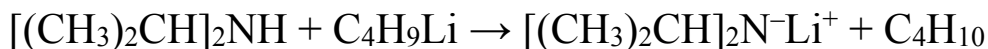
ОРГАНИЧЕСКИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Химические свойства

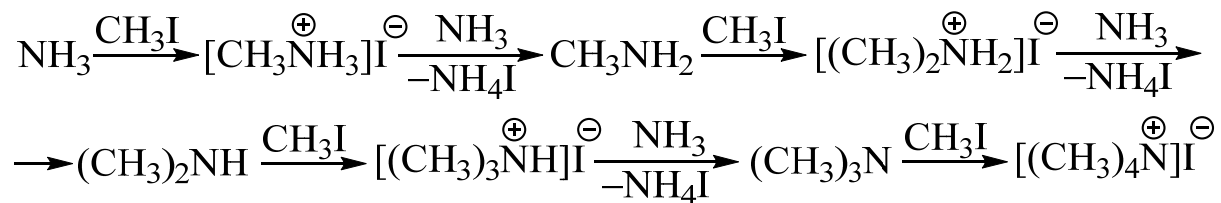
1. *Основные свойства аминов.* Алифатические амины являются более сильными основаниями, чем аммиак, из-за электронодонорного эффекта алкильных групп. Анилин и другие ароматические амины обладают более слабыми основными свойствами, так как неподеленная электронная пара атома азота вступает в сопряжение с ароматическим кольцом. Наличие в ароматическом кольце электронодонорных заместителей повышает основность амина, а электроноакцепторных – снижает ее. При взаимодействии с кислотами амины образуют соли аммония:



Кислотные свойства аминов выражены слабо и проявляются только в реакциях с очень сильными основаниями:

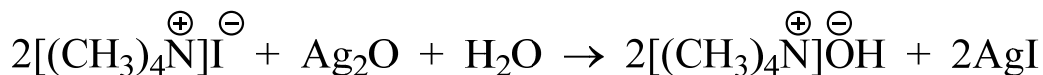


2. *Нуклеофильные свойства аминов.* Алкилирование аммиака и аминов галогенпроизводными приводит к образованию смеси аминов с различным числом алкильных заместителей:



Эту реакцию редко удастся остановить на какой-либо отдельной стадии.

Четвертичные аммониевые соли при действии влажного оксида серебра переходят в *четвертичные аммониевые основания*:



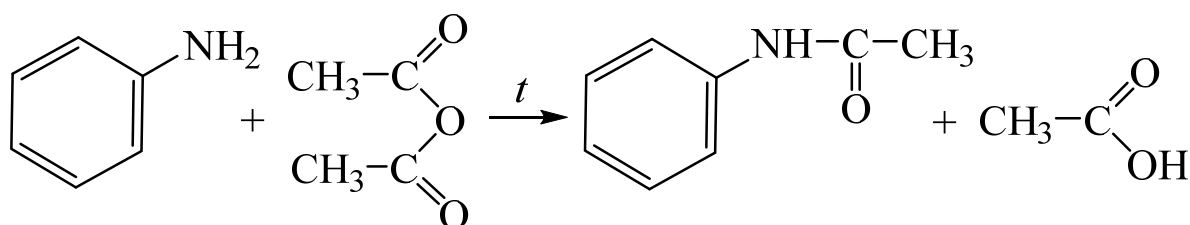
Четвертичные аммониевые основания при нагревании подвергаются элиминированию, в результате которого образуются алкены (*расщепление по Гофману*):



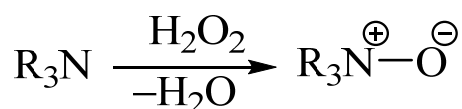
Если в результате данного процесса возможно образование различных алкенов, то преимущественно образуется менее замещенный алкен. При нагревании гидроксида тетраметиламмония протекает реакция нуклеофильного замещения, в результате которой образуется метанол и триметиламин:



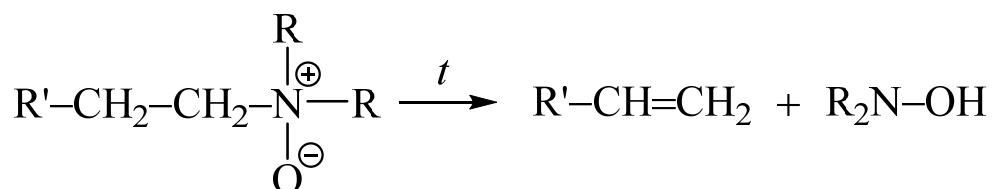
Первичные и вторичные амины легко взаимодействуют с ангидридами и галогенангидридами кислот с образованием амидов:



3. *Окисление аминов.* Амины достаточно легко окисляются. Препаративное значение имеет окисление третичных аминов пероксидом водорода:

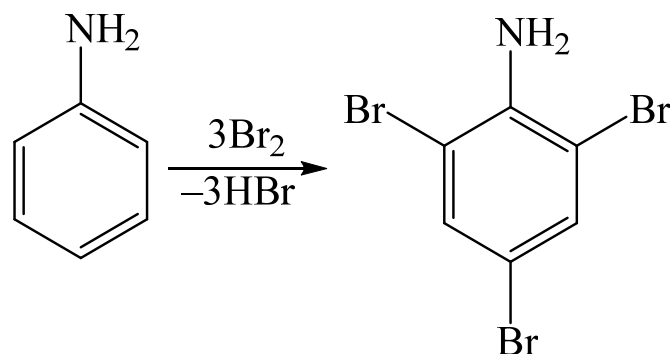


Оксиды третичных аминов, в молекулах которых есть хотя бы один атом водорода у β -углеродного атома, при нагревании подвергаются элиминированию с образованием алкенов (*реакция Коуна*):

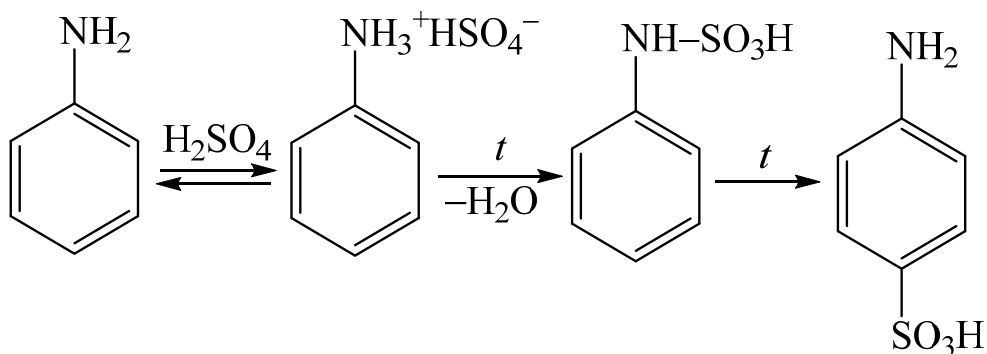


4. *Электрофильное замещение в ароматических аминах.* Аминогруппа, непосредственно связанная с бензольным кольцом, выступает как *орто*-, *пара*-ориентант в реакциях электрофильно-

го ароматического замещения. *Галогенирование* анилина не требует применения катализатора и протекает сразу во все *орто*- и *пара*-положения:

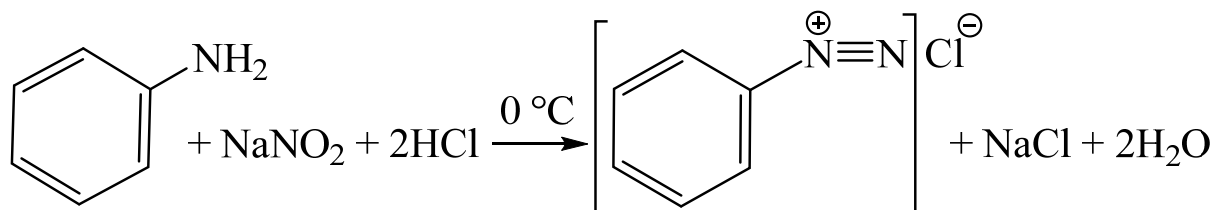


Сульфирование анилина проводят концентрированной серной кислотой при нагревании, в результате чего образуется *сульфаниловая кислота*:



Нитрование анилина смесью концентрированных азотной и серной кислот приводит к сложной смеси *орто*-, *пара*- и *мета*-нитроанилинов и сопровождается окислением аминогруппы. Для повышения селективности данного процесса, а также предотвращения возможного окисления анилина азотной кислотой осуществляют предварительную защиту аминогруппы ацилированием.

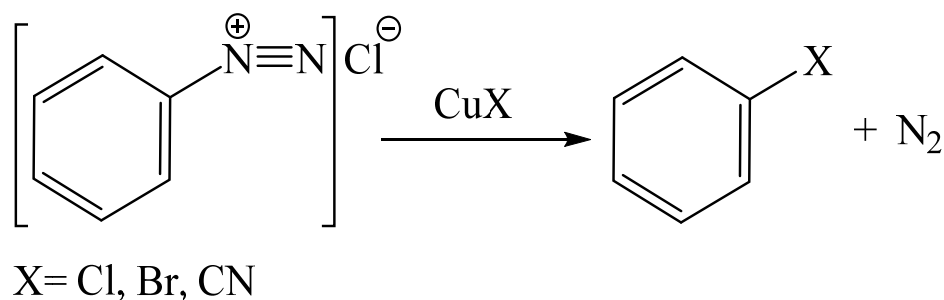
5. *Реакция аминов с азотистой кислотой.* При взаимодействии первичных ароматических аминов с азотистой кислотой протекает *реакция диазотирования*, в результате которой образуются *соли диазония*:



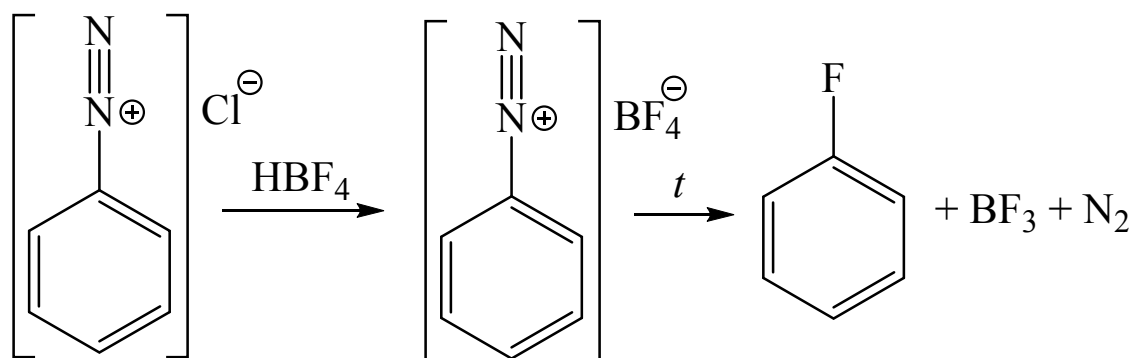
Первичные алифатические амины образуют неустойчивые ионы диазония, которые даже при низкой температуре разлагаются с выделением азота и образованием смеси различных продуктов.

6. *Реакции диазониевых солей.* Ароматические диазониевые соли находят широкое применение в органическом синтезе.

Реакция Зандмейера позволяет осуществить замещение диазогруппы на хлор-, бром- или цианогруппу:

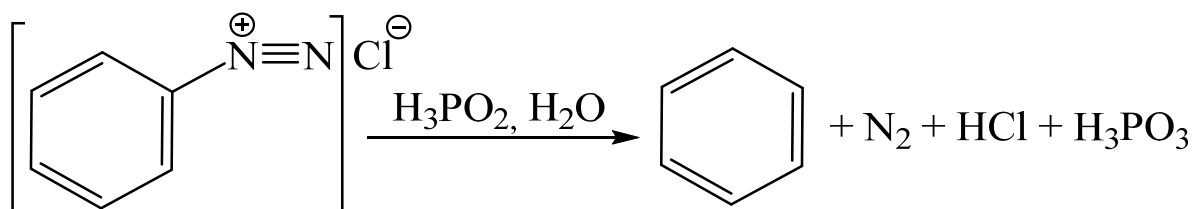


Замещение диазогруппы на фтор осуществляется путем превращения диазониевых солей в тетрафторбораты с их последующим термическим разложением (*реакция Шимана*):

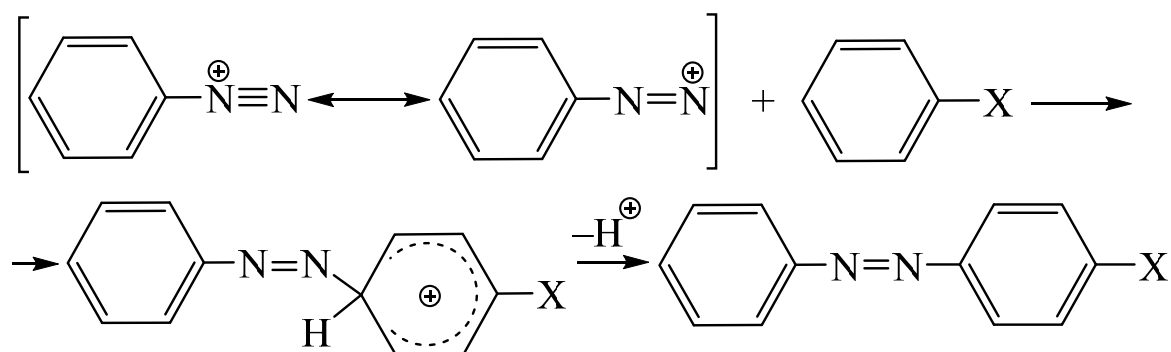


Замещение диазогруппы на иод легко осуществляется при действии йодида калия.

