

Минобрнауки России

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ» (ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
СПбГТИ(ТУ)

Кафедра органической химии

Е.К. Александрова, М.Н. Кривчун, М.Л. Петров, В.Ф. Плотников

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

учебное пособие и контрольные задания
для студентов II курса
заочного обучения

Санкт-Петербург
2013 г.

Александрова Е.К. Органическая химия. [Текст] Учебное пособие и контрольные задания для студентов II -го курса факультета заочного обучения./ Е.К. Александрова, М.Н. Кривчун, М.Л. Петров, В.Ф. Плотников/. Под общей редакцией д-р хим. наук, проф. М.Л.Петрова - СПб, СПбГТИ(ТУ), 2013 г./ - 80 с.

В пособии даны методические указания к процессу изучения основных методов получения и химических свойств различных классов органических соединений. При самостоятельном изучении курса органической химии выделены наиболее важные моменты, на которые студент-заочник должен обратить внимание. Даны вопросы для самоконтроля изученного материала, приведены варианты и задания контрольных работ, рассмотрены решения некоторых типовых задач.

Учебное пособие предназначено для студентов II-го курса специальностей 240501 – Химическая технология высокомолекулярных соединений, 240304 – Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, 280202 – Инженерная защита окружающей среды, факультета заочного обучения СПбГТИ(ТУ).

Библиогр. 13 назв.

Рецензенты:

1. Санкт-Петербургский государственный технический университет растительных полимеров. Ю.Г. Тришин, зав. кафедрой органической химии, д-р хим. наук, профессор.

2. Г.К. Ивахнюк, зав.кафедрой инженерной защиты окружающей среды, д-р хим. наук, профессор.СПбГТИ(ТУ).

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии факультета химической и биотехнологии СПбГТИ(ТУ) 06. 06. 2013 г.

Рекомендовано к изданию РИС СПбГТИ(ТУ).

Содержание

Введение.....	4
Основные понятия органической химии	6
I Раздел. Соединения с открытой цепью	13
1 Тема. Насыщенные углеводороды. Алканы.....	13
2 Тема. Этиленовые углеводороды. Алкены.....	15
3 Тема. Ацетиленовые углеводороды. Алкины	17
4 Тема. Диеновые углеводороды	18
5 Тема. Галогенпроизводные	19
6 Тема. Спирты	20
7 Тема. Простые эфиры	22
8 Тема. Альдегиды и кетоны.....	23
9 Тема. Карбоновые кислоты и их производные	26
10 Тема. Гидроксикислоты.....	28
11 Тема. Альдегидо- и кетокислоты.....	28
12 Тема. Нитросоединения.....	30
13 Тема. Амины	31
14 Тема. Элементоорганические соединения.....	32
II Раздел. Карбоциклические и ароматические соединения.....	34
15. Тема. Алициклические углеводороды	34
16 Тема. Ароматические углеводороды.....	35
17 Тема. Галогенпроизводные	40
18 Тема. Сульфокислоты	42
19 Тема. Нитросоединения.....	43
20 Тема. Амины	44
21 Тема. Диазо-и азосоединения	46
22 Тема. Фенолы и ароматические спирты	47
23 Тема. Альдегиды и кетоны.....	49
24 Тема. Карбоновые кислоты.....	50
III Раздел. Гетероциклические соединения	53
25 Тема. Ароматические гетероциклы.....	53
26 Тема. Аминокислоты, пептиды, белки.....	55
Контрольные задания.....	59
Примеры решения задач контрольных работ.....	76
Литература	79

ВВЕДЕНИЕ

Курс «Органическая химия» состоит из теоретической и части и лабораторного практикума по синтезу органических соединений. Содержание теоретического курса и объем требований, предъявляемых студенту при сдаче экзаменов, определяются программой по органической химии для химико-технологических специальностей высших учебных заведений, утвержденной Министерством образования РФ.

В соответствии с программой теоретический курс делится на три раздела: 1 – соединения с открытой цепью, 2 – карбоциклические и ароматические соединения, 3 – гетероциклические соединения.

Студент должен сдать два экзамена по курсу: первый экзамен – по соединениям с открытой цепью, второй – по циклическим соединениям.

К экзамену по первому разделу курса допускаются студенты, выполнившие первое и второе контрольные задания, а ко второму – выполнившие четвертое и пятое контрольные задания. Таким образом, по курсу органической химии студент должен сдать четыре контрольных задания и два экзамена. К отработке лабораторного практикума студент не допускается без сдачи экзамена по первому разделу курса.

Студент, начинающий изучать органическую химию, часто делает ошибку, стремясь только запомнить материал. При наличии огромного фактического материала, с которым приходится иметь дело даже начинающему, необходимо суметь выделить в нем главное, найти взаимную связь различных классов соединений; это достигается только систематическим, последовательным и вдумчивым изучением материала.

Приступая к изучению каждого раздела, в первую очередь следует уяснить строение и свойства функциональной группы, т.е. группы, определяющей в основном химические свойства данного класса соединений.

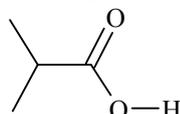
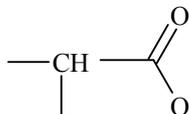
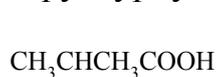
Знание свойств различных классов соединений позволит найти естественную связь между отдельными классами, т.е. даст возможность уяснить систему органической химии в целом.

Изучение курса органической химии рекомендуется вести по темам в последовательности, изложенной в настоящих указаниях. Для каждой темы даны: 1) программа, 2) литература основная и дополнительная, 3) методические указания, 4) вопросы и задачи для самопроверки.

Методические указания даются по основным вопросам курса. Цель этих указаний – помочь студенту сосредоточить внимание на наиболее важных моментах. Поэтому в них отражены лишь некоторые вопросы из материала, подлежащего изучению.

Усвоению материала способствует правильно составленный конспект. Конспект должен быть кратким, однако уравнения реакций надо писать так, чтобы были изображены формулы всех образующихся соединений.

Формула органического вещества должна выражать не только его состав, но и его строение, т.е. должна указывать к какому классу относится данное соединение, и указывать порядок связей атомов в молекуле. Например, формулу изомасляной кислоты не следует писать $C_4H_8O_2$, а необходимо дать структурную формулу в виде графических формул:



После усвоения основных моментов данной темы необходимо ответить на вопросы для самопроверки.

В настоящих указаниях отсутствуют темы работ, входящих в практикум по синтезу органических соединений. Эти задания студент получит в вузе перед началом лабораторных занятий.

Основные понятия органической химии

Предмет органической химии. Важнейшие этапы развития органической химии и промышленности органического синтеза. Перспективы развития промышленности органического синтеза.

Основные сырьевые источники получения органических соединений. Методы выделения, очистки, идентификации и установления строения органических соединений. Принципы качественного и количественного анализов.

Физические методы идентификации и исследования строения органических веществ, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, дипольный момент, хроматография.

Краткие сведения о развитии теоретических представлений в органической химии. Теория А.М. Бутлерова о строении органических соединений. Изомерия и стереохимические представления в органической химии.

Природа химической связи. Ковалентные связи. Октетные формулы. Современные представления о природе химической связи, концепции молекулярных орбиталей и локализованных электронных пар. sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридные состояния углерода. Типы деформации электронной плотности в молекулах органических веществ. Индуктивный эффект, эффекты π, π - и p, π -сопряжения и сверхсопряжения.

Классификация реакций по результатам и типам разрыва химических связей. Реакции замещения и присоединения.

Радикальный, ионный и молекулярный механизмы реакций органических соединений.

Понятие о кислотах и основаниях в органической химии.

Понятие о каталитических процессах в органической химии.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ.

Объектом изучения в органической химии являются соединения углерода. Последние находят широкое практическое применение, а также, играют важную роль в жизнедеятельности растительных и животных организмов.

При проработке настоящей темы необходимо обратить внимание на теорию химического строения органических соединений, сформулированную А.М. Бутлеровым в 1861 году. Основные положения этой теории могут быть кратко сформулированы следующим образом:

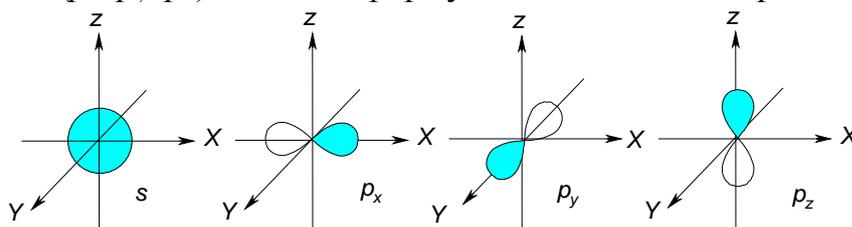
1. В молекуле атомы соединяются в строго определенной последовательности, т.е. имеют строгий порядок в чередовании атомов и в характере их связи между собой, присущий молекулам именно данного вещества. Таким образом, для каждого вещества характерно определенное химическое строение, т.е. свойственная ему структура молекул.

2. Свойства веществ зависят от природы атомов, от их числа, порядка и характера их соединения в молекуле; химическое строение сложного вещества может быть установлено в результате изучения его химических превращений и, наоборот, по строению вещества можно определить его свойства.