Замещение диазогруппы на водород (*дезаминирование*) происходит при действии спиртов или фосфорноватистой кислоты:

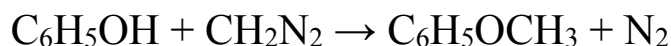
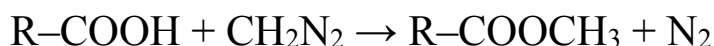


Чрезвычайно важной в синтетическом плане реакцией диазониевых солей является *азосочетание* с ароматическими соединениями, содержащими сильные электронодонорные заместители:

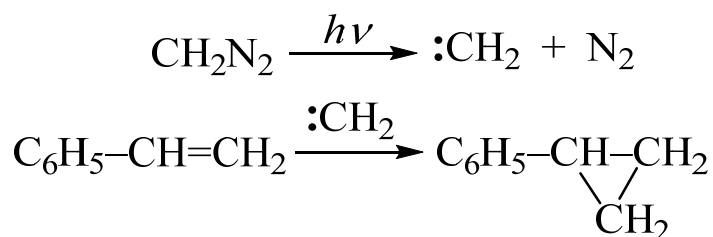


Электроноакцепторные заместители в бензольном кольце солей диазония увеличивают скорость реакции азосочетания. Многие из образующихся в результате этой реакции *азосоединений* используются в качестве красителей и кислотно-основных индикаторов.

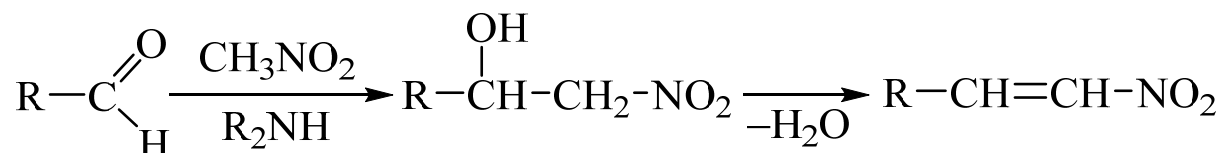
Алифатические диазосоединения также применяются в органическом синтезе. Диазометан способен в мягких условиях *метилировать* карбоновые кислоты и фенолы:



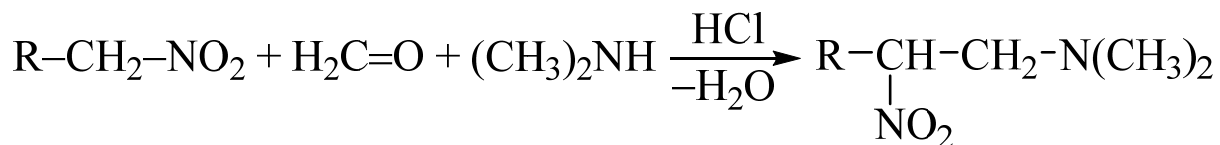
При нагревании или УФ-облучении алифатические диазосоединения распадаются с образованием *карбенов*. Осуществление данного процесса в присутствии алкенов позволяет получать производные циклопропана:



7. *Реакции нитросоединений.* В молекулах алифатических нитросоединений α-С-Н-связи обладают повышенной реакционной способностью, вследствие чего нитросоединения могут вступать в реакции *конденсации* с карбонильными соединениями по типу альдольно-кетоновой конденсации (*реакция Генри*):

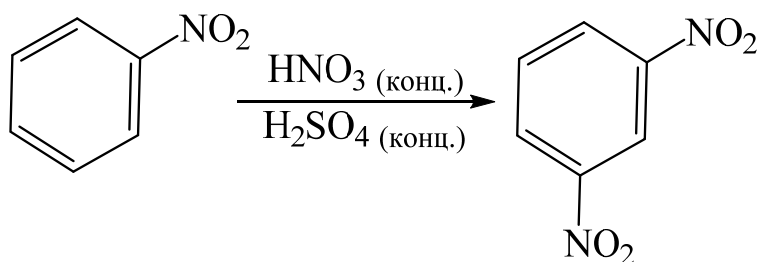


Также нитросоединения способны вступать в *реакцию аминометилирования по Манниху*:

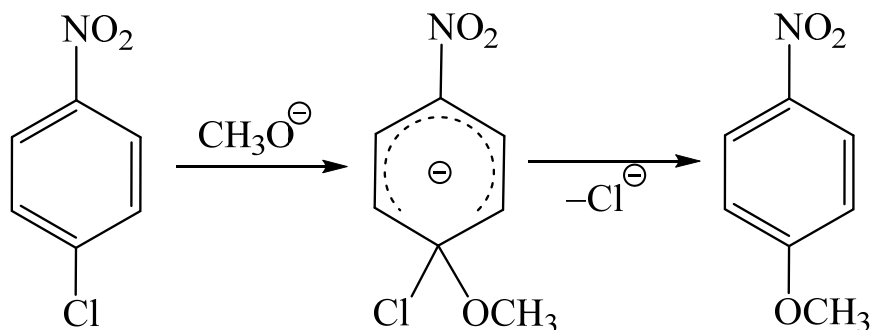


Реакция Манниха характерна не только для нитросоединений, но и для других веществ, имеющих С–Н-кислотные центры.

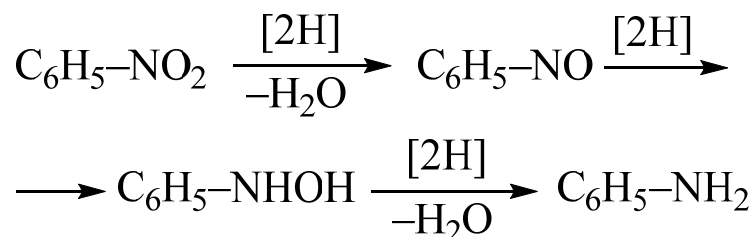
Нитрогруппа выполняет роль дезактивирующего *мета*-ориентанта в реакциях электрофильного замещения:



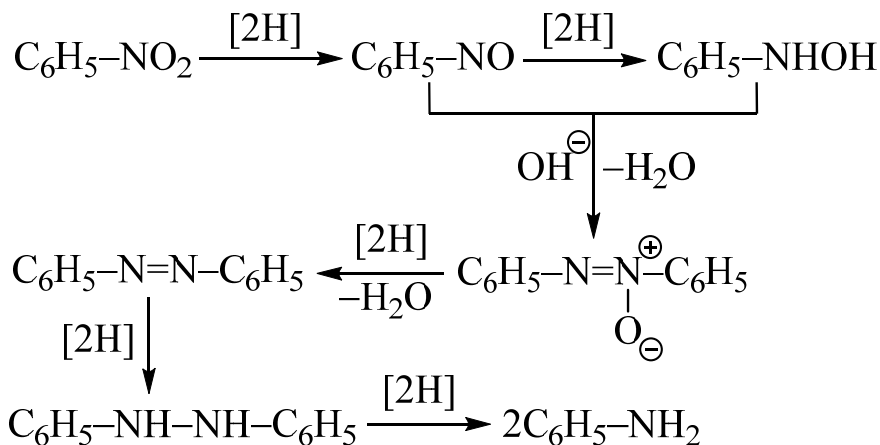
Поскольку нитрогруппа является сильной электроноакцепторной группой, ароматические нитросоединения могут вступать в реакции *ароматического нуклеофильного замещения* ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$):



Для восстановления ароматических нитросоединений можно применять различные реагенты: $\text{Zn} + \text{HCl}$, $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4$, SnCl_2 , NaSH и ряд других. Общую последовательность процесса восстановления нитробензола в кислой среде можно представить следующим образом:



Восстановление нитробензола в щелочной среде сопровождается образованием ряда промежуточных продуктов:



Алифатические нитросоединения легко восстанавливаются до аминов водородом в присутствии никелевого катализатора:

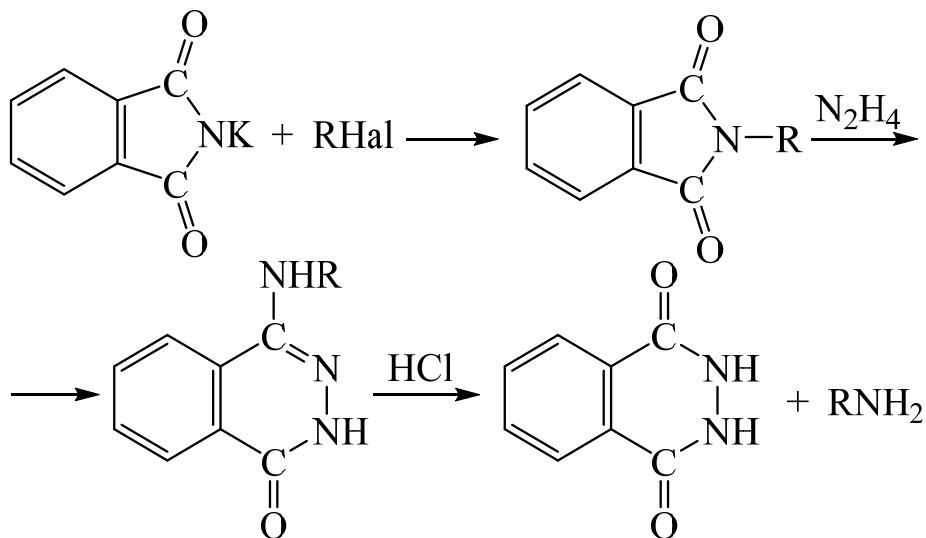


Способы получения

1. *Аммонолиз галогенпроизводных.* Как правило, в данной реакции образуется смесь различных продуктов, поэтому для получения первичных аминов используют избыток аммиака:

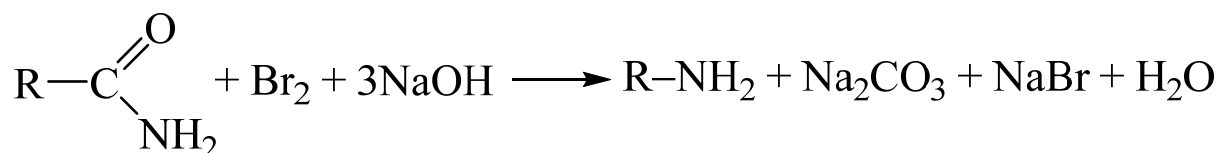


Другим способом получения первичных аминов является *синтез Габриэля*:

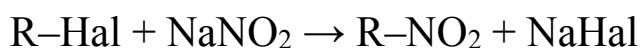


Для получения аминов также применяются *реакции восстановления нитросоединений, амидов и нитрилов*.

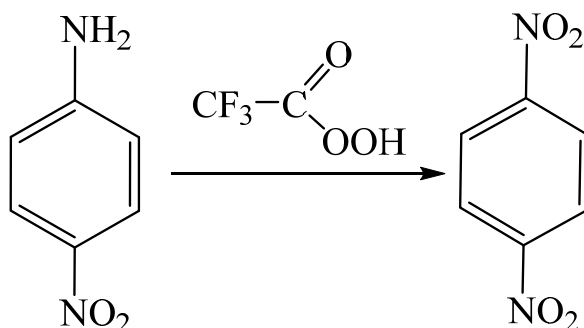
2. *Перегруппировка Гофмана*. Данный процесс происходит при воздействии щелочного раствора галогена на амиды карбоновых кислот, при этом углеродная цепь укорачивается на один атом углерода:



3. Основной способ получения нитросоединений – *прямое нитрование углеводов*. Алифатические нитросоединения также можно получать из первичных и вторичных галогенпроизводных по следующей схеме:



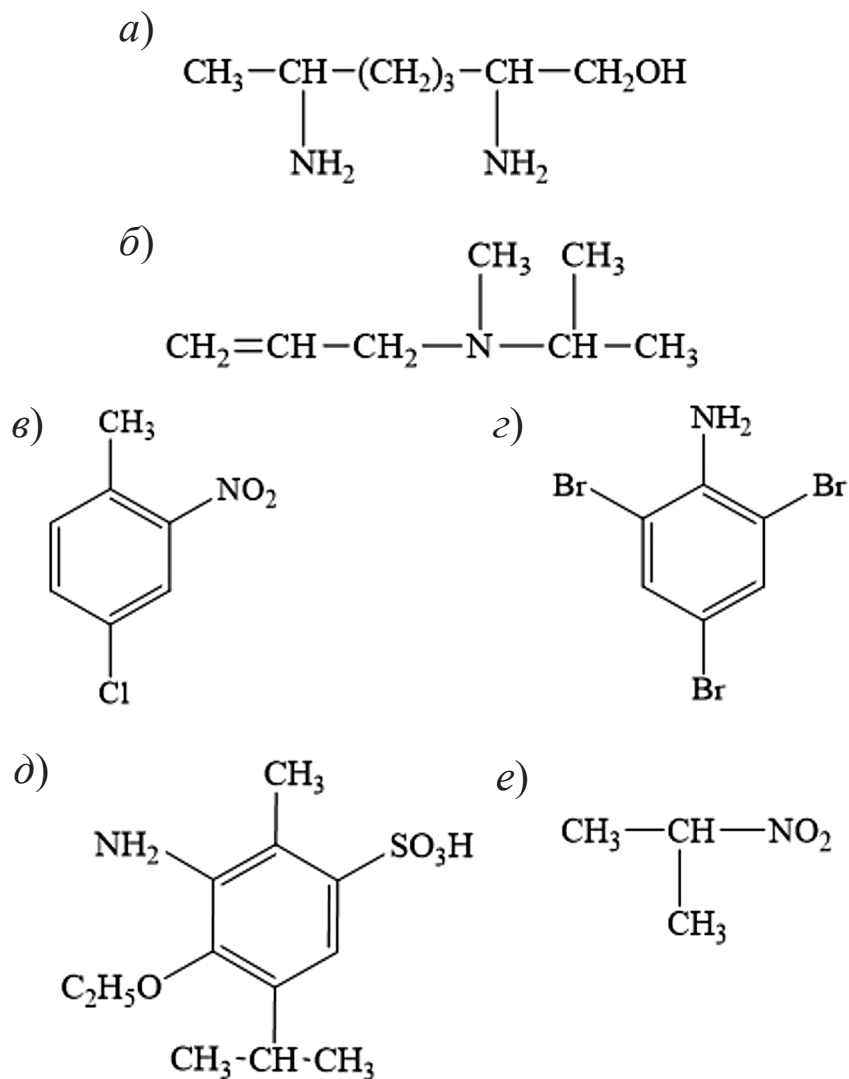
Одним из общих методов получения ароматических нитросоединений является *окисление ароматических аминов трифторнадуксусной кислотой*:



Задачи и упражнения

14.1. Приведите формулы всех изомерных аминов состава $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$. Дайте названия всем полученным соединениям.

14.2. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:



14.3. Расположите перечисленные далее соединения в порядке возрастания их СН-кислотности. Ответ поясните.

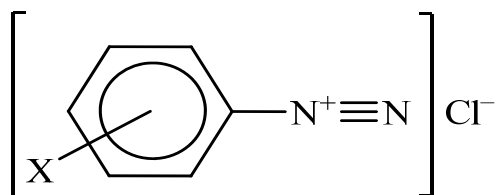
а) ацетон

б) цикlopentadiен

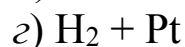
в) нитрометан

г) ацетоуксусный эфир

14.4. В каком порядке будет возрастать термодинамическая стабильность фенилдиазоний-катиона при введении в ароматическое ядро следующих заместителей X: *n*-CH₃, *o*-Br, *o*-NO₂, *n*-OCH₃?



14.5. Укажите, какие продукты преимущественно образуются при взаимодействии *m*-нитротолуола со следующими реагентами:



14.6. Напишите уравнения следующих реакций:

а) анилин + серная кислота (при нагревании) $\rightarrow$

б) этиламин + *n*-толуолсульфохлорид $\rightarrow$

в) 1-нафтиламин + уксусный ангидрид $\rightarrow$

г) 1-аминопентан + этилмагнийбромид $\rightarrow$

д) третбутиламин + азотистая кислота $\rightarrow$

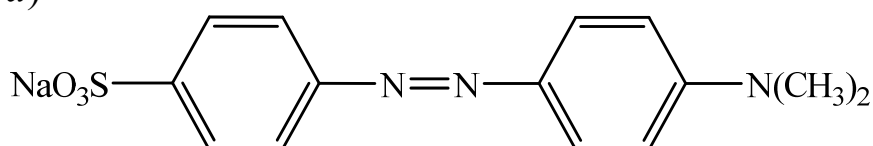
е) диазометан + фенол $\rightarrow$

ж) аммиак + формальдегид $\rightarrow$

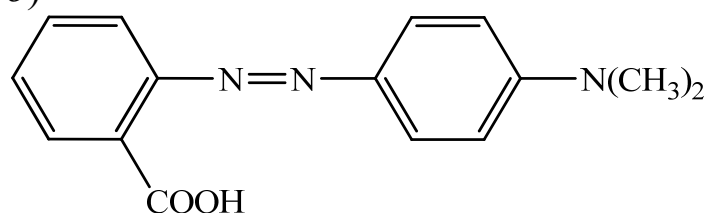
з) бензонитрил + алюмогидрид лития $\rightarrow$

14.7. Предложите способы синтеза следующих азокрасителей, исходя из бензола и других необходимых реагентов:

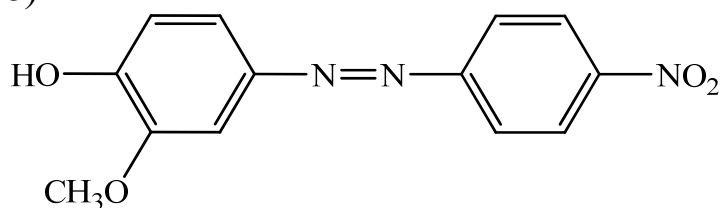
а)

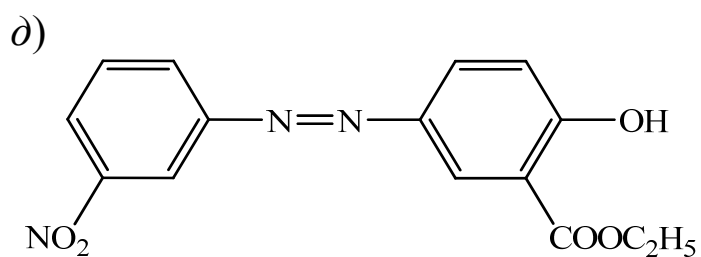
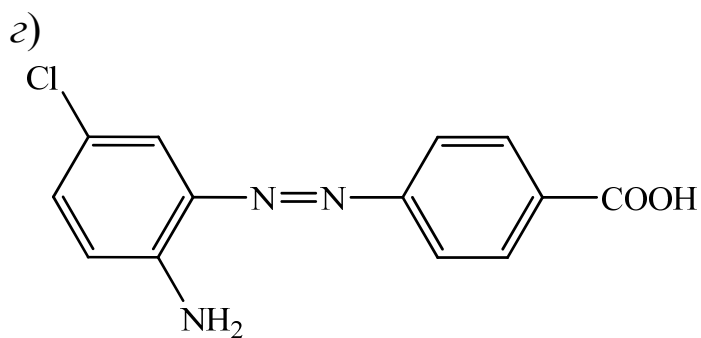


б)



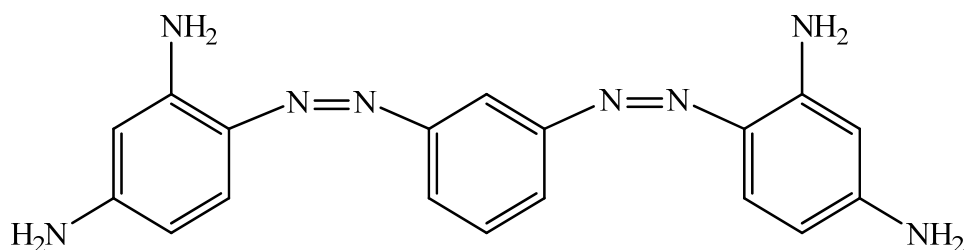
в)



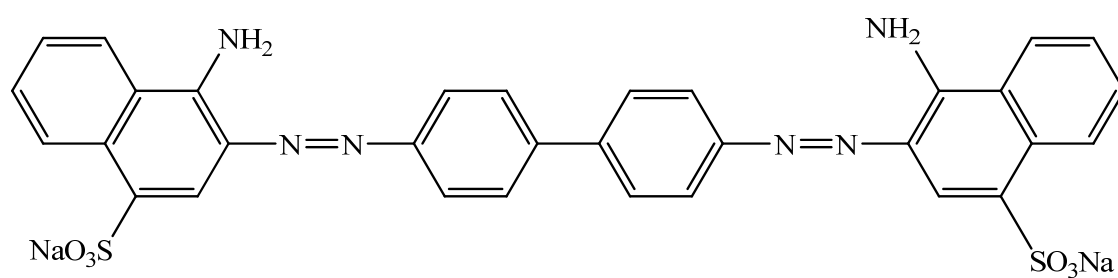


14.8. Укажите, из каких соединений в результате диазотирования и азосочетания были получены следующие азокрасители:

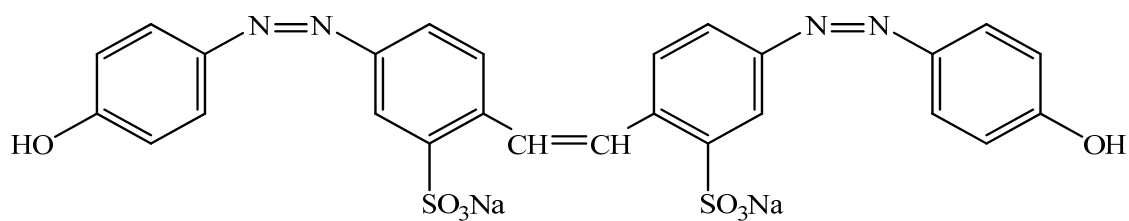
а) коричневый Бисмарка



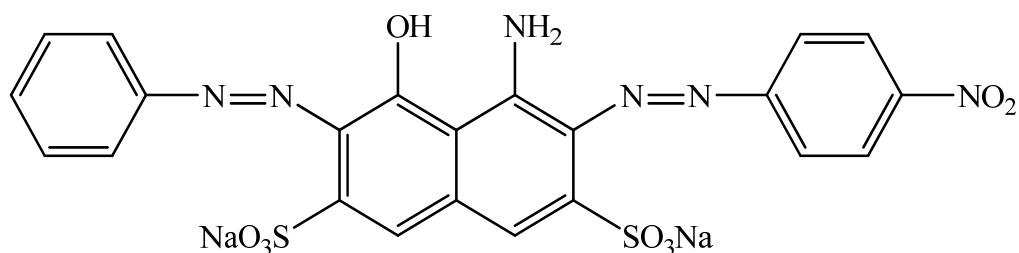
б) Конго красный



в) бриллиантовый желтый



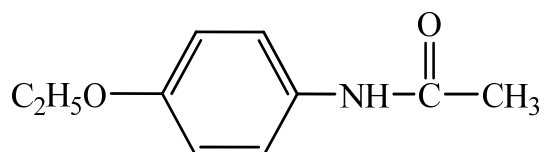
г) кислотный сине-черный



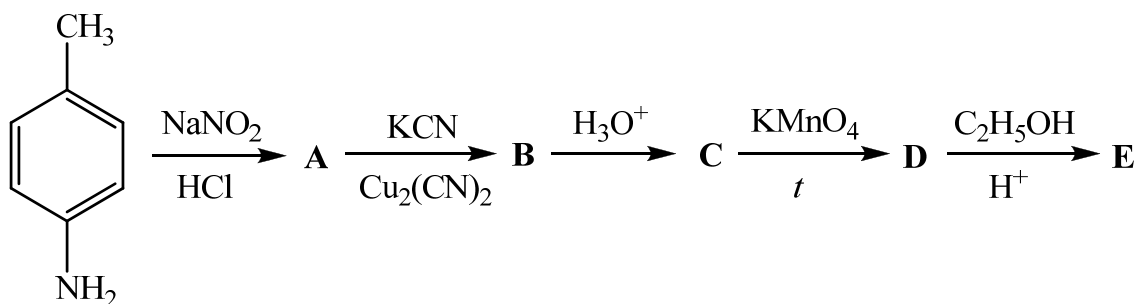
14.9. Определите строение вещества C_7H_9N , которое дает положительную изонитрильную пробу, образует устойчивую соль диазония, взаимодействует с уксусным ангидридом. При окислении продукта ацетилирования данного вещества получается *n*-ацетаминобензойная кислота.

14.10. Определите строение вещества $C_4H_4N_2$, которое не обладает основными свойствами, при гидрировании превращается в соединение $C_4H_{12}N_2$, способное реагировать с минеральными кислотами, а при взаимодействии со смесью нитрита натрия с соляной кислотой превращается в бутандиол-1,4.

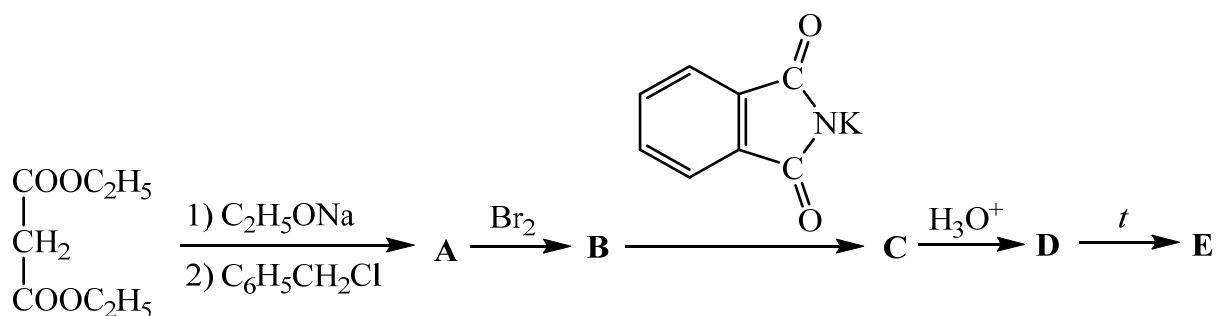
14.11. Фенацетин применяется в качестве жаропонижающего и обезболивающего средства. Предложите способ синтеза фенацетина из *n*-нитроанилина:



14.12. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



14.13. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



14.14. Укажите, каким образом при помощи реакции Габриэля можно синтезировать следующие вещества:

- | | |
|----------------------|------------------------|
| <i>a)</i> бутиламин | <i>б)</i> изобутиламин |
| <i>в)</i> бензиламин | <i>г)</i> этаноламин |

14.15. Покажите, как можно осуществить следующие превращения:

- диэтималонат $\rightarrow$ 3-аминопентан
- ацетон $\rightarrow$ изобутиламин
- ацетилен $\rightarrow$ изопропиламин
- пропанол-1 $\rightarrow$ этиламин
- метанол $\rightarrow$ диметиламин
- этилен $\rightarrow$ тетраметилендиамин

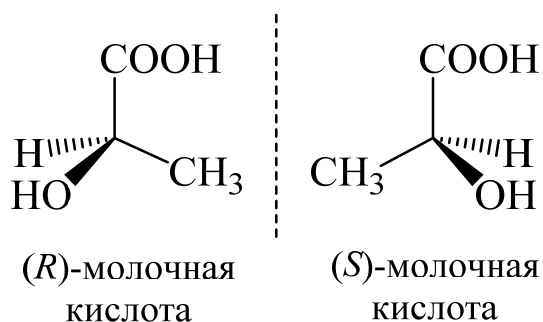
14.16. Укажите, каким образом из бензола можно синтезировать следующие вещества:

- | | |
|--------------------------------------|--|
| <i>a)</i> <i>m</i> -дибромбензол | <i>б)</i> <i>n</i> -динитробензол |
| <i>в)</i> <i>m</i> -фталевую кислоту | <i>г)</i> <i>n</i> -броманилин |
| <i>д)</i> 2,4-динитроанилин | <i>е)</i> <i>N</i> -метил- <i>n</i> -фенилендиамин |

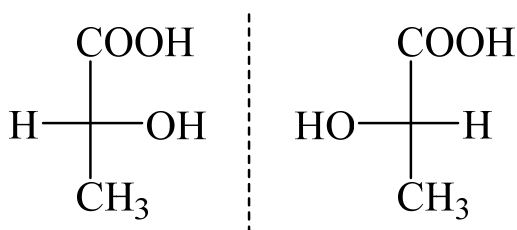
Т е м а 15

ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ГИДРОКСИ-, ОКСО- И АМИНОКИСЛОТЫ)

Строение. Для большинства гидрокси- и аминокислот характерно явление *оптической изомерии*. Все органические соединения, имеющие в своем составе асимметрический атом углерода, существуют в виде *энантиомеров* – стереоизомеров, молекулы которых относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение:



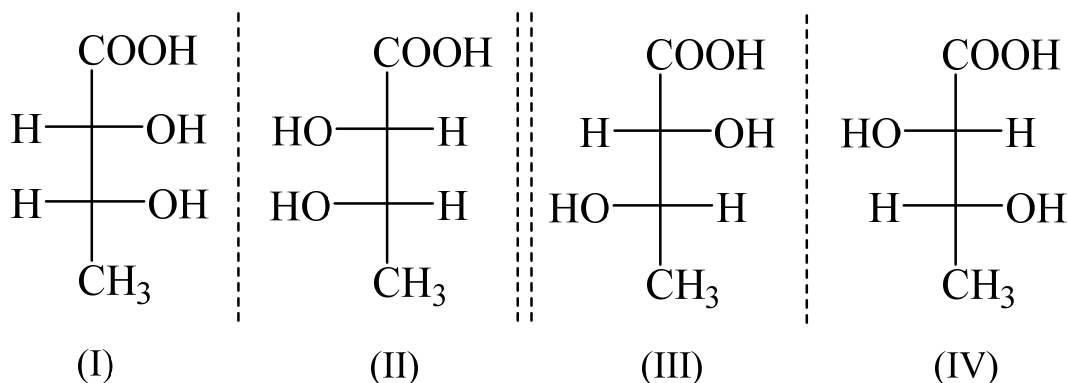
Асимметрический атом углерода – это тетраэдрический атом с четырьмя различными заместителями. Для изображения энантиомеров часто используют *проекционные формулы Фишера*:



В настоящее время для обозначения конфигурации асимметрических атомов углерода применяется *R,S-номенклатура*, базирующаяся на *правиле последовательности Кана – Ингольда – Прелога*, согласно которому старшим является заместитель с бóльшим атомным номером. Конфигурацию асимметрического атома определяют следующим образом: располагают все заместители по старшинству (чем больше атомный номер, тем старше заместитель) и рассматривают молекулу со стороны, противоположной самому младшему заместителю, при этом оставшиеся заместители располагаются в углах треугольника. Если

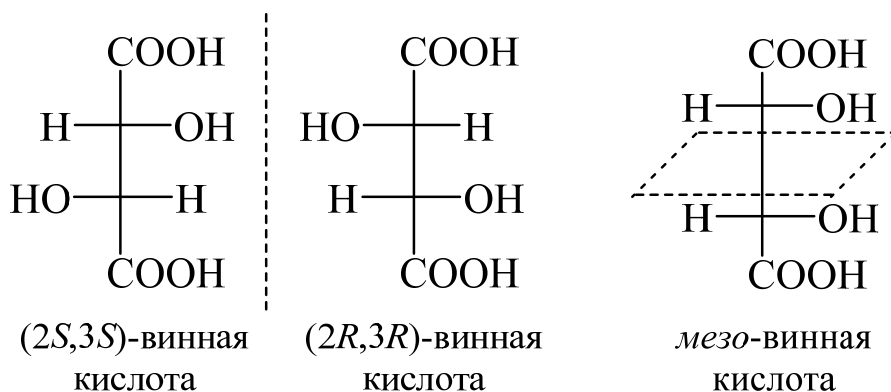
старшинство заместителей уменьшается по часовой стрелке, то конфигурацию асимметрического атома обозначают символом *R*, если против часовой – то *S*. Если в заместителях присутствуют одинаковые атомы, то старшинство определяют по первой точке их различия.

Молекулы, в составе которых находятся два или более асимметрических атома углерода, могут существовать в виде *диастереомеров* – стереоизомеров, молекулы которых не относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение. Общее число стереоизомеров может быть определено по формуле $N = 2^n$, где N – число стереоизомеров, а n – число асимметрических атомов углерода. Таким образом, молекулы с двумя асимметрическими атомами углерода существуют в виде четырех стереоизомеров:



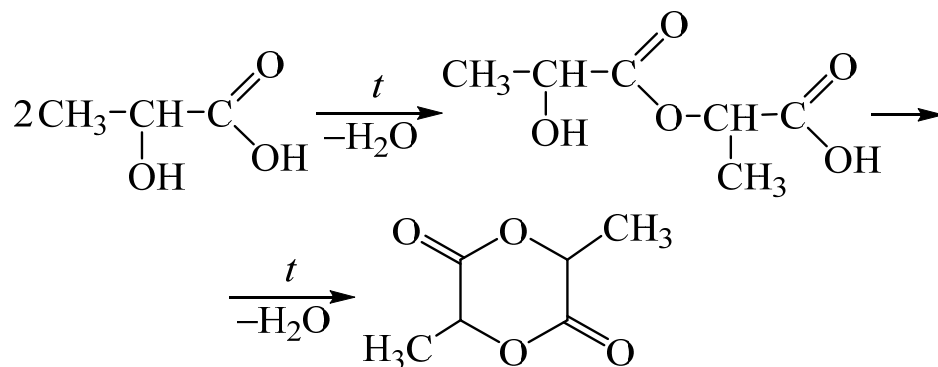
Пары стереоизомеров (I) и (II), а также (III) и (IV) представляют собой энантиомерные пары, но отдельные стереоизомеры из этих пар не относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение и являются диастереомерами. В таких молекулах конфигурация каждого асимметрического атома углерода обозначается отдельно по тем же правилам, что и для соединений с одним асимметрическим атомом.

В случае, когда асимметрические атомы углерода имеют одинаковое окружение, общее число стереоизомеров не соответствует формуле 2^n . Например, молекула винной (2,3-дигидроксипентандиовой) кислоты существует в виде трех изомеров – двух энантиомеров и оптически неактивной *мезоформы*, молекула которой ахиральна, так как имеет плоскость симметрии:

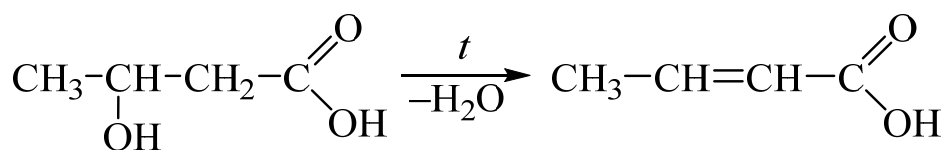


Химические свойства

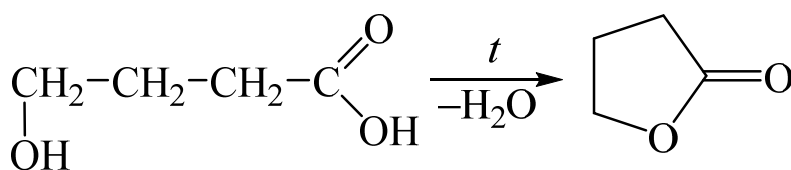
1. *Термическая дегидратация гидроксикислот.* При нагревании α-гидроксикислот происходит *межмолекулярная этерификация*, в результате которой образуются циклические *лактиды*:



β-Гидроксикислоты при нагревании подвергаются *дегидратации* с образованием α,β-ненасыщенных карбоновых кислот:

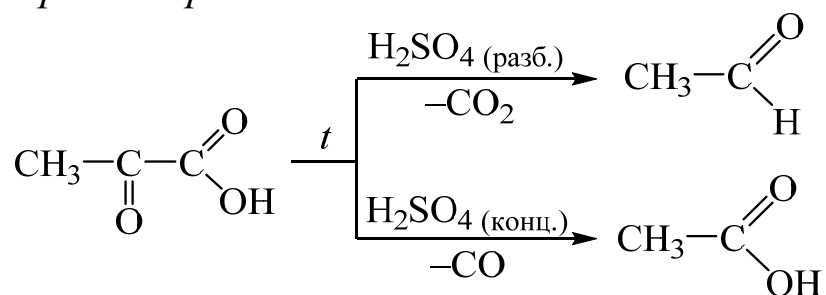


При нагревании в кислой среде γ- и δ-гидроксикислоты легко вступают в реакцию *внутримолекулярной этерификации* с образованием *лактонов*:

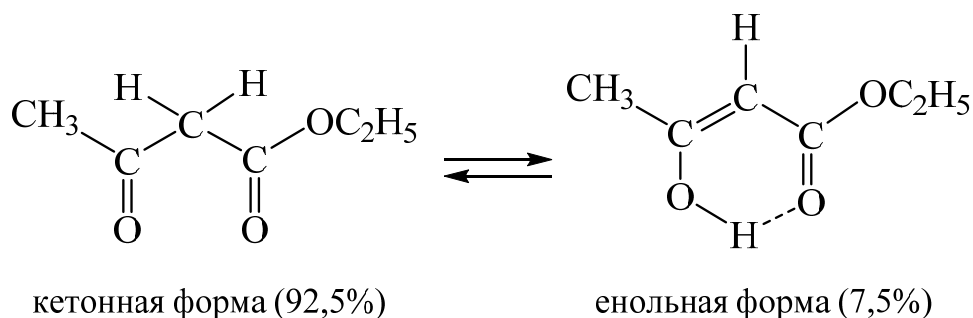


2. α-Оксокислоты при нагревании с разбавленными минеральными кислотами подвергаются *декарбоксилированию*, в то

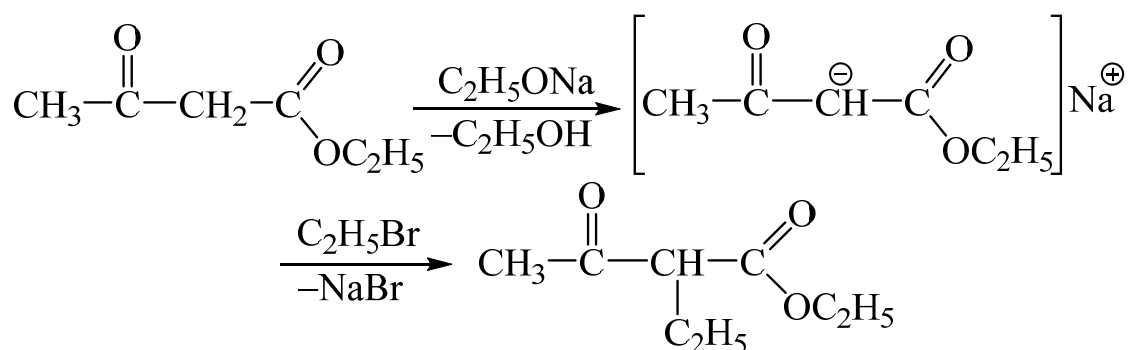
время как нагревание с концентрированной серной кислотой приводит к *декарбонилированию*:



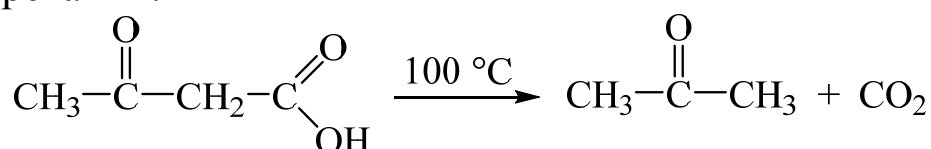
3. *Реакции β-оксокислот.* Для 1,3-дикарбонильных соединений, в том числе β-оксокислот и их сложных эфиров, характерна кето-енольная таутомерия, обусловленная переносом протона от α-СН-кислотного центра к атому кислорода карбонильной группы. Енольная форма в молекуле ацетоуксусного эфира стабилизирована образованием внутримолекулярной водородной связи:



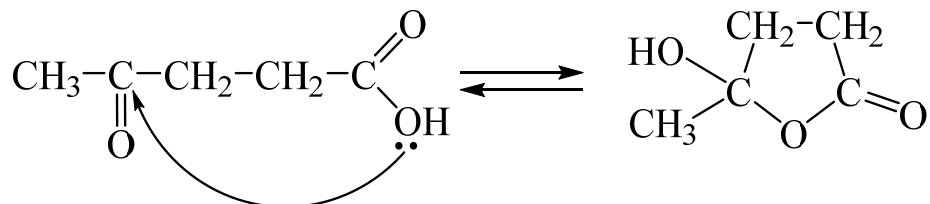
Ацетоуксусный эфир находит широкое применение в органическом синтезе в качестве соединения с активной метиленовой группой. Одной из наиболее важных в синтетическом плане реакций ацетоуксусного эфира является *алкилирование*:



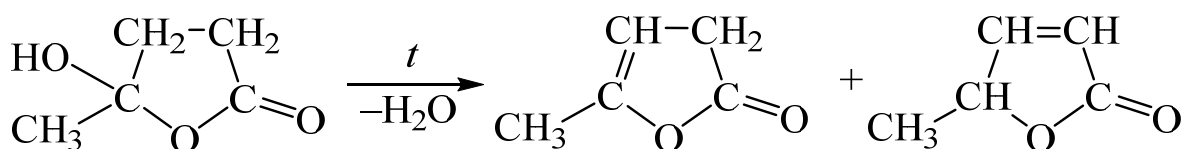
β-Оксокислоты легко подвергаются декарбоксилированию при нагревании:



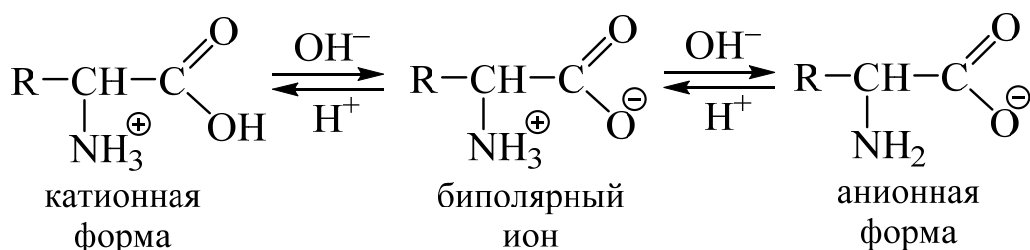
4. Специфическим свойством γ - и δ -оксокислот является их способность к *кольчато-цепной таутомерии*, возникающей вследствие обратимого внутримолекулярного нуклеофильного присоединения гидроксильной группы к карбонильной группе:



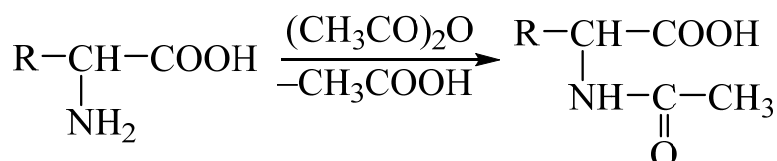
Образующиеся в данной реакции гидроксилактоны при нагревании способны отщеплять молекулу воды с образованием изомерных ненасыщенных лактонов, из которых преимущественно образуется лактон с сопряженной системой π -связей:



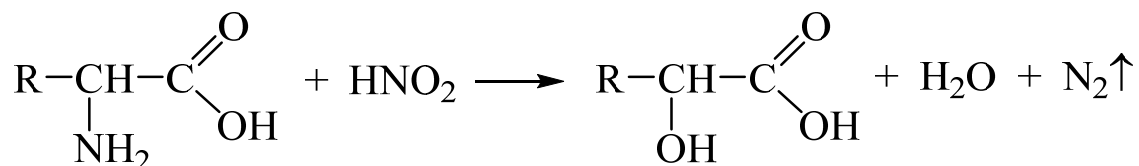
5. *Кисотно-основные свойства аминокислот.* Аминокислоты являются амфотерными соединениями из-за одновременного наличия в их составе основной и кислотной функциональных групп. В кристаллическом состоянии аминокислоты существуют в форме *биполярного иона (цвиттер-иона)*, а в водных растворах существует равновесие между катионной, анионной и биполярной формами:



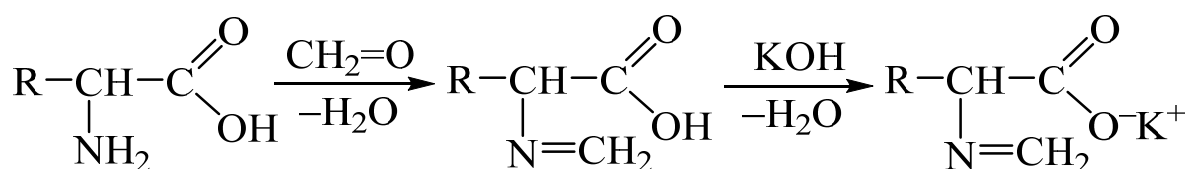
6. *Реакции аминогруппы в аминокислотах.* Аминогруппа в аминокислотах достаточно легко подвергается *ацилированию* хлорангидридами и ангидридами:



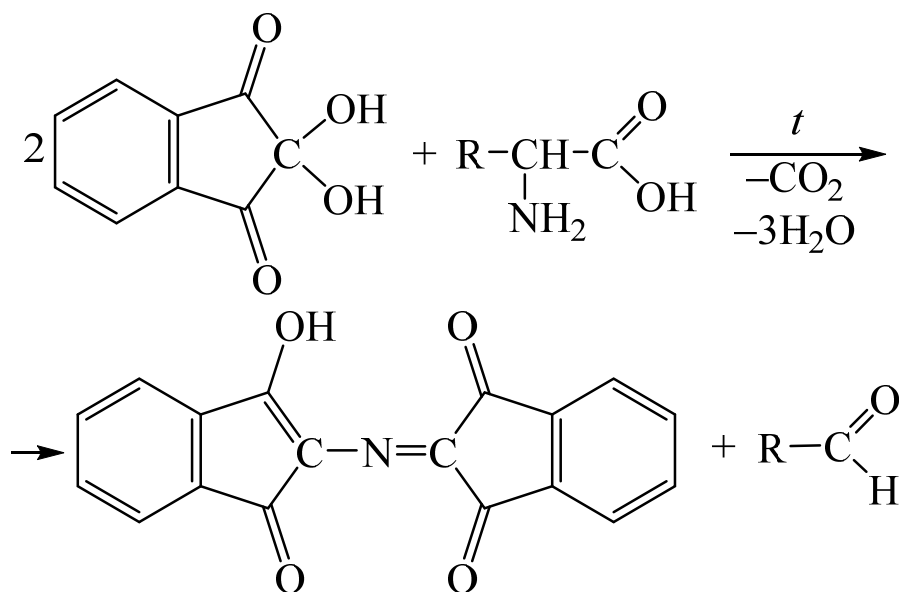
Аминокислоты, содержащие первичную аминогруппу, подвергаются *дезаминированию* в реакции с азотистой кислотой, данная реакция известна как *метод Ван Слайка*, при помощи которого количественно определяют аминокислоты по объему выделившегося азота:



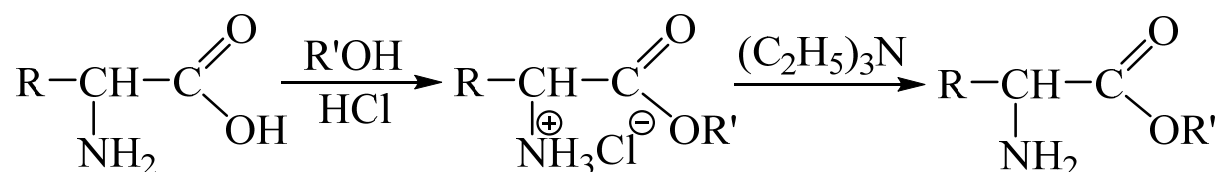
Для количественного определения аминокислот используют также *формольное титрование (метод Сёренсена)*. Сущность данного метода заключается в предварительной обработке аминокислоты избытком формальдегида с последующим титрованием щелочью:



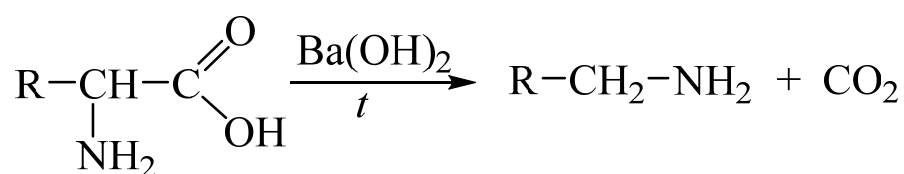
Окислительное дезаминирование α -аминокислот под действием нингидрина лежит в основе *нингидриновой пробы* – качественной реакции на аминокислоты, результатом которой является образование красителя сине-фиолетового цвета (*пурпур Руэмана*):



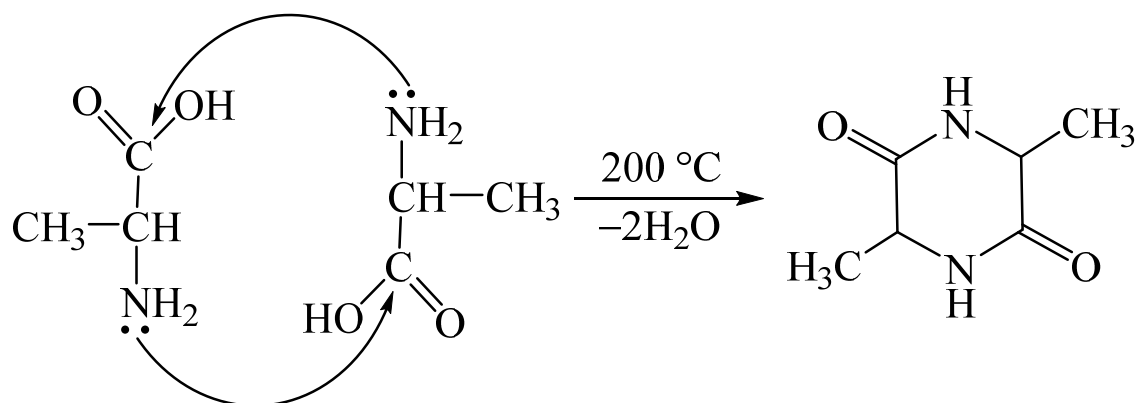
7. *Этерификация аминокислот.* Эту реакцию осуществляют действием сухого хлороводорода на смесь безводного спирта и аминокислоты с последующей обработкой третичным амином:



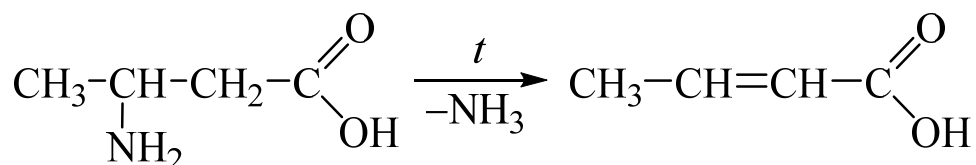
8. *Термические превращения аминокислот.* α -Аминокислоты при нагревании в присутствии гидроксида бария подвергаются декарбоксилированию с образованием аминов:



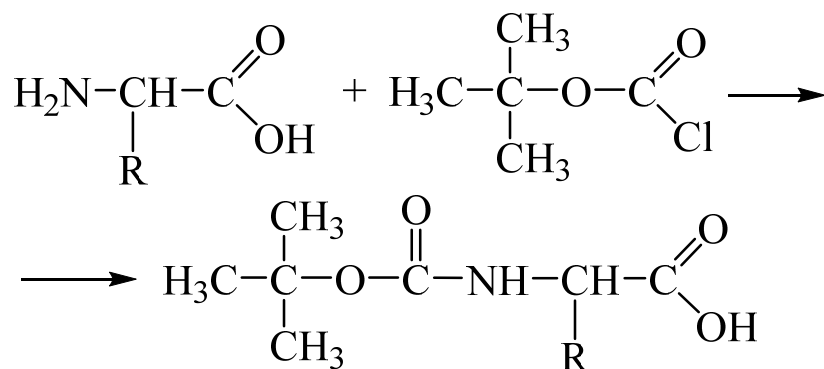
При нагревании до 200 °С α -аминокислоты превращаются в циклические диамиды (*дикетопиперазины*):



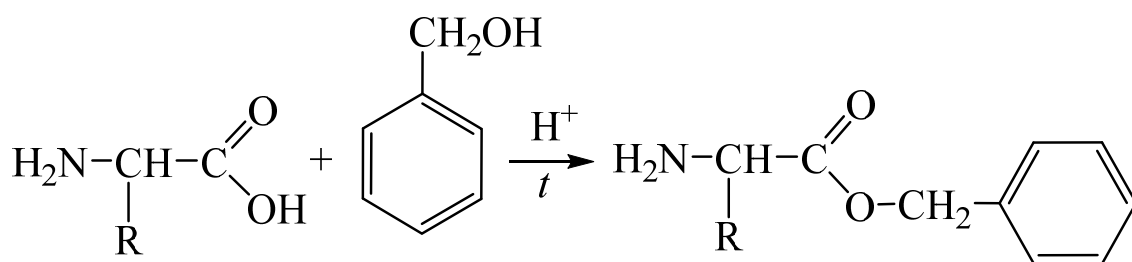
β -Аминокислоты при нагревании отщепляют молекулу аммиака с образованием α,β -ненасыщенных кислот:



γ - и δ -Аминокислоты при нагревании вступают во внутри-молекулярную реакцию с образованием циклических амидов – *лактамов*:

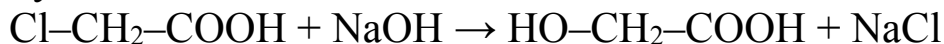


Карбоксильную группу можно защитить, например, путем реакции с бензиловым спиртом:



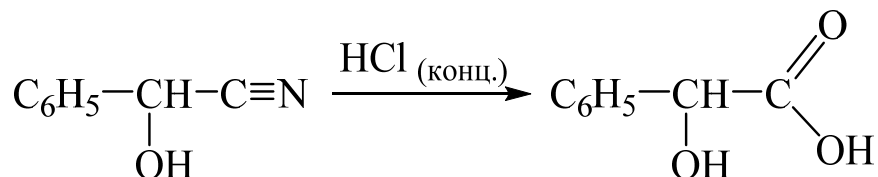
Способы получения

1. Один из способов синтеза α -гидроксикислот – *щелочной гидролиз галогенокислот*, который применяется в промышленности для получения гликолевой кислоты:

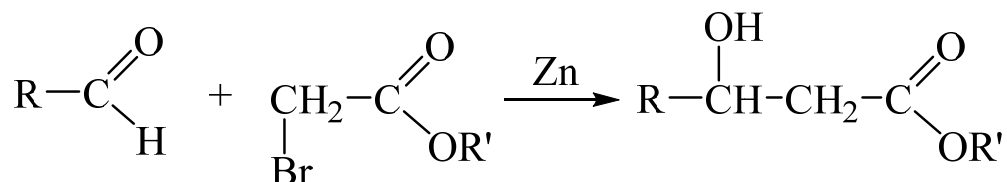


β -Гидроксикислоты получить таким способом не удастся, так как они в щелочной среде легко вступают в реакцию элиминирования с образованием α,β -ненасыщенных кислот.