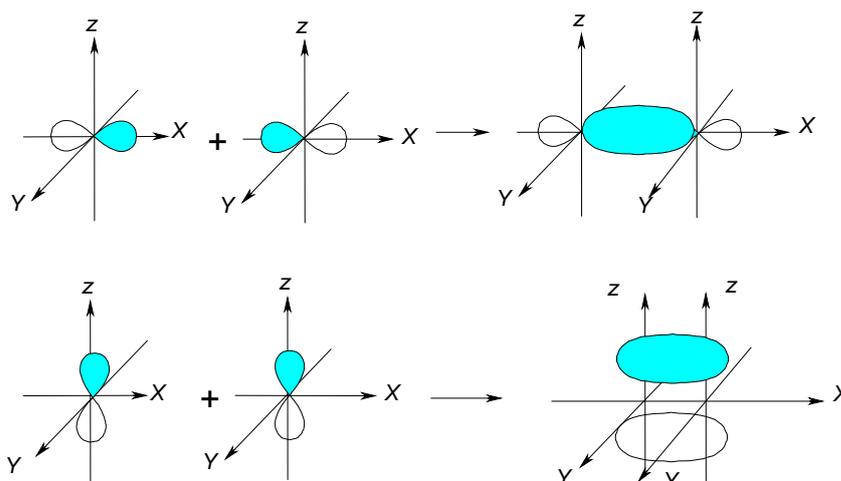
3. Атомы в молекуле, связанные как непосредственно, так и через другие атомы, оказывают взаимное влияние друг на друга. Химический характер одних и тех же атомов меняется в зависимости от того, с какими атомами и каким образом они связаны в молекулах различных веществ.

4. Истинное строение молекулы данного вещества может быть выражено определенной формулой, и эта формула должна быть единственной для данного вещества.

Развитие современных теоретических представлений в области органической химии связано с квантовохимическим подходом к изучению строения соединений и реакций. Квантовохимический подход к электронному строению и поведению атомов и молекул выражается уравнением Э. Шредингера, связывающим энергию электрона с его волновым движением. Из квантовой механики известно, что электроны в атоме располагаются на определенных уровнях (орбиталях), которые отличаются разным запасом энергии. Положение электрона на орбитали не может быть определено точно, а характеризуется вероятностью (ψ^2) пребывания электрона в определенной точке пространства. Различают атомные орбитали (АО) и молекулярные орбитали (МО), в которых электрон входит в состав молекулы. *s*-Атомные орбитали представляют собой сферы, *p*-атомные орбитали существуют в виде набора трех орбиталей (p_x , p_y , p_z) и имеют форму объемных восьмерок.



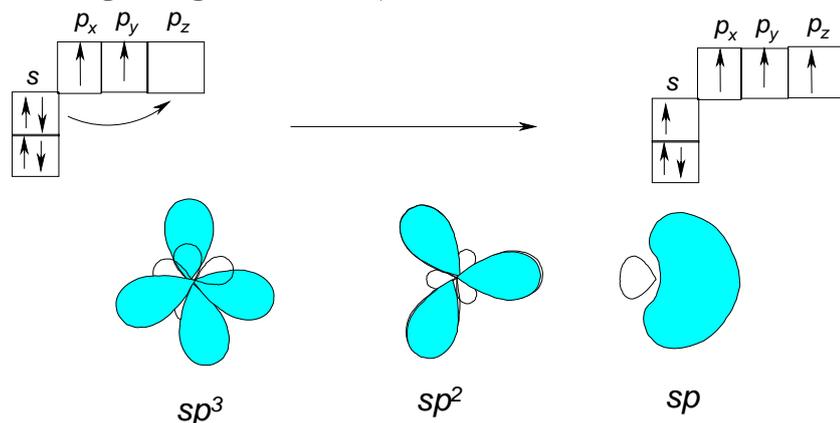
Перекрывание одноименных частей функций называют перекрыванием в фазе.



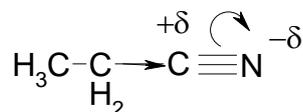
Перекрывание в фазе осуществляется двояко. При осевом перекрывании не возникает узлов – так образуется σ -перекрывание. При боковом (латеральном) перекрывании π -связь лежит в узловой плоскости двух *p*-орбиталей. Со-

четанием σ - и π -связей образуются двойная и тройная связи. При осевом перекрывании запас энергии меньше, при этом максимальная электронная плотность находится на прямой, соединяющей ядра атомов углерода.

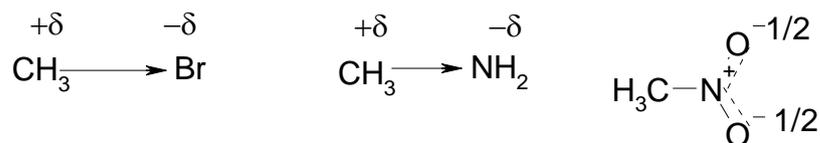
При применении этих положений квантовой химии к соединениям углерода возникает существенные трудности, поскольку представление о наличии у атома углерода неэквивалентных орбиталей (одной s -орбитали с 2 электронами и двух p -орбиталей) не соответствует структуре большинства предельных углеводородов, например, метана CH_4 , где все C-H связи равноценны. Это противоречие разрешается при помощи «гибридизации». Несколько атомных орбиталей с различной энергией и различной симметрии при возбуждении образуют такое же количество одинаковых гибридных орбиталей. Реакционная способность органических соединений определяется характером гибридизации орбиталей электронов (Л. Полинг): в предельных углеводородах – sp^3 -гибридизация (смешение одной $2s$ - и трех $2p$ -орбиталей), в этиленовых, ароматических и карбонилсодержащих соединениях – sp^2 -гибридизация (смешение одной $2s$ - и двух $2p$ -орбиталей), в соединениях с тройной связью – sp -гибридизация (смешение одной $2s$ - и одной $2p$ -орбитали).



Помимо углеродных атомов тройная связь может образовываться и с другими атомами, например азота:



Эта связь полярна в силу различной электроотрицательности атомов углерода и азота. Для описания распределения электронной плотности здесь использованы дополнительные стрелки отображающие направление смещения электронной плотности. Следует отличать полярность (статическая характеристика) от поляризуемости (динамическая характеристика) молекул. Если атомы, образующие химическую связь, обладают одинаковой электроотрицательностью, то возникает симметричная молекулярная орбиталь, например, у этана CH_3-CH_3 . Если химической связью связаны атомы с разной электроотрицательностью, то в такой несимметричной молекуле максимум электронной плотности сдвинут к более электроотрицательному атому:



Поляризацию σ -связи в сторону более электроотрицательного атома называют *индуктивным эффектом* ($\pm I$). Символ δ показывает частичность заряда на атомах. Индуктивные эффекты алкильных групп изменяются в ряду:



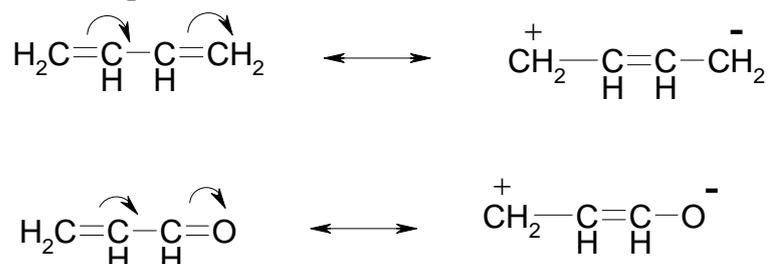
Стабильность радикалов и ионов карбения (карбокатионов), образующихся промежуточно в реакциях, изменяется аналогично возрастанию индуктивного эффекта алкильных групп.

Если смещение электронной плотности направлено по цепи в сторону заместителя, то такой индуктивный эффект заместителя называют отрицательным ($-I$). В том случае, если заместитель смещает электронную плотность в сторону заместителя, индуктивный эффект считают положительным ($+I$). В количественном отношении индуктивный эффект невелик. Он быстро затухает по длине цепи, таким образом, что уже на втором атоме от заместителя он практически становится равным нулю. Стабильность радикалов и ионов карбения заметно возрастает, если в распределении неспаренного электрона принимают участие π -орбитали (кратные связи), что приводит к делокализации неспаренного электрона или заряда:



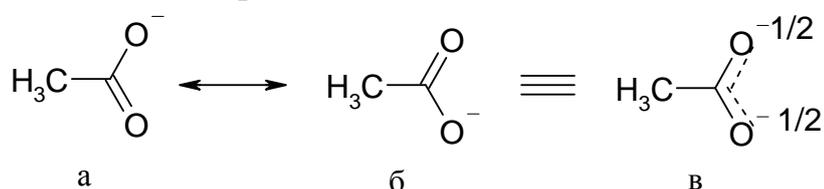
Для описания распределения электронной плотности здесь использован второй прием – *граничные структуры*: использование всех возможных структурных формул, отображающих граничные смещения электронной плотности. Положительный индуктивный эффект алкильного радикала смещает в несимметрично построенных алкенах электронную плотность, вызывая поляризацию молекулы, например, пропилена $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, что подтверждают реакции присоединения к нему любого соединения структуры $\text{H}-\text{X}$, в соответствии с правилом В.В. Марковникова.