2. *Циангидринный способ* благодаря легкости получения гидроксинитрилов является наиболее общим методом синтеза α -гидроксикислот:

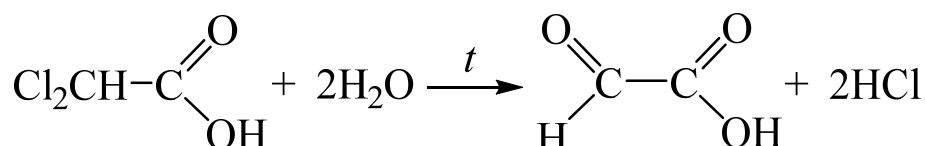


3. Сложные эфиры β -гидроксикислот можно получать *реакцией Реформатского*, которая представляет собой взаимодействие сложных эфиров α -галогенокислот с карбонильными соединениями в присутствии металлического цинка:

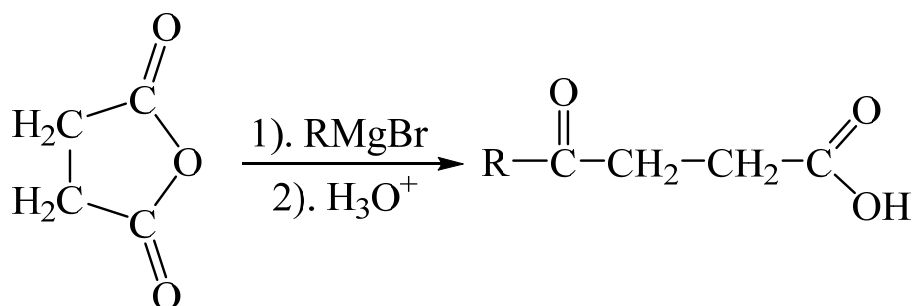


Реакция Реформатского протекает с промежуточным образованием цинкорганического соединения.

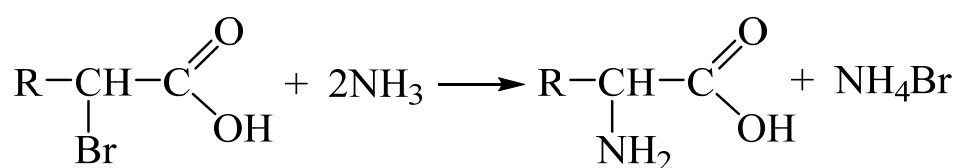
4. Общим способом получения оксокислот является *гидролиз геминальных дигалогенокислот*:



5. Один из способов синтеза γ -оксокислот – *реакция янтарного ангидрида с магниорганическими соединениями*:

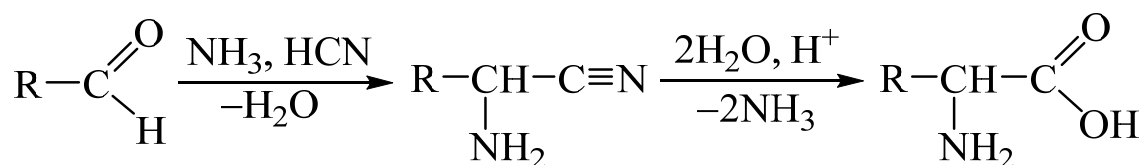


6. Классическим методом получения аминокислот является *аммонолиз α -галогенокислот*:

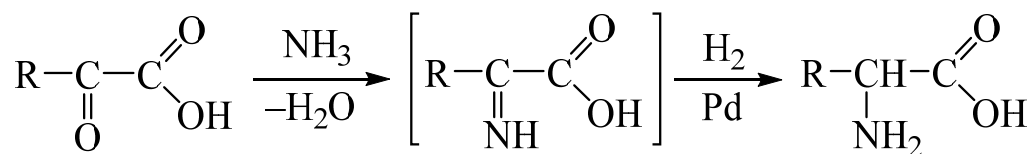


Альтернативный способ получения аминокислот – *аминирование галогенокислот фталимидом* (вариант синтеза Габриэля).

7. *Синтез Штреккера – Зелинского*. Данный способ предполагает предварительное получение α -аминонитрила, который затем подвергается гидролизу с образованием α -аминокислот:

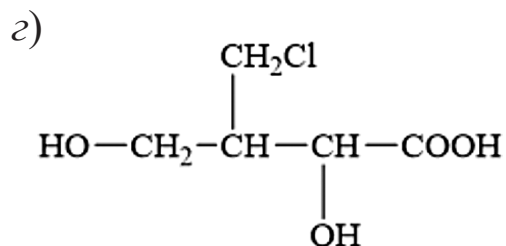
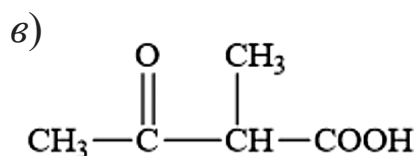
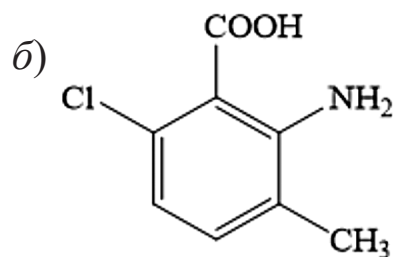
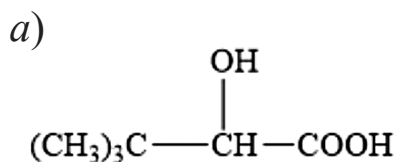


8. Восстановительное аминирование оксокислот осуществляется при каталитическом гидрировании оксокислот в присутствии аммиака:



Задачи и упражнения

15.1. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:



15.2. Расположите перечисленные далее кислоты в порядке возрастания их кислотности. Для этого отнесите данные значения pK_a (3,86; 2,50; 4,88; 3,77) к указанным соединениям:

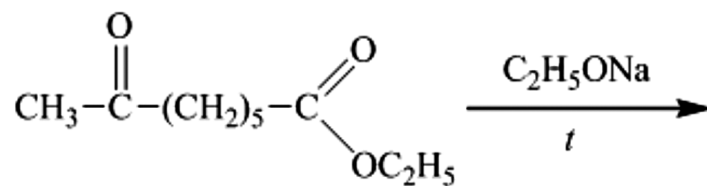
- | | |
|----------------------------|--------------------------|
| a) пировиноградная кислота | б) пропионовая кислота |
| в) молочная кислота | г) ацетоуксусная кислота |

15.3. Укажите, в какой форме находится каждая из следующих аминокислот в водном растворе при pH, равном 2, 6 и 12:

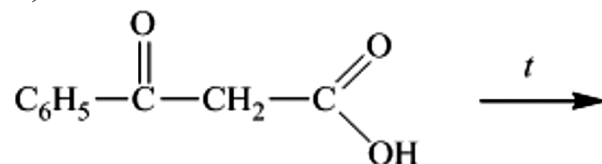
- | | |
|-------------------------|------------|
| a) аланин | б) тирозин |
| в) лейцин | г) валин |
| д) глутаминовая кислота | е) лизин |

15.4. Напишите схемы следующих реакций:

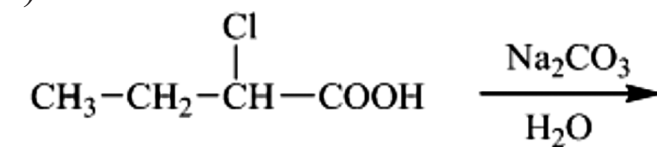
а)



б)

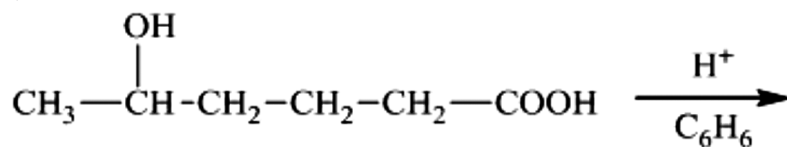


в)

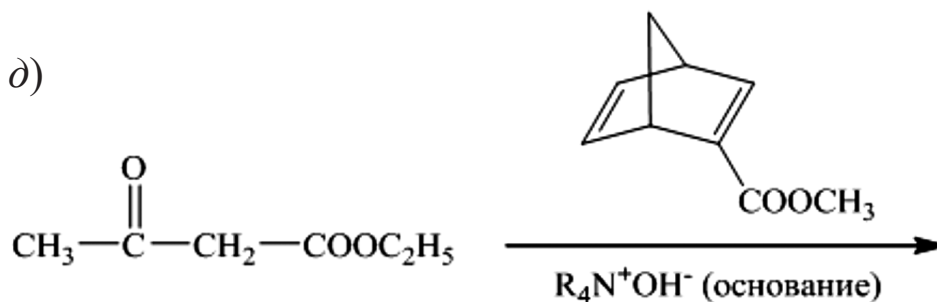


(*R*)-2-хлорбутановая кислота

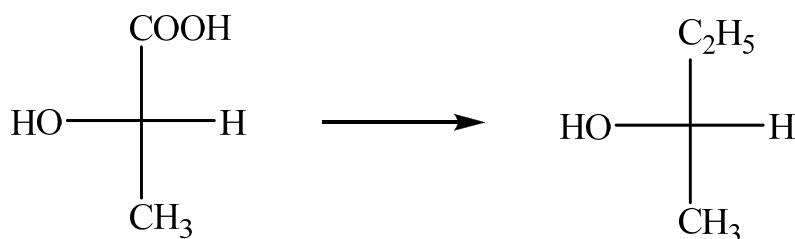
г)



д)

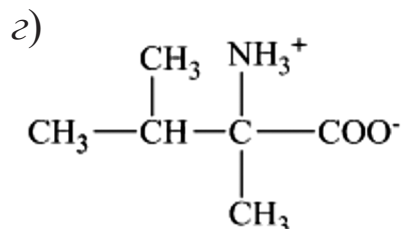
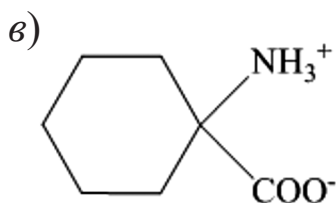
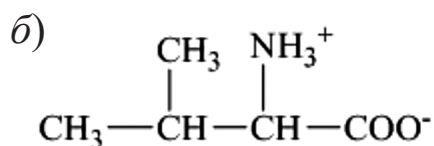
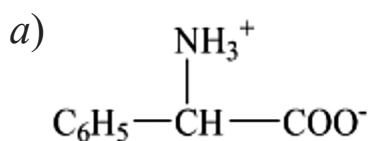


15.5. Молочная кислота часто используется для установления конфигурации многих соединений, например оптически активного бутанола-2:

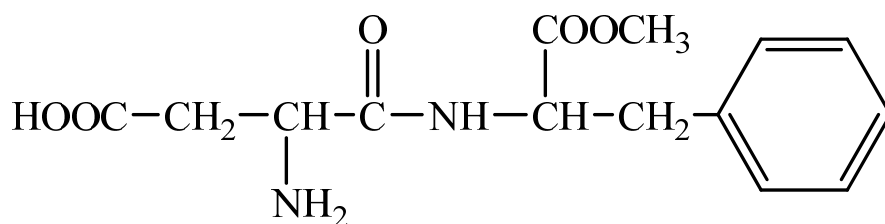


Для этого карбоксильную группу молочной кислоты превратили в этильную следующим способом: $-\text{COOH} \rightarrow -\text{COOR} \rightarrow -\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow -\text{CH}_2\text{OTs} \rightarrow -\text{CH}_2\text{I} \rightarrow \text{CH}_2\text{CN} \rightarrow -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTs} \rightarrow -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} \rightarrow -\text{CH}_2\text{CH}_3$. Укажите в приведенной последовательности реакций реагенты и условия. Какую конфигурацию имеют исходная молочная кислота и полученный бутанол-2?

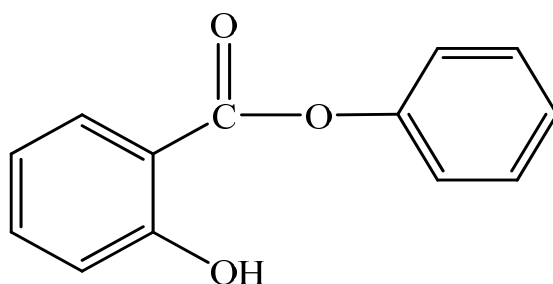
15.6. Предложите схемы синтеза следующих аминокислот:



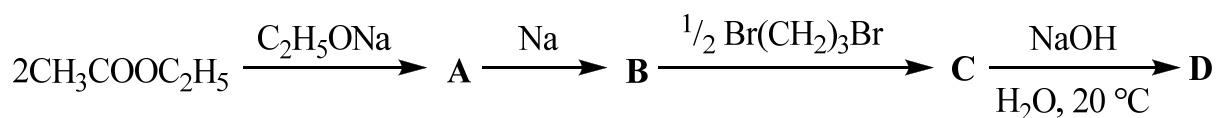
15.7. Дипептид аспартам широко используется в качестве подсластителя (примерно в 160–200 раз слаще сахара). Напишите схему полного гидролиза аспартама.