Результатом электронного взаимодействия является, кроме того, мезомерный эффект ($\pm M$) или эффект сопряжения ($\pm C$), что связывают с перераспределением π -электронов:



Перераспределение электронной плотности за счет мезомерного эффекта имеет место в ненасыщенных и особенно сопряженных системах. Чем больше разность в электроотрицательностях атомов, связанных ковалентной связью, тем более полярна эта связь или молекула в целом. От наличия определенного заряда на атоме зависит реакционная способность всего соединения.

Часто эффективным средством перераспределения электронной плотности в молекуле становится присоединение или отщепление протона. Такое перераспределение является причиной сильного каталитического действия кислот и оснований. Более высокая кислотность гидроксила органической кислоты в сравнении со спиртовым гидроксидом обусловлена, в основном, эффективной стабилизацией карбоксилат-аниона вследствие делокализации электронной плотности в карбоксиле:



Реальная структура ацетат-иона (в) является гибридной, по отношению к которой классические канонические граничные структуры (а) и (б) могут рассматриваться как предельные приближения.

Влияние эффекта сопряжения обычно преобладает в сравнении с индуктивным эффектом, например, молекула винилхлорида ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$) очень устойчива по отношению к нуклеофилам, так как атом галогена в этом соединении вступает в сопряжение за счет своих неподеленных пар электронов с π -электронным облаком двойной связи.



Разрыв ковалентной связи между двумя атомами может протекать по следующим схемам:



Гетеролитический (ионный) разрыв связи



Гомолитический (радикальный) разрыв связи

При гетеролитическом разрыве одна из частей молекулы захватывает оба электрона ковалентной связи. Так возникают положительные (карбокатионы) и отрицательные (карбанионы) ионы. Такого рода разрывы инициируют ионные агенты, полярные растворители, ведение реакции на холоду и в темноте. Считают, что многие из ионных промежуточных продуктов несут заряд на некотором атоме углерода, хотя в действительности ион часто бывает стабилизирован за счет делокализации (перераспределения) заряда между другими атомами. Органические ионы – активные заряженные частицы, время жизни которых очень мало. Однако их роль в органической химии очень большая, так как многие реакции протекают с их участием.

Гомолитический разрыв катализируется действием света, кислородом или добавлением других соединений, способных разрушаться с образованием свободных радикалов. Свободные радикалы имеют неспаренный электрон и образуются главным образом в газовой фазе, т.е. при нагревании и в растворах неполярных растворителей.

Реакции органических соединений классифицируются по различным признакам: по типу реакции – замещение, присоединение, отщепление, перегруппировка и т.д.; по механизму: радикальные, электрофильные, нуклеофильные и др.; по порядку наиболее медленной стадии реакции – мономолекулярные, бимолекулярные и т.д.

Наиболее часто встречающиеся электрофилы и нуклеофилы представлены следующими рядами:

Электрофилы:

H^+ , H_3O^+ , HNO_3 (NO_2)⁺, H_2SO_4 (SO_3), HNO_2 (NO)⁺, Br_2 ($Br^+ - Br^-$), BF_3 , $AlCl_3$, и т.д.

Нуклеофилы:

H^- , $:NH_2^-$, HO^- , RO^- , RS^- , $R-COO^-$, Hal^- (Br , Cl , I , F), CN^- , HSO_4^- и т. д.

Процесс называют по атакующей атом углерода частице.

Понятия кислот и оснований в органической химии имеют свою специфику и рассматриваются в свете двух теорий: Бренстеда–Лоури, где кислотами считаются соединения в определенных условиях отщепляющих протон, а основаниями – соединения способные в определенных условиях принимать протон, и Льюиса, где в качестве кислот выступают соединения, имеющие на центральном атоме молекулы вакантную орбиталь, а основаниями считаются соединения, имеющие неподеленную пару электронов и способных эту пару отдавать.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ.

1. Основные источники получения органических соединений.
2. Основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова.

3. Дать определения понятия структурной изомерии, структурного изомера.
4. Дать понятие ковалентной связи. Характерные особенности ковалентных связей: длина, полярность, пространственная направленность, энергия связи.
5. Дать определение кислоты и основания по Бренстеду – Лоури и по Льюису.

I РАЗДЕЛ

СОЕДИНЕНИЯ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ.

1 ТЕМА

Насыщенные или предельные углеводороды. Алканы.

Гомологический ряд предельных углеводородов. Общая формула. Структурная изомерия. Первичный, вторичный и третичный атомы углерода. Понятие о радикалах, алкилах и их изомерии. Их названия. Номенклатура предельных углеводородов. Связи в предельных углеводородах (длина, валентные углы, энергия, полярность). Свободное и заторможенное вращение, конформации. Асимметрический атом углерода. Понятие об оптической изомерии.

Методы получения предельных углеводородов. Получение парафинов в гетерогенно-каталитических процессах: восстановление CO и CO₂, гидрирование непредельных углеводородов. Получение алканов из кислородсодержащих соединений и галогенпроизводных. Реакция Вюрца. Нефть, как основной источник углеводородов.

Физические свойства предельных углеводородов. Закономерности изменения физических свойств в гомологическом ряду алканов.

Химические свойства предельных углеводородов.

Превращения алканов при высоких температурах. Крекинг, пиролиз, дегидрирование. Взаимодействие алканов с галогенами. Нитрование алканов, сульфирование, сульфоокисление, сульфохлорирование алканов. Окисление алканов.

Радикальный механизм реакций предельных углеводородов. Иницирование и ингибирование радикальных процессов. Цепные реакции. Свободные углеводородные радикалы.

Использование предельных углеводородов в органическом синтезе.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ.

Органическую химию можно рассматривать как химию углеводородов и их простейших функциональных производных. Поэтому изучение ее целесообразно начать с наиболее простого класса органических соединений – предельных углеводородов.

Предельные углеводороды образуют гомологический ряд, принцип построения которого необходимо четко уяснить, т.к. он характерен для построения гомологических рядов других классов органических соединений. Каждому гомологическому ряду отвечает общая формула, в частности для предельных углеводородов она будет: C_nH_{2n+2}. Соседние члены гомологического ряда отличаются друг от друга группой CH₂ – называемой гомологической разницей. Все члены гомологического ряда имеют сходное строение, а

потому сходны и их химические свойства. Физические свойства членов любого гомологического ряда закономерно меняются по мере увеличения числа атомов углерода в молекуле.

Наиболее важным моментом при изучении предельных углеводородов является усвоение принципов систематической номенклатуры, как основного языка всей органической химии. Необходимо также познакомиться с основами рациональной номенклатуры, а так же с основными названиями и структурой номенклатурных радикалов, т.е. частиц, которые используются для формирования названий во всех классах органических соединений.

При изучении методов получения и свойств органических соединений, в частности, предельных углеводородов, следует обратить внимание на то, что в большинстве реакций происходит разрыв лишь одной определенной связи в молекуле органического соединения. Последовательное рассмотрение таких разрывов связей определяет механизм реакций, позволяющих объяснять образование конечных, побочных и промежуточных продуктов, часто наблюдаемых в химических реакциях органических соединений.

Среди способов получения предельных углеводородов необходимо отметить реакцию Вюрца: взаимодействие галогенпроизводных предельных углеводородов с металлическим натрием с образованием более высокомолекулярного предельного углеводорода:



В химическом отношении предельные углеводороды характеризуются относительной устойчивостью к действию различных реагентов. Для них характерны реакции замещения, протекающие в специфических условиях: под влиянием света или повышенной температуры (галогенирование, нитрование, сульфохлорирование). При наличии в молекуле предельного углеводорода третичного атома углерода указанные реакции протекают именно по этому атому, замещая атом водорода на атомы галогена или нитрогруппу. Реакции, связанные с введением сульфогруппы или ее производных протекают по вторичному атому углерода, что связывают с большими размерами промежуточного сульфорадикала, который не может атаковать третичный атом углерода.

Реакции замещения для парафинов идут по радикальному механизму.

Необходимо тщательно проанализировать механизм реакции галогенирования предельного углеводорода под влиянием света, используя для этого материал учебников или материал методических указаний «Алканы», изданных на кафедре органической химии.

Предельные углеводороды являются основным сырьем для получения непредельных соединений, галогенпроизводных, карбоновых кислот и т. д.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что называется гомологическим рядом, гомологической разницей? Какова общая формула предельных углеводородов.
2. Природа простой ковалентной связи. sp^3 -гибридизованный атом углерода, его особенности (пространственная направленность, энергия связей, полярность связи и т.д.).
3. Напишите структурные формулы всех изомерных бутанов, пентанов, гексанов и назовите их по систематической и рациональной номенклатурам. Укажите третичные атомы углерода в написанных структурах.
4. Что называется алкилом? Напишите структурные формулы изомерных алкилов состава C_3H_7 и C_4H_9 . Назовите их.
5. Напишите уравнение реакции хлорирования изобутана, объясните ее механизм.
6. Напишите уравнение реакций нитрования и сульфохлорирования метил бутана.
Объясните особенности протекания реакций в указанных случаях.
7. Нефть, ее состав и переработка

2 ТЕМА

ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.

Гомологический ряд этиленовых углеводородов. Изомерия этиленовых углеводородов: структурная и пространственная (*цис-транс*-изомерия). Номенклатура.

Характер связи в этилене, sp^2 -гибридизация, π -связь. Длина, валентные углы, энергия и поляризуемость двойной связи. Спектроскопические характеристики.

Промышленные методы получения этиленовых углеводородов: дегидрирование и крекинг предельных углеводородов. Получение этиленовых углеводородов из галогенпроизводных, из спиртов, частичным гидрированием ацетиленовых углеводородов.

Физические свойства алкенов.

Химические свойства. Каталитическое гидрирование. Реакции электрофильного присоединения и их механизм. Присоединение галогенов, галогенводородов, серной кислоты, хлорноватистой кислоты. Гидратация. Правило Марковникова. Радикальное присоединение бромистого водорода, перекисный эффект. Окисление алкенов до оксидов, гликолей. Окисление с разрывом цепи, озонирование. Аллильное замещение (окисление, галогенирование). Изомеризация этиленовых углеводородов, алкилирование олефинами.

Радикальная и ионная полимеризации.

Этилен, пропилен, бутилены. Их промышленные источники и основные пути химической переработки в технике. Полиэтилен, полипропилен.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ.

В отличие от предельных углеводов олефины являются весьма реакционноспособными соединениями.

Двойная связь в олефинах выступает в роли активной функциональной группы. Необходимо очень четко представлять себе структуру двойной связи, состоящей из более прочной σ -связи и менее прочной π -связи. Эта последняя и обуславливает характерные для этиленовых углеводов реакции присоединения. Реакции присоединения могут протекать как по радикальному механизму, так и по ионному (реакции электрофильного присоединения). В процессе этих реакций разрывается кратная связь и образуются производные углеводов, содержащие только простые σ -связи. Реакции электрофильного присоединения являются наиболее важным химическим свойством алкенов, они чрезвычайно разнообразны. Присоединение различных полярных реагентов к несимметрично построенным олефинам определяется правилом Марковникова, которое формулируется следующим образом: в реакциях электрофильного присоединения к несимметрично построенным олефинам положительная частица реагента (электрофил) направляется преимущественно к наиболее гидrogenизированному (водородонасыщенному) атому углерода кратной связи (определяется поляризацией двойной связи).

Большое значение в изучении химических свойств олефинов необходимо уделить реакциям окисления, которые играют важную роль в установлении структуры олефинов и в качественном обнаружении двойной связи в органических соединениях. Здесь же необходимо подчеркнуть специфику реакций окисления органических соединений.

Благодаря большой реакционной способности этиленовые соединения находят огромное применение в промышленности, особенно для получения высокомолекулярных соединений.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Напишите общую формулу гомологического ряда этиленовых углеводов.

2. Охарактеризуйте общие принципы образования двойной связи. Укажите характерные особенности двойной связи в молекуле этилена по сравнению с молекулой этана.

3. Напишите структурные формулы и назовите по рациональной номенклатуре соединения: 1-пентен, 2-метил-1-бутен, 2-метил-3-гексен, 2,3-диметил-2-бутен. Укажите, в каких соединениях наблюдается геометрическая изомерия. Напишите проекционные формулы геометрических изомеров.

4. Важнейшие методы получения этиленовых углеводов на примере пропилена.

5. На примере пропилена покажите наиболее характерные химические свойства этиленовых углеводородов.

6. Сформулируйте правило Марковникова. Напишите реакции присоединения бромистого водорода к изобутилену: в отсутствие перекисных соединений и в присутствии последних. Механизмы этих реакций. Сформулируйте понятия: электрофильный реагент, электрофильное присоединение.

7. Напишите реакции окисления разбавленным и концентрированным перманганатом калия и реакцию озонирования 2-метил-2-пентена. Где можно применить указанные реакции.

8. Напишите реакцию высокотемпературного бромирования пропилена (450°C). Объясните полученный результат.

3. ТЕМА

АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. АЛКИНЫ

Гомологический ряд ацетиленовых углеводородов, изомерия и номенклатура. Природа тройной связи. *sp*-Гибридизация. Длина, валентные углы, энергия и поляризуемость тройной связи.

Промышленные методы получения ацетилена. Получение ацетиленовых углеводородов из галогенпроизводных, алкилированием ацетилена.

Физические свойства ацетиленовых углеводородов.

Химические свойства. Реакции присоединения водорода, галогенов, галогенводородов, воды, спиртов, карбоновых кислот, синильной кислоты, аминов. Механизмы главных реакций электрофильного и нуклеофильного присоединения. Реакции замещения: образование ацетиленидов, магнийорганические соединения ацетилена. Конденсация ацетилена с альдегидами и кетонами. Изомеризация, полимеризация ацетиленовых углеводородов (А.Е. Фаворский, В.Реппе).

Ацетилен. Промышленные синтезы на основе ацетилена. Винацетилен. Диацетилен.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ.

Свойства ацетиленовых углеводородов в основном сходны со свойствами этиленовых углеводородов: для них характерны реакции присоединения по тройной связи. Однако, необходимо обратить внимание на различие в реакционной способности двойной и тройной связи, связанной с природой этих связей. В отличие от двойной связи тройная связь вступает и в реакции нуклеофильного присоединения, что для двойной связи не характерно. Кроме того необходимо отметить и высокую электроотрицательность атома углерода у тройной связи, что приводит к сильной поляризации С–Н связи у ацетилена и его монозамещенных производных. Подобные ацетилены могут выступать в качестве С–Н кислот и замещать атом водорода на атомы различных металлов (образование ацетиленидов) и вступать в реакции конденсации с альдегидами и кетонами.

Особое внимание необходимо обратить на реакцию гидратации ацетилена и его производных (реакцию Кучерова), имеющую большое техническое применение для получения уксусного альдегида и некоторых кетонов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Квантовохимические представления о природе тройной связи.
2. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых производных, дающих при полном гидрировании 2-метилгексан. Назовите их по рациональной и систематической номенклатурам.
3. Составьте схему превращения 1-бутена в 1-бутин.
4. Напишите уравнения реакций каталитического гидрирования этилацетилена, реакции его с бромом, бромистым водородом, аммиачным раствором окиси серебра, уксусным альдегидом.
5. Напишите уравнения реакции Кучерова для ацетилена, метилацетилена, пропилацетилена.
6. Напишите реакцию димеризации ацетилена по Ньюланду, и реакцию циклической тримеризации.

4 ТЕМА

УГЛЕВОДОРОДЫ С ДВУМЯ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ. ДИЕНЫ.

Углеводороды с двумя этиленовыми связями.

Три типа диеновых углеводородов, номенклатура. Аллен.

Углеводороды с сопряженными двойными связями: дивинил, изопрен. Природа сопряжения.

Способы получения дивинила: из бутан-бутеновой фракции крекинг-газов, из этилового спирта (С.В. Лебедев), из 1,3-бутандиола. Получение изопрена из пентан-пентеновой фракции, из изобутилена и формальдегида.

Физические свойства. Особенности УФ- и ИК-спектров.

Особенности химических свойств и механизм превращений диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями: 1,2- и 1,4-присоединение. Делокализованные связи. Сопряженные аллильные радикалы и карбокатионы. Присоединение водорода, галогенов, галогенводородов. Диеновый синтез. Полимеризация диенов. Натуральные и синтетические каучуки.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ.

При проработке этой темы необходимо уделить особое внимание на особенности электронного строения сопряженных диенов. Необходимо еще раз вернуться к понятию мезомерного эффекта, стабильности образующихся промежуточных частиц, влиянию кратных связей на эту стабильность.

Особенность химического поведения сопряженных углеводородов хорошо иллюстрируются реакциями диенового синтеза (синтез Дильса–Альдера).

Обратить внимание на использование сопряженных диеновых углеводородов в реакциях полимеризации.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ.

1. Характеристика связей в молекуле дивинила. Что такое энергия сопряжения? Понятие о мезомерных структурах

2. Напишите структурные формулы всех диеновых углеводородов C_5H_8 . Назовите их по систематической номенклатуре.

3. Как будет реагировать дивинил с водородом, бромом (1 моль), бромистым водородом, акрилонитрилом. Напишите уравнения реакции, дайте объяснение.

5 ТЕМА

МОНО- И ПОЛИГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Моногалогенпроизводные предельных углеводородов. Изомерия и номенклатура. Первичные, вторичные, третичные галогеналкилы.

Получение галогеналкилов из предельных, этиленовых углеводородов и спиртов. Особенности получения фтористых алкилов.

Физические свойства галогеналкилов и их зависимость от природы галогена и углеводородного радикала. Полярность связи $C-Hlg$.

Химические свойства. Реакции галогеналканов с водой, аммиаком, спиртами, солями синильной кислоты, солями карбоновых кислот. Галогеналканы как алкилирующие средства. Взаимодействие галогеналканов с металлами. Механизм реакций нуклеофильного замещения (S_N1 и S_N2). Реакции отщепления галогенводородов. Правило Зайцева. Механизмы $E1$ и $E2$.

Полигалогенпроизводные предельных углеводородов, основные методы их получения и свойства. Хлороформ. Четыреххлористый углерод. Полигалогениды как растворители. Фторалканы, фреоны.

Галогенпроизводные непредельных углеводородов. Изомерия. Номенклатура. Зависимость реакционной способности атома галогена от его положения по отношению к двойной связи. Хлористый винил, хлористый аллил, хлоропрен. Их получение, свойства и применение. Полихлорвиниловые смолы. Тефлон. Хлоропреновый каучук.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ.