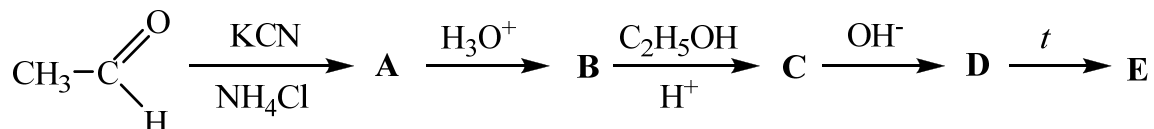
15.8. Салол (фенилсалицилат) применяется в качестве антисептического средства. Предложите способ синтеза салола из фенола.



15.9. Расшифруйте цепочку превращений:



15.10. Расшифруйте цепочку превращений:



15.11. Поясните, каким образом при помощи реакции Реформатского можно синтезировать следующие вещества:

- 3-окси-3-метилбутановую кислоту
- 3-окси-3-метилпентановую кислоту
- β -окси- β -фенил- α -метилпропионовую кислоту
- β -окси- β -фенилмасляную кислоту

15.12. Укажите, каким образом из бензола и необходимых реагентов можно синтезировать следующие вещества:

- n*-аминосалициловую кислоту
- миндальную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}(\text{OH})\text{—COOH}$)

15.13. Укажите, каким образом из ацетоуксусного эфира и необходимых реагентов можно синтезировать следующие вещества:

- | | |
|------------------------------|----------------------|
| а) гексанон-2 | б) 4-метилпентанон-2 |
| в) гександион-2,5 | г) бутановую кислоту |
| д) 2-метилпропановую кислоту | е) уксусную кислоту |
| ж) 3-метилбутановую кислоту | з) 2,2-дихлогексан |

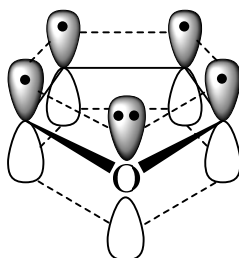
15.14. Напишите структурные формулы и все стадии синтеза следующих трипептидов:

- | | |
|----------------|----------------|
| а) Ala-Glu-Pro | б) Leu-Phe-Ala |
|----------------|----------------|

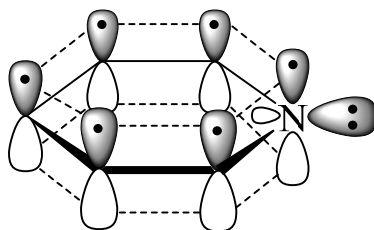
Т е м а 16

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Строение. В молекулах пиррола, фурана и тιοфена гетероатомы находятся в sp^2 -гибридном состоянии, а их неподеленная электронная пара располагается на негибридизованной p -орбитали и участвует в образовании ароматического секстета электронов:

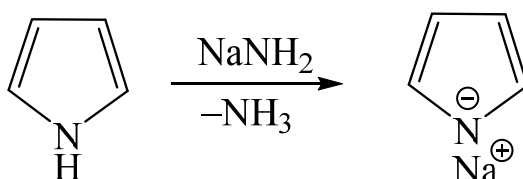


В молекуле пиридина атом азота также находится в sp^2 -гибридном состоянии, однако он предоставляет только один электрон для образования ароматического секстета, который находится на негибридизованной p -орбитали, в то время как неподеленная электронная пара располагается на одной из sp^2 -гибридных орбиталей и не участвует в сопряжении:

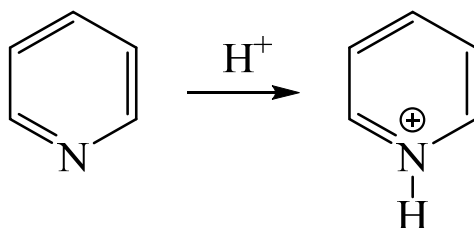


Химические свойства

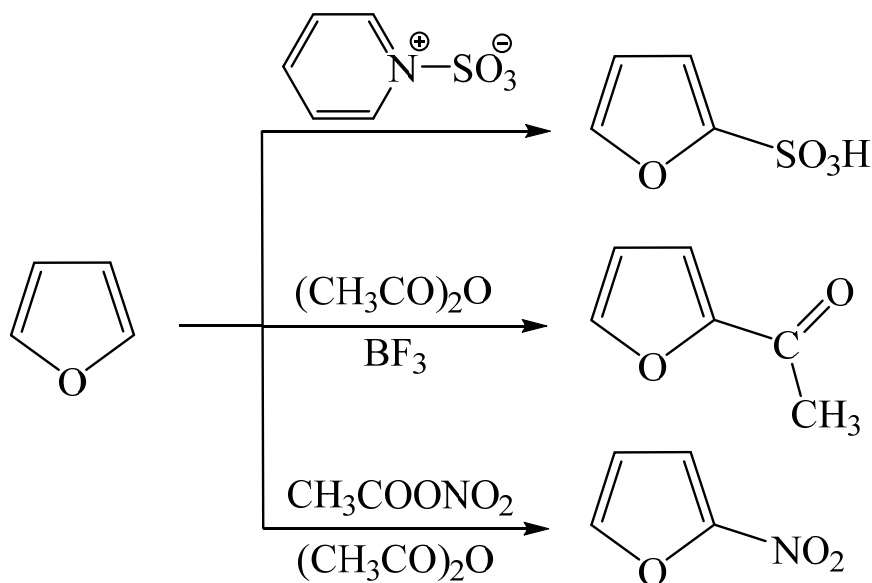
1. *Кислотно-основные свойства.* Неподеленная электронная пара азота в молекуле пиррола участвует в образовании ароматической системы, поэтому пиррол не проявляет основных свойств по сравнению с пиридином и аминами. В то же время при действии сильных оснований пиррол проявляет кислотные свойства, образуя *пирролат-анион*:



Поскольку неподеленная электронная пара пиридина не участвует в образовании ароматической системы, пиридин проявляет основные свойства и протонируется под действием кислот:

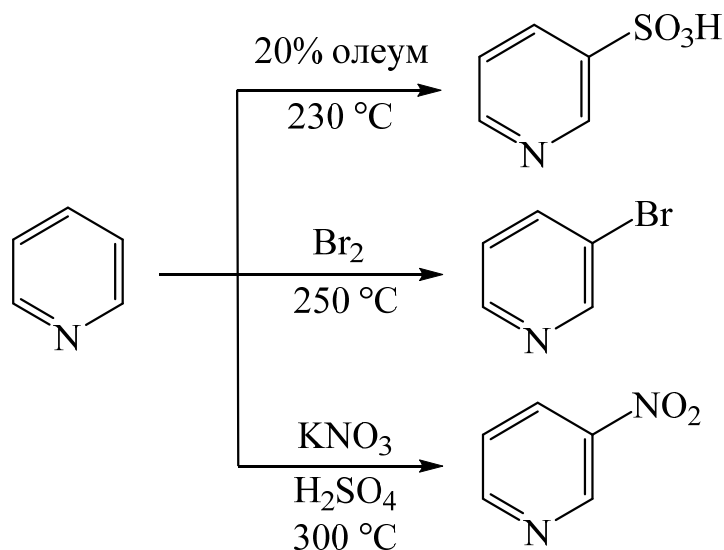


2. *Реакции электрофильного замещения.* Пятичленные гетероциклы чрезвычайно легко вступают в реакции электрофильного замещения, их относительная активность снижается в ряду: пиррол > фуран > тиофен. Электрофильная атака осуществляется преимущественно в α -положение гетероцикла. При нитровании и сульфировании пиррола и фурана необходимо исключение сильнокислой среды, поэтому используют более мягкие реагенты, такие как ацетилнитрат и пиридинсульфотриоксид. Ацетилирование данных соединений легко протекает под действием уксусного ангидрида:

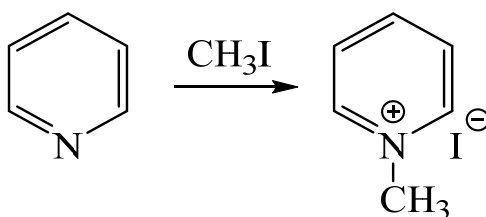


Галогенирование пятичленных гетероциклов из-за их высокой реакционной способности обычно приводит к смеси моно- и полигалогенпроизводных. Тиофен отличается несколько меньшей реакционной способностью и большей устойчивостью к кислотам, поэтому его сульфирование проводят концентрированной серной кислотой при 0 °С.

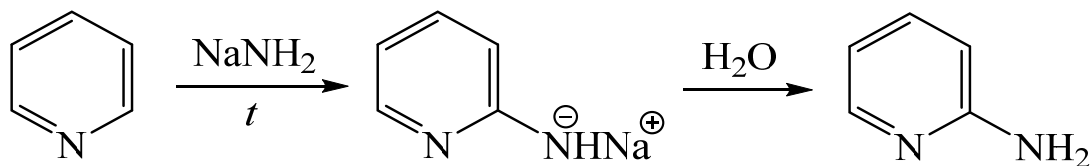
Пиридин малореакционноспособен в реакциях данного типа, его сульфирование, галогенирование и нитрование осуществляется только в очень жестких условиях:



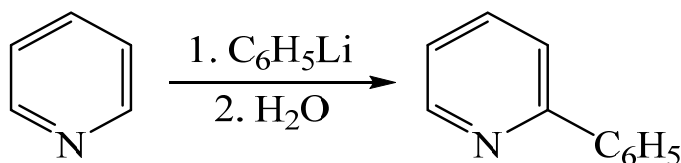
Пиридин не способен вступать в реакцию Фриделя – Крафтса, но легко образует *соли пиридиния* при взаимодействии с алкилирующими реагентами:



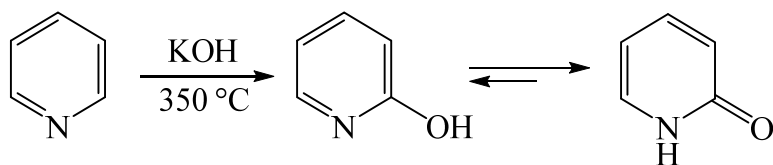
3. *Реакции нуклеофильного замещения.* Из-за электроноакцепторного влияния атома азота пиридин способен вступать в реакции нуклеофильного замещения. Одной из важнейших реакций данного типа является *реакция Чичибабина*:



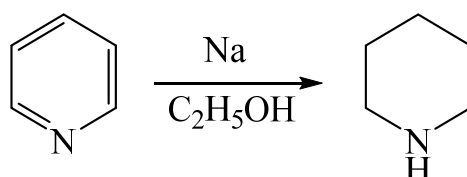
Пиридин также вступает в аналогичное взаимодействие с литийорганическими реагентами:



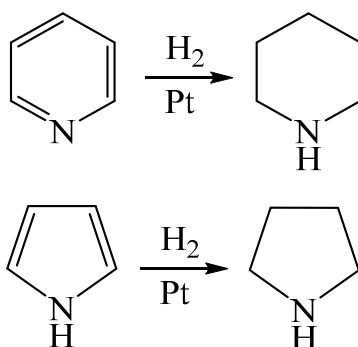
Реакция с гидроксидом калия протекает в очень жестких условиях с образованием 2-гидроксипиридина, который находится в таутомерном равновесии с 2-пиридоном:



4. *Восстановление.* Пиридин достаточно легко восстанавливается при действии металлического натрия в абсолютном этаноле:

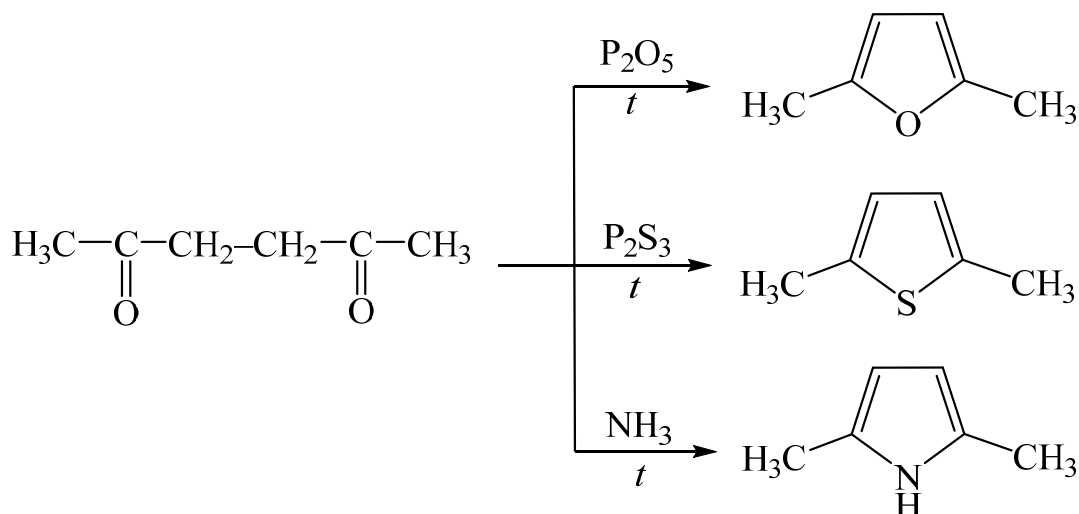


Пиридин, пиррол и фуран подвергаются каталитическому гидрированию над платиновым катализатором:



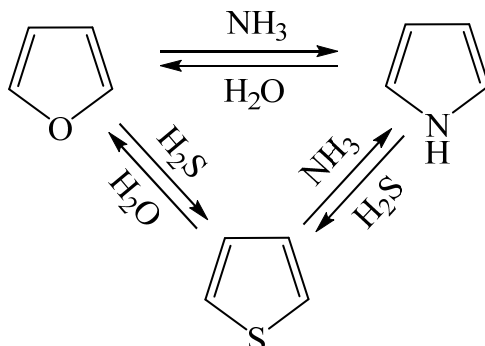
Способы получения

1. Удобным методом синтеза замещенных пятичленных гетероциклов является *реакция Паала – Кнорра*:

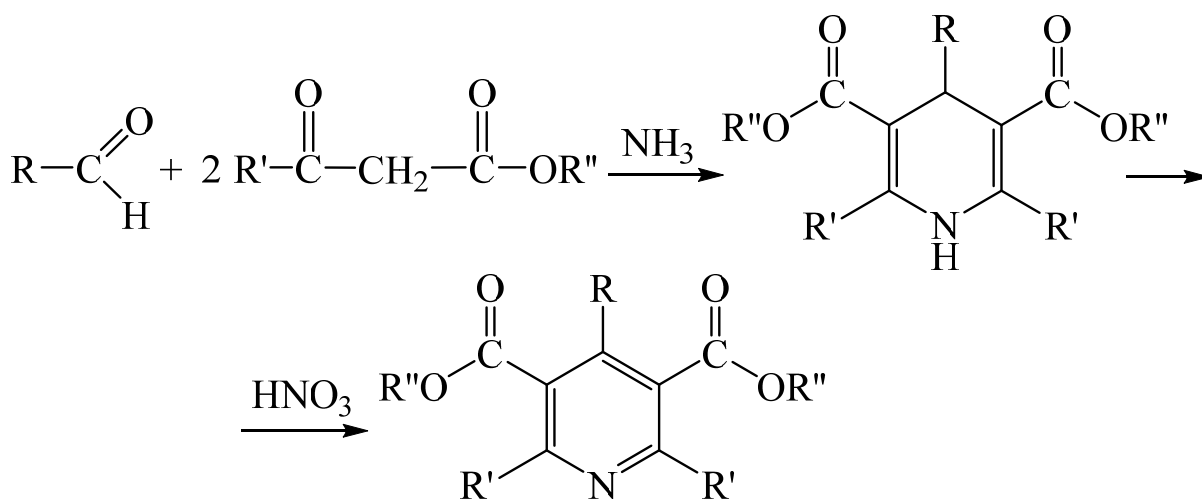


Эту реакцию проводят в запаянных трубках без растворителя.