Галогенпроизводные углеводородов имеют не только большое практическое значение, но и большое теоретическое значение, т.к. на примере гало-

галогеналканов разбираются механизмы реакций нуклеофильного замещения галогенов на другие атомы и группы. Благодаря этим реакциям, галогенпроизводные являются источником для получения различных классов органических соединений.

При изучении химических свойств галогеналканов необходимо обратить пристальное внимание на зависимость скорости реакций замещения от природы галогена, а так же от природы алкильного радикала с которым связан галоген. Так, галоген, стоящий непосредственно у углерода связанного двойной связью (винильный галоген) обладает пониженной активностью и практически не вступает в реакции замещения, характерные для галогеналканов, галоген же, находящийся у атома углерода соседнего с двойной связью (аллильное положение), наоборот, чрезвычайно подвижен.

Необходимо обратить внимание и на реакции отщепления галогенводородов, т.к. эти реакции являются основными методами получения двойной связи в органических молекулах.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ.

1. Напишите структурные формулы всех изомерных бромпроизводных состава C_4H_9Br и назовите их по рациональной и систематической номенклатурам. Какие из этих бромистых алкилов являются первичными, вторичными, третичными?

2. Получите первичный бромистый пропилен всеми известными вам методами.

3. Что называется реакцией алкилирования? Приведите примеры.

4. Напишите схемы превращения первичного бромистого изобутила в следующие соединения: первичный изобутиловый спирт, изобутилен, третичный бутиловый спирт, *трет*-бутилацетат, *этил-трет*-бутиловый эфир.

5. Расположите в порядке убывания подвижности галоида следующие соединения: хлористый винил, хлористый этил, хлористый аллил. Объясните различное отношение этих соединений к реакциям нуклеофильного замещения.

6 ТЕМА

ОДНО- И МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ.

Одноатомные спирты.

Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов. Изомерия и номенклатура спиртов. Понятие о первичных, вторичных и третичных спиртах.

Способы получения спиртов: гидролизом галогеналканов, действием магнийорганических соединений на альдегиды, кетоны и сложные эфиры,

гидратацией непредельных соединений, восстановлением карбонильных соединений и эфиров карбоновых кислот.

Физические свойства. Водородная связь и ее влияние на физические свойства спиртов.

Химические свойства спиртов. Кислотные и основные свойства спиртов. Реакции со щелочными металлами. Реакции с минеральными и органическими кислотами. Сложные эфиры, реакция этерификации. Внутри – и межмолекулярная дегидратация спиртов. Простые эфиры. Взаимодействие спиртов с галогенводородными кислотами, галогенидами фосфора, тионилхлоридом (SOCl_2). Окисление и дегидрирование спиртов. Химические особенности первичных, вторичных и третичных спиртов. Правило П.Е. Меншуткина. Механизм важнейших превращений спиртов. Тиолы, меркаптаны. Получение и физические свойства. Химические свойства: образование тиолатов, дисульфидов и сульфокислот.

Метилловый, этиловый, пропиловый и бутиловые спирты: способы их промышленного получения и применение. Ненасыщенные спирты: аллиловый спирт, пропаргиловый спирт.

Многоатомные спирты.

Классификация, изомерия, номенклатура многоатомных спиртов.

Двухатомные спирты или гликоли. Получение гидролизом дигалогенпроизводных и галогенгидринов, гидратацией оксидов, восстановлением эфиров дикарбоновых кислот.

Особенности физических и химических свойств гликолей. Окисление. Внутри- и межмолекулярная дегидратация. Диоксан.

Этиленгликоль, его техническое получение и применение. Пинакон, получение и дегидратация. Пинаколиновая перегруппировка. Получение 1,4-бутиндиола из ацетилена.

Глицерин. Получение из жиров. Синтетический глицерин. Физические свойства глицерина. Химические свойства: образование глицератов, галогенгидринов, сложных эфиров, дегидратация, окисление. Применение в промышленности.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Основная функциональная группа спиртов гидроксильная. Она определяет общие свойства спиртов, их наиболее характерные свойства. Однако, начинать изучение химических свойств спиртов надо с рассмотрения кислотно-основных свойств спиртов: в каких реакциях проявляются кислотные свойства спиртов, в каких – основные. Следующим важным моментом является выяснение зависимости кислотно-основных свойств от структуры алкильного радикала спирта, и только после этого можно переходить к рассмотрению конкретных реакций спиртов. Следует обратить внимание на реакции, отличающие первичные, вторичные и третичные спирты, а так же на

их окисление. Необходимо четко различать реакции образования простых и сложных эфиров (реакция этерификации).

Свойства двухатомных спиртов (гликолей) и трехатомных спиртов (глицерина) в основном сходны со свойствами одноатомных спиртов, причем в реакции могут вступать одна или несколько гидроксильных групп. Особое внимание надо обратить на реакцию дегидратации гликолей и глицерина, на условия ее проведения и на продукты, которые получаются в этой реакции. Многие из полученных продуктов реакции дегидратации имеют широкое промышленное применение.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ.

1. Напишите структурные формулы всех изомерных спиртов состава C_4H_9OH . Назовите их по рациональной и систематической номенклатурам. Укажите какие спирты являются первичными, вторичными, третичными.

2. Напишите уравнения реакций: щелочного гидролиза вторичного хлористого пропила; гидратации изобутилена в присутствии серной кислоты; восстановления изомаляльного альдегида; взаимодействия изобутилмагнийбромида с ацетоном и последующего гидролиза полученного соединения.

3. С помощью каких реакций можно различить первичный, вторичный и третичный бутиловые спирты?

4. Напишите уравнения реакций 2-пропанола со следующими веществами: металлическим натрием, хлористым водородом, уксусной кислотой (в присутствии серной кислоты), пятихлористым фосфором, хлористым тионилом, перманганатом калия.

5. Рассмотрите схему получения глицерина из пропилена, полученный глицерин подвергните реакции дегидратации.

6. Напишите для глицерина реакции с азотной кислотой (избыток) и с гидратом окиси меди.

7 ТЕМА

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ.

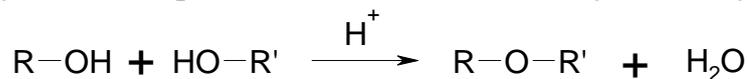
Строение, изомерия, номенклатура. Получение действием водоотнимающих средств на спирты и действием галогенпроизводных на алкоголяты. Физические свойства. Химические свойства: образование оксониевых соединений, расщепление кислотами, металлическим натрием, окисление кислородом воздуха.

Этиловый эфир, его получение и применение.

Циклические простые эфиры или органические окиси. Окись этилена (этиленоксид). Получение. Физические свойства. Химические свойства: реакции с водой, спиртами, галогенводородами, аммиаком. Промышленный органический синтез на основе окиси этилена.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ.

Простые эфиры общей формулы R–O–R можно рассматривать как соединения образующиеся при отщеплении вода от двух молекул спирта:



Простые эфиры не разлагаются под действием разбавленных кислот и щелочей (не подвергаются гидролизу). Расщепление эфира по кислородной связи происходит при действии иодистого или бромистого водорода. С сильными минеральными кислотами простые эфиры образуют оксониевые соединения. Являются хорошими растворителями для большого числа органических соединений.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ.

1. Напишите структурные формулы простых эфиров общей формулы C₄H₁₀O. Назовите их.
2. Напишите уравнения реакций получения этилпропилового эфира; окиси этилена.
3. Напишите уравнения реакций метилпропилового эфира с иодистым водородом и металлическим натрием.
4. Какое соединение получится при взаимодействии диметилового эфира с газообразным хлористым водородом? Чем обусловлена способность простых эфиров давать оксониевые соединения.
5. Напишите уравнения реакций оксида этилена с водой, аммиаком, хлористым водородом и с бромистым этилмагнием.

8 ТЕМА

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ.

Альдегиды и кетоны. Строение, изомерия, номенклатура. Особенности электронного строения карбонильной группы. Получение альдегидов и кетонов: окислением и дегидрированием спиртов, пиролизом солей карбоновых кислот, гидролизом дигалогенпроизводных, гидратацией ацетиленов и его гомологов. Оксосинтез.

Физические свойства. Спектральные характеристики.

Химические свойства альдегидов и кетонов: Присоединение водорода, реакции с нуклеофильными реагентами и их механизм. Взаимодействие с синильной кислотой, магниегалогеналкилами, гидросульфитом натрия, спиртами, аммиаком, гидроксиламином, гидразином и его производными. Альдольная, кротоновая, сложноэфирная конденсации карбонильных соединений. Окисление альдегидов и кетонов. Полимеризация альдегидов и кетонов. Отличие свойств альдегидов от свойств кетонов.

Муравьиный альдегид. Получение в технике, особенности химических свойств и применение. Полимеры формальдегида и их применение. Уксусный альдегид: его получение и применение. Паральдегид. Хлораль. Ацетон: технические методы получения и применение.

Диальдегиды и дикетоны. Классификация, номенклатура. Глиоксаль, диацетил, ацетилацетон, диметилглиоксим.