2. В жестких условиях при 400 °С в присутствии Al_2O_3 пиррол, фуран и тиофен способны переходить друг в друга согласно следующей схеме (реакция Юрьева):

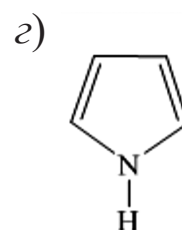
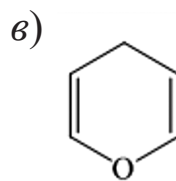
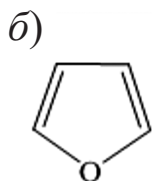
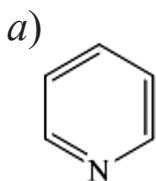


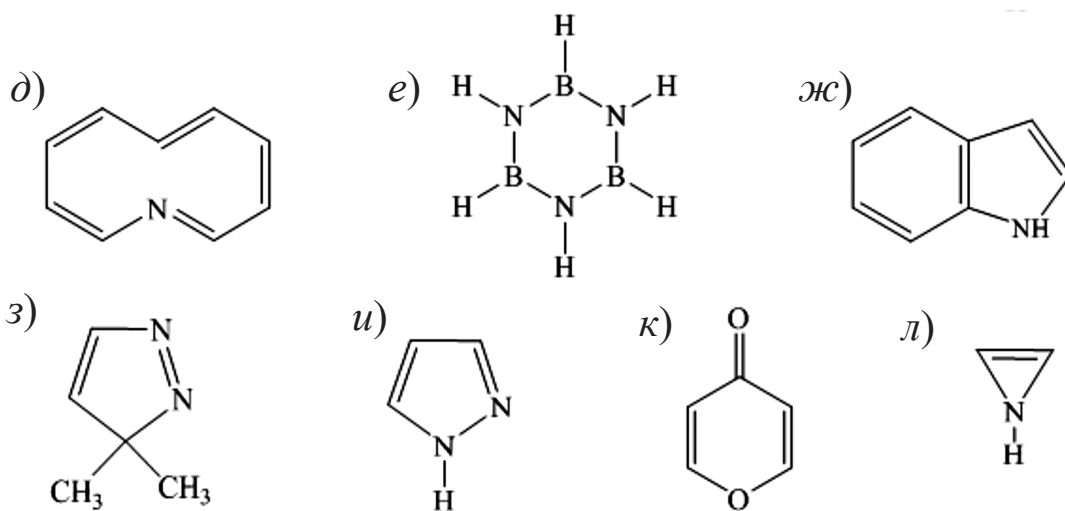
3. Одним из наиболее распространенных препаративных способов получения производных пиридина является *синтез Ганча*:



Задачи и упражнения

16.1. Укажите, какие из приведенных далее гетероциклических соединений проявляют ароматические свойства:





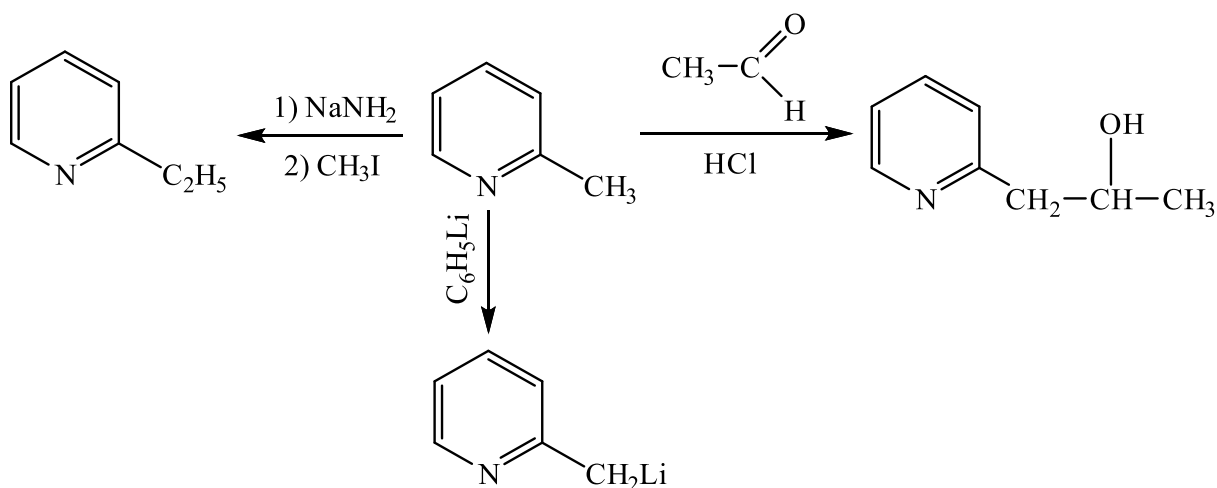
16.2. Расположите перечисленные далее соединения в порядке возрастания их основности. Для этого отнесите данные значения pK_a (BH^+) (4,62; 0,8; 10,94; 5,36; -0,4) к указанным соединениям:

- | | |
|----------------|---------------|
| а) пиридин | б) анилин |
| в) дифениламин | г) диэтиламин |
| д) пиррол | |

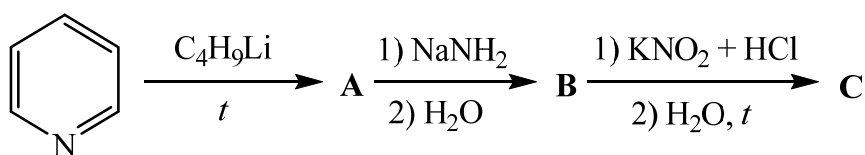
16.3. Расположите перечисленные далее соединения в порядке возрастания их реакционной способности в условиях электрофильного замещения. Напишите реакции бромирования данных соединений и укажите условия их протекания:

- | | |
|-------------|------------|
| а) бензол | б) пиридин |
| в) нафталин | г) тиофен |

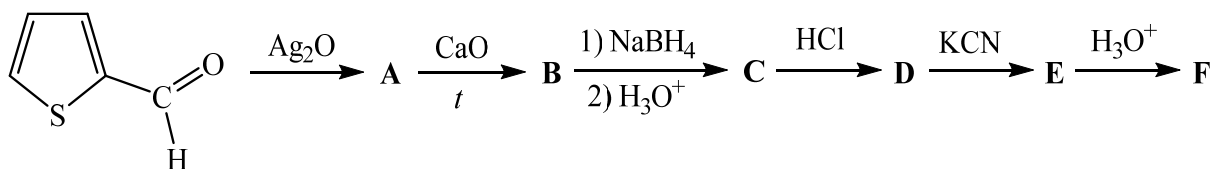
16.4. Предложите механизмы для следующих реакций α -метилпиридина:



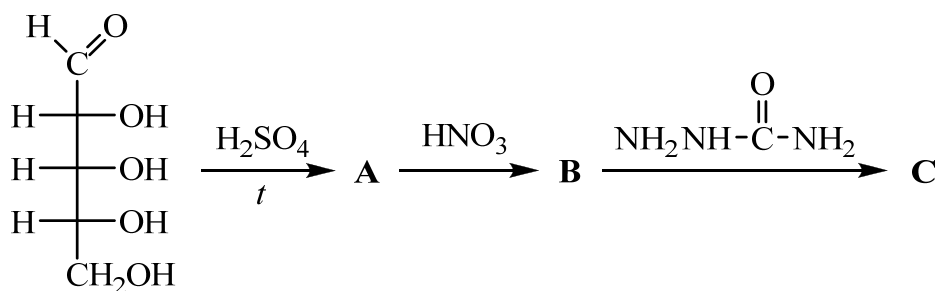
16.5. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



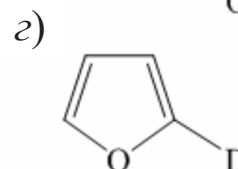
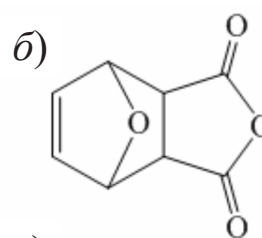
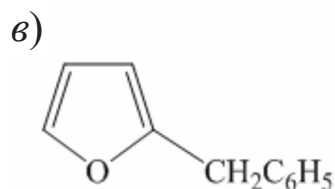
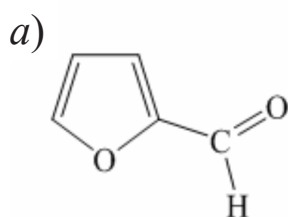
16.6. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



16.7. Вещество С применяется как антисептическое средство местного действия. Расшифруйте последовательность стадий, используемых для синтеза данного соединения:



16.8. Укажите, каким образом из фурана можно синтезировать следующие вещества:



16.9. Предложите оптимальные схемы синтеза следующих веществ:

a) 3-нитропиридин

б) 4-аминопиридин

в) 2-бутилпиридин

г) 3-диэтиламинометилиндол

д) 2-аминопиридин

е) 2,5-диметилиндол

ж) 2-метил-5-метоксиидол

з) 2,5-диметилпиррол

16.10. Укажите, каким образом из этанола можно синтезировать следующие вещества:

а) 2,5-диметилфуран

б) 3,4-диметилтиофен

в) α -этилтиофен

г) 2,4-диметилпиррол

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная

Задачи по общему курсу органической химии с решениями для бакалавров / С.С. Карлов [и др.]. М.: Лаборатория знаний, 2016.

Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями: в 2 ч. / под ред. Н.С. Зефирова. М.: Бином, 2012.

Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия: в 4 ч. М.: Лаборатория знаний, 2017.

Травень В.Ф. Органическая химия: в 3 т. М.: Лаборатория знаний, 2015.

Травень В.Ф., Сухоруков А.Ю., Пожарская Н.А. Задачи по органической химии. М.: Лаборатория знаний, 2016.

Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Лань, 2011.

Дополнительная

Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М.: Химия, 1990.

Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: Высшая школа, 2001.

Боровлев И.В. Органическая химия: термины и основные реакции. М.: Лаборатория знаний, 2015.

Вопросы и задачи по органической химии / Т.К. Веселовская [и др.]. М.: Высшая школа, 1988.

Задачи по органической химии с решениями / А.Л. Курц [и др.]. М.: Бином, 2014.

Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1990.

Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991.

Терней А. Современная органическая химия: в 2 т. М.: Мир, 1981.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Тема 1. Электронное строение органических соединений	4
Тема 2. Алканы	12
Тема 3. Алкены	18
Тема 4. Алкины	26
Тема 5. Алкадиены.....	32
Тема 6. Циклоалканы.....	41
Тема 7. Ароматические углеводороды.....	46
Тема 8. Галогенпроизводные углеводородов.....	62
Тема 9. Магнийорганические соединения.....	71
Тема 10. Спирты и фенолы	76
Тема 11. Простые эфиры	87
Тема 12. Альдегиды и кетоны.....	91
Тема 13. Карбоновые кислоты и их производные	105
Тема 14. Органические азотсодержащие соединения	120
Тема 15. Гетерофункциональные соединения (гидрокси-, оксо- и аминокислоты).....	133
Тема 16. Гетероциклические соединения.....	147
Рекомендуемая литература	155

Учебное издание

Б е с п а л о в Александр Валерьевич
Д о ц е н к о Виктор Викторович
Л у к и н а Дарья Юрьевна
С т р е л к о в Владимир Денисович

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Подписано в печать 16.12.2019. Формат 60×84¹/₁₆.

Бумага Maestro. Печать трафаретная.

Усл. печ. л. 9,18. Тираж 500 экз. Заказ № 19203.

Кубанский государственный университет
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

Тираж изготовлен в типографии ООО «Просвещение-Юг»
с оригинал-макета заказчика.
350080, г. Краснодар, ул. Бородинская, 160/5. Тел.: 239-68-31.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Предлагаемое издание содержит дополнительный теоретический материал к лекциям, задачи и упражнения по общему курсу органической химии различного уровня сложности.

Адресуется студентам бакалавриата, обучающимся по направлению 04.03.01 Химия.