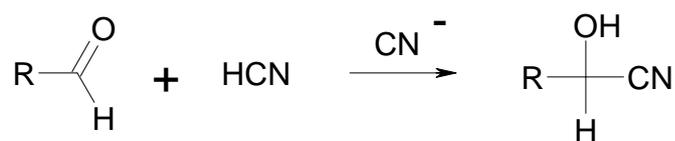
Непредельные альдегиды и кетоны. Акролеин, метилвинилкетон. Особенности реакций присоединения. Понятие о кетенах.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

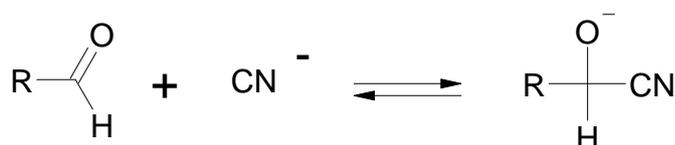
Для альдегидов и кетонов характерно присутствие сильно поляризованной карбонильной группы $C=O$, с которой связаны практически все химические свойства этих соединений. Химические свойства карбонильных соединений разнообразны и их можно условно разделить на несколько основных групп: реакции нуклеофильного присоединения по двойной связи карбонильной группы, реакции замещения атома кислорода в карбонильной группе, реакции конденсации и реакции окисления.

Реакции нуклеофильного присоединения и реакции замещения протекают по сходным механизмам, и различаются только устойчивостью полученных продуктов. В реакциях замещения полученные продукты легко теряют воду и некоторые другие кислородсодержащие продукты, что и является отличительной чертой этих реакций.

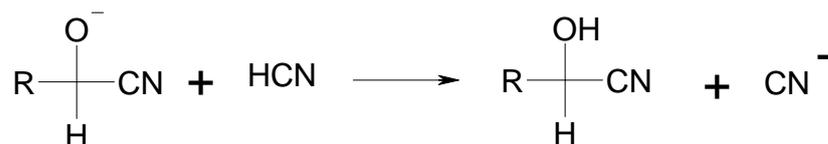
Реакции присоединения происходят за счет разрыва двойной связи карбонильной группы. Порядок присоединения определяется характером поляризации двойной связи карбонильной группы и природой реагента. Реакция протекает в две стадии по механизму нуклеофильного присоединения. Например, для реакции с синильной кислотой этот механизм будет выглядеть следующим образом:



а) при атаке нуклеофильным реагентом $(\text{C}\equiv\text{N})^-$ по атому углерода карбонильной группы, происходит разрыв двойной связи и образование аниона:



б) образовавшийся анион взаимодействует с молекулой синильной кислоты отщепляя протон от более сильной кислоты с образованием продукта реакции (оксинитрила или циангидрина) и восстанавливая катализатор (цианид анион), который продолжает реакцию.



В реакциях отщепления, образующийся на второй стадии продукт оказывается неустойчивым, отщепляет воду и превращается в устойчивое органическое соединение.

Карбонильная группа играет важную роль и в реакциях конденсации – альдольной и кротоновой из-за своего сильного индуктивного эффекта. Под влиянием карбонильной группы атомы водорода, находящиеся у α -углеродного атома приобретают кислый характер и под воздействием сильных оснований могут отщепляться с образованием аниона, несущего отрицательный заряд на α -углеродном атоме (мезомерно стабилизированная частица). Образовавшийся анион далее ведет себя подобно аниону в реакциях присоединения, конечным продуктом является альдегидоспирт (альдоль), который в определенных условиях может терять воду с образованием непредельных альдегидов или кетонов.

Кроме реакций, являющихся общими для альдегидов и кетонов, существуют реакции характеризующие и различие их свойств. Полезно составить перечень таких реакций, характерных для альдегидов: реакции с аммиаком, спиртами, реакции окисления, полимеризации.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ.

1. Напишите структурные формулы всех альдегидов и кетонов состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$. Назовите их по систематической номенклатуре.

2. Получите пропионовый альдегид и метилэтилкетон всеми известными вам способами

3. Напишите уравнения реакций получения следующих соединений: триметилуксисного альдегида реакций оксосинтеза, диизопропилкетона сухой перегонкой солей карбоновых кислот, метилэтилкетона по реакции Кучерова, смеси ацетона и пропионового альдегида озонлизом соответствующего этиленового углеводорода.

4. Напишите уравнения реакций масляного альдегида и ацетона со следующими веществами: Аммиачным раствором окиси серебра, гидросульфитом натрия, синильной кислотой, пятихлористым фосфором, бромистым этилмагнием, гидроксиламином, фенилгидразином, хлором. Напишите механизм реакции любого карбонильного соединения с гидроксиламином.

5. Напишите уравнения реакций альдольной и кротоновой конденсации пропионового альдегида. Покажите механизм альдольной конденсации.

6. С помощью каких реакций можно отличить ацетон от изомерного ему пропионового альдегида?

7. Напишите для кротонового альдегида реакции со следующими веществами: бромистый водород, бисульфит натрия, синильная кислота, аммиачный раствор окиси серебра.

9 ТЕМА

ОДНО- И МНОГОСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Изомерия и номенклатура кислот. Ацильные радикалы. Природа карбоксильной группы. Строение карбоксилат-аниона.

Методы получения кислот окислением первичных спиртов и альдегидов, из галогенпроизводных через стадию образования нитрилов и металлоорганических соединений. Промышленные методы получения карбоновых кислот окислением парафиновых углеводородов, оксосинтезом.

Физические свойства одноосновных кислот. Ассоциация, особенности ИК-спектров карбоновых кислот и их производных.

Химические свойства. Константы кислотности. Образование солей, ангидридов, галогенангидридов, амидов, нитрилов, сложных эфиров. Реакции производных кислот с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины). Механизм этих реакций. Главнейшие особенности производных кислот и их применение. Реакции ацилирования.

Особенности строения и химические свойства муравьиной кислоты. Уксусная кислота и высшие жирные кислоты, промышленные способы получения и применения. Мыла.

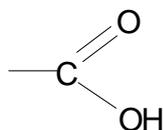
Непредельные одноосновные кислоты. Акриловая и метакриловая кислоты, их эфиры и нитрилы. Промышленные методы получения и применение. Химические свойства. Полимеризация и сополимеризация. Кротоновая и олеиновая кислоты. *Цис*-, *транс*- изомерия. Понятие о кислотах с несколькими двойными связями.

Жиры и масла, их строение и состав. Высыхающие масла. Понятие о гидрогенизации жиров. Понятие о восках.

Двухосновные карбоновые кислоты. Номенклатура. Особенности физических и химических свойств. Щавелевая, малоновая, янтарная, адипиновая кислоты, технические способы их получения, свойства, применение. Синтезы с малоновым эфиром.

Двухосновные ненасыщенные кислоты: малеиновая и фумаровая. Химические свойства, взаимные переходы. Малеиновый ангидрид.

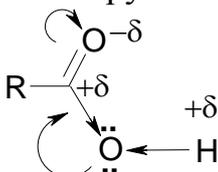
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ



Карбоксильная группа характеризующая карбоновые кислоты, содержит аналогично спиртам гидроксильную группу О—Н, поэтому

некоторые превращения карбоновых кислот аналогичны превращениям спиртов: взаимодействие с металлическим натрием, пятихлористым фосфором. Однако, благодаря тому, что в кислотах гидроксильная группа связана с сильным акцептором – ацильным радикалом, гидроксильная группа обладает ярко выраженными кислотными свойствами.

Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены эффектом сопряжения неподеленных электронных пар атома кислорода гидроксильной группы с π -электронами карбонильной группы.



В результате такого сопряжения поляризуется связь O–H в сторону атома кислорода. Водород приобретает дополнительный положительный заряд и может легко отщепляться в виде протона, большую роль при этом играет высокая устойчивость карбоксилат-иона, обусловленная перераспределением отрицательного заряда между двумя абсолютно эквивалентными атомами кислорода. Необходимо понимать влияние алкильного радикала или его производных на относительную силу карбоновых кислот.

Важнейшие химические свойства карбоновых кислот связаны с получением и химическими свойствами основных производных карбоновых кислот: ангидридами, галогенангидридами, амидами, сложными эфирами, нитрилами и их взаимными превращениями. На примере реакции этерификации необходимо тщательно проанализировать механизм реакции нуклеофильного замещения в карбоксильной группе, зависимость его от структуры кислоты и нуклеофильного реагента.

При рассмотрении химических свойств, двухосновных насыщенных карбоновых кислот, необходимо обратить внимание на особенности поведения этих кислот при нагревании. При этом необходимо выделить особенность малоновой кислоты при нагревании образовывать уксусную кислоту или замещенные уксусные кислоты и использование этого свойства малоновой кислоты для синтеза ряда важных органических продуктов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ.

1. Напишите структурные формулы всех изомерных кислот состава $C_5H_{10}O_2$ и назовите их по систематической номенклатуре.
2. Что называется кислотным остатком – ацилом? Напишите и назовите все ацилы, соответствующие кислотам от C_1 до C_4 .
3. Напишите реакции ацилирования пропилового спирта, этиламина, бензола ангидридом и галогенангидридом уксусной кислоты.

4. Напишите уравнения реакций получения: пропионовой кислоты из пропилового спирта, изомаляной кислоты из изомаляного альдегида, уксусной кислоты из акрилонитрила, валериановой кислоты магнийорганическим способом, триметилуксусной кислоты оксосинтезом.

5. Напишите уравнения реакций пропионовой кислоты с водным раствором щелочи, аммиаком при комнатной температуре и нагревании, с пятихлористым фосфором, этиловым спиртом (в присутствии серной кислоты), с хлором (в присутствии следов красного фосфора).

6. Какие соединения образуются: при взаимодействии хлористого ацетила с пропионатом натрия при нагревании, при нагревании аммониевой соли уксусной кислоты, при электролизе калиевой соли уксусной кислоты, при сухой перегонке кальциевой соли пропионовой кислоты.

7. Предложите промышленные методы получения акриловой и метакриловой кислот.

10 ТЕМА

ГИДРОКСИКИСЛОТЫ.

Классификация, изомерия и номенклатура гидроксикислот. Получение гидроксикислот гидролизом галогенпроизводных кислот, из гидроксинитрилов (α -гидроксикислоты) и по реакции Реформатского (β -гидроксикислоты). Физические и химические свойства. Особенности химических свойств α -, β -, и γ -гидроксикислот.

Стереои́зомерия молочной, яблочной и винной кислот. Оптические антитиподы, энантиомеры, рацематы. Удельное вращение. Зависимость числа оптических изомеров от числа асимметрических атомов углерода в молекуле. Диастереомеры. Мезоформы. Методы разделения рацемических соединений на оптически активные компоненты (Пастер). Замещение у асимметрического атома углерода. Рацемизация. Вальденовское обращение, сохранение конфигурации.

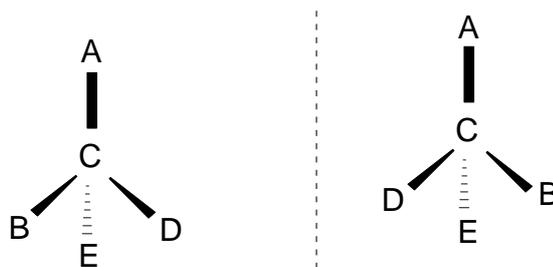
11 ТЕМА

АЛЬДЕГИДО- И КЕТОКИСЛОТЫ.

Классификация и номенклатура. α - и β -альдегидо- и кетокислоты. Пировиноградная и ацетоуксусная кислоты. Ацетоуксусный эфир. Кето-енольная таутомерия. Синтезы кетонов и карбоновых кислот с помощью ацетоуксусного эфира.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ.

Оптическая (зеркальная) изомерия обусловлена наличием в молекуле органического соединения асимметрического атома углерода, т.е. атома углерода, связанного с четырьмя различными заместителями.



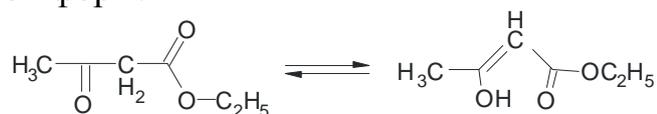
Представителем таких соединений является молочная или 2-гидроксипропановая кислота.

В таких соединениях возможно два различных расположения заместителей в пространстве по отношению к асимметрическому атому углерода.



Эти соединения несовместимы в пространстве, относятся друг к другу как несимметричный предмет к своему зеркальному изображению и называются оптическими антиподами – энантиомерами. Они отличаются друг от друга только направлением вращения плоскости поляризованного света. Количество оптических изомеров равно 2^n , где n – число асимметрических атомов в молекуле.

Ацетоуксусный эфир интересен в теоретическом отношении, так как на его примере наиболее хорошо изучено явление таутомерии, или двойственной реакционной способности. В соответствии со своими структурными особенностями ацетоуксусный эфир может существовать как равновесная смесь кетонной и енольной форм:



В зависимости от условий проведения реакций в реакцию может вступать или кетонная, или енольная формы. Это дает возможность получать на базе ацетоуксусного эфира большое количество разнообразных соединений: одноосновные и двухосновные кислоты, моно- и дикетоны, гетероциклические соединения и т.д.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ.

1. Какой атом углерода называется асимметрическим?
2. Какие соединения называются оптическими антиподами, рацематами? Какие свойства позволяют различать оптические антиподы?

3. Какие соединения называются диастереоизомерными? Приведите примеры простейших диастереоизомеров.

4. Напишите уравнения реакций получения ацетоуксусного эфира из этилового эфира уксусной кислоты.

5. Напишите формулы кетонной и енольной форм ацетоуксусного эфира. Как доказать наличие этих форм в ацетоуксусном эфире?

6. Напишите уравнения реакций ацетоуксусного эфира с этилатом натрия (при комнатной температуре), хлористым ацетилом (в присутствии пиридина), бисульфитом натрия, с синильной кислотой, с бромом, фенилгидразином.

7. С помощью ацетоуксусного эфира синтезируйте 2-пентанон, валериановую кислоту.

12 ТЕМА

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Общая формула. Строение нитрогруппы, понятие о семиполярной связи. Изомерия и номенклатура.

Получение нитросоединений нитрованием предельных углеводородов, из галогенпроизводных предельных углеводородов.

Физические свойства, растворимость, полярность.

Химические свойства. Восстановление нитросоединений. Кислотные свойства нитросоединений. Понятие о псевдокислотах. Аци-нитро-таутомерия нитросоединений. Конденсация с альдегидами. Реакции с азотистой кислотой. Нитрометан. Значение нитропарафинов в технике.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ.

В данной части необходимо в первую очередь, уяснить строение нитрогруппы, ее влияние на алкильный радикал, так как явление аци-нитро-таутомерии тесно связано с сильным акцепторным эффектом нитрогруппы. Дать определение понятия таутомерии: как возможности существования одного и того же вещества в двух формах, относящихся к разным классам органических соединений, но находящихся друг с другом в динамическом равновесии. Чаще всего это бывает связано с возможностью атома водорода перемещаться под влиянием сильных акцепторных заместителей в сторону более электроотрицательного атома.

Таутомерией нитросоединений объясняется способность первичных и вторичных нитросоединений вступать в реакции со щелочами с образованием солей ациформ. Третичные нитросоединения не реагируют со щелочами.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ.

1. Напишите структурные формулы следующих нитросоединений: нитроэтана, 2-нитрогексана, 2-нитро-2-метилбутана, 2,4-динитрогептана. Ука-

жите, какие из этих нитросоединений являются первичными, вторичными, третичными.

2. Что получится при нитровании изопентана по реакции Коновалова?

3. Как можно отличить друг от друга следующие изомерные соединения: 1-нитробутан от 2-нитробутана и 2-метил-2-нитропропана.

4. Указать какие соединения будут реагировать со щелочью, азотистой кислотой: 1-нитропропан, 2-нитропропан, 2-метил-2-нитропропан. Написать уравнения реакций.

13 ТЕМА

АМИНЫ.

Строение, изомерия. Первичные, вторичные и третичные амины. Номенклатура.

Получение аминов из галогенпроизводных, из амидов кислот, восстановлением нитросоединений, нитрилов, изонитрилов. Физические свойства. Основность аминов. Солеобразование, алкилирование, ацилирование, реакции с азотистой кислотой. Четвертичные аммониевые соли и основания.

Понятие о диаминах. Этилендиамин. Гексаметилендиамин. Получение химического волокна «Найлон».

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Амины можно рассматривать как аммиак, в котором один, два или три атома водорода замещены алкильными радикалами.

Подобно аммиаку, амины обладают основным характером. Основные свойства аминов обусловлены наличием неподеленной пары электронов на атоме азота. При действии кислот на аммиак или амины за счет этой неподеленной пары электронов происходит присоединение протона с образованием положительно заряженного иона замещенного аммония. Отрицательно заряженный кислотный остаток связывается с последним ионной связью. Количественной характеристикой основных свойств аминов является константа основности.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Напишите структурные формулы всех аминов состава C_3H_9N , $C_4H_{11}N$. Назовите их. Какие из них являются первичными, вторичными, третичными?

2. Напишите уравнения реакций получения пропиламина всеми известными вам способами.

3. Напишите уравнения реакций пропиламина с уксусным ангидридом, хлористым ацетилом, с иодистым пропилом, с азотистой кислотой, с хлороформом в щелочной среде.

4. Какой из следующих аминов: этиламин, диэтиламин, триэтиламин будут вступать в реакции: с соляной кислотой, иодистым метилом, хлористым

ацетилом, азотистой кислотой? Напишите уравнения реакций. Укажите, какой амин будет являться самым сильным основанием и почему?

14 ТЕМА

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Определение. Классификация и номенклатура. Виды связей. Общие понятия о методах получения и свойствах элементоорганических соединений в связи с положением элемента в Периодической системе Менделеева. Ионный и радикальный разрыв связи С–металл.

Металлоорганические соединения щелочных металлов, магния алюминия. Смешанные магниорганические соединения, их получение и свойства. Определение активного водорода. Применение магниорганических соединений для получения спиртов, альдегидов и кетонов, кислот.

Кремнийорганические соединения: классификация, номенклатура. Основные способы получения. Химические свойства простейших типов кремнийорганических соединений. Силоксаны и гетерополисилоксаны. Кремнийорганические соединения в промышленности. Термостабильные материалы на основе кремнийорганических соединений.

Фосфорорганические соединения. Алкилфосфины и алкилфосфиновые эфиры. Понятие о фосфорорганических инсектицидах и отравляющих веществах. Негорючие фосфорсодержащие материалы.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При проработке этой темы особое внимание уделите получению и свойствам смешанных магниорганических соединений RMgHg (реактив Гриньяра), которые благодаря большой реакционной способности находят широкое применение для получения органических соединений самых различных классов.

Реакции магниорганических соединений можно разделить на две группы: реакции замещения и реакции присоединения. К первой группе относится взаимодействие магниорганических соединений с водой, спиртами, аминами и т. д. Реакции первой группы лежат в основе количественного определения подвижного водорода. Из реакций присоединения наиболее важными являются реакции с карбонильными соединениями (альдегидами и кетонами), сложными эфирами, применяющиеся для синтеза первичных, вторичных и третичных спиртов, а также реакция с углекислым газом, позволяющая получать карбоновые кислоты.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ.

1. Напишите уравнения реакций получения магниидопрпила. Каковы условия ее проведения?

2. Напишите уравнения реакций бромистого этилмагния с формальдегидом, с уксусным альдегидом, ацетоном и продукты гидролиза полученных соединений.

3. Из бромистого бутила получите валериановую (пентановую) кислоту магниорганическим синтезом.

4. Напишите уравнения реакций бромистого метилмагния с водой, этиловым спиртом, метиламином, метилацетиленом. Какое значение имеют эти реакции.

5. Практическое применение кремнийорганических соединений.

II РАЗДЕЛ

15 ТЕМА

КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Алициклические соединения в природе и технике. Классификация алициклических соединений: циклопарафины, циклоолефины, циклодиены. Номенклатура.

Циклопарафины. Изомерия структурная и пространственная. Нефть как источник получения нафтенев.

Синтетические методы получения циклических углеводородов: из дигалогенпроизводных, из солей дикарбоновых кислот, сложноэфирной конденсацией эфиров двухосновных кислот. Получение циклогексана, его гомологов и производных гидрированием ароматических соединений. Реакции циклоприсоединения.

Физические свойства циклопарафинов.

Химические свойства. Реакции присоединения и замещения в циклических соединениях, зависимость реакции от величины цикла. Реакции сужения и расширения циклов. Реакции окисления до двухосновных кислот. Превращение гидроароматических соединений в ароматические. Изомеризация циклов. Строение трех-, четырех-, пяти- и шестичленных циклов.

Аксиальные и экваториальные связи. Относительная прочность циклов. Понятие о конформационном анализе.

Циклопентан, циклопентадиен, циклогексан, циклогексен, циклогексалиен, циклогексанол: получение и применение в технике.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Алициклические соединения являются переходными между соединениями жирного и ароматического ряда. Так же, как ароматические соединения, они имеют замкнутую цепь атомов углерода – цикл; по свойствам же алициклические соединения сходны с соединениями жирного ряда. Однако наличие циклов в молекуле сообщает таким соединениям и некоторые специфические свойства. Так, окисление их сильными окислителями протекает с раскрытием цикла и приводит к образованию алифатических двухосновных кислот с тем же числом атомов углерода, что и в исходном соединении.

Другая особенность – склонность таких циклов к изомеризации, благодаря которой в различных химических превращениях может происходить их сужение или расширение.

Среди алициклических соединений широко распространено явление изомерии во всех ее разновидностях, включающих пространственные – геометрическую, оптическую, а также конформационную.

Реакционная способность молекул алициклических соединений связана с их устойчивостью, зависящей в первую очередь от строения цикла. Если в них не создается угловых напряжений, связанных с существенной разницей величины валентного угла углерод-углеродных связей цикла от их нормальных значений (109°) в углеводородах, а также не возникает напряжений вследствие взаимного отталкивания одноименных атомов при их сближении (питцеровские напряжения), циклы оказываются устойчивыми. С появлением питцеровских напряжений связано существование конформационной (поворотной) изомерии – наличие заторможенных (выгодных) и заслоненных (невыгодных) форм молекулы. Молекула циклогексана устойчива, так как атомы углерода в ней не лежат в одной плоскости, а расположены так, что их валентные углы близки к нормальному, и напряжение в молекуле отсутствует. Это возможно для двух конформаций циклогексана, получивших названия «ванна» и «кресло».

Среди них беднее энергией и более устойчива, а потому и выгодна конформация «кресло». Большинство молекул циклогексана при обычных условиях существуют в этой конформации.

При изучении свойств производных циклопарафинов, необходимо отметить, что наличие цикла мало отражается на свойствах функциональной группы, связанной с этим циклом. Эти соединения по свойствам близки к соответствующим производным жирного ряда.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Напишите структурные формулы всех изомерных циклоалканов состава C_6H_{12} . Назовите их. Укажите, какие виды изомерии имеются в данном случае.

2. Напишите уравнения реакций получения циклобутана из 1,4-дибромбутана, получения циклопентанона из адипиновой кислоты.

3. Напишите уравнения реакций циклопропана, циклобутана и циклопентана с бромом, с водородом (в присутствии катализатора). Дайте объяснение.

4. Сравните отношение циклопропана и пропилена к действию следующих веществ: брома, бромистого водорода, серной кислоты, разбавленного раствора перманганата.

5. Предложите схему синтеза циклопентанкарбоновой кислоты из циклопентана.

16 ТЕМА

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Ароматические углеводороды ряда бензола, строение бензола и нафталина. Небензоидные ароматические соединения. Правило Хюккеля. Номенклатура и изомерия. Получение бензола, нафталина и их гомологов: аромати-

зация нефти (риформинг), выделение из каменноугольной смолы, коксового газа, нефти. Алкилирование бензола.

Физические свойства бензола и его гомологов. Спектральные характеристики.

Химические свойства ароматических углеводородов. Реакции электрофильного замещения и их механизм, π - и σ -комплексы. Реакции присоединения: водорода, галогенов, реакция озонирования. Окисление бензола, нафталина и их гомологов.

Правила замещения в ряду производных бензола и нафталина.

Бензол, нафталин, толуол, ксилолы, этилбензол, изопропилбензол, стирол. Их получение и применение.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

К ароматическим соединениям относятся бензол, нафталин, фенантрен, антрацен и соединения группы дифенил – и трифенилметана, им подобные углеводороды, их гомологи и их производные. Молекулы всех перечисленных соединений содержат одно или несколько связанных между собой или разобщенных бензольных колец. Такие соединения имеют ряд специфических свойств, отличающих их от обычных ненасыщенных соединений: они инертны в реакциях присоединения и окисления, но проявляют склонность к реакциям замещения. Это свидетельствует о большой устойчивости бензольного кольца. Отклонения наблюдаются и в свойствах функциональных групп, связанных с углеродными атомами ароматических колец: повышена кислотность гидроксила фенола, ниже основность аминогруппы.

Это позволило выделить соединения, содержащие в молекуле бензольное кольцо, в особый ряд, названный ароматическим. Свойства, присущие этим соединениям, именуется ароматическими. Согласно современным представлениям шесть атомов углерода в молекуле бензола образуют замкнутый цикл и связаны между собой и с атомами водорода связями, лежащими в одной плоскости. p -Электронные орбитали всех шести атомов углерода взаимно перекрываются, каждая с двумя соседними, т.е. происходит сопряжение всех p -электронных орбиталей с образованием циклических делокализованных молекулярных орбиталей. Сопряжение приводит к снижению свободной энергии образования молекулы, за счет чего повышается ее стабильность. В ней нет, в истинном смысле, ни простых, ни двойных связей. Все связи C–C равны и имеют длину 0.139 нм (длина простой связи 0.157 нм, двойной 0.134 нм), порядок их 1.66 (простая связь имеет первый порядок, двойная – второй). Энергия связей = 481.1 кДж/моль. Все валентные углы равноценны и составляют 120° . Экспериментально установлено, что количество тепловой энергии, выделяемой при полном гидрировании бензола, на 153.1 кДж/моль (36.6 ккал/моль) меньше утроенной энергии гидрирования обычной двойной связи в циклогексене. Эта разность является количественным выражением энергии сопряжения в бензоле. Малая, по сравнению с не-

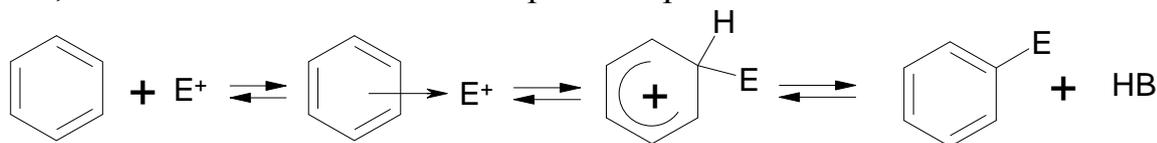
насыщенными соединениями, реакционная способность бензольного кольца объясняется, таким образом, повышенной устойчивостью замкнутого секстета π -электронов, которыми оно располагает. По данным, полученным квантовомеханическими расчетами, Э.Хюккель сформулировал правило, которому должны удовлетворять системы, относящиеся к ароматическим. Согласно этому правилу все плоские моноциклические структуры, которые состоят из атомов, вносящих в π -электронную систему молекулы $(4n + 2)$ p -электронов, являются, подобно бензолу, ароматическими циклами, n – здесь может быть любым натуральным числом: 0, 1, 2, 3 и т.д. Такие структуры содержат 2, 6, 10 электронов. Для бензола $n = 1$ и число p -электронов в цикле равно шести. Ароматическими свойствами обладают также соединения, молекулы которых построены из нескольких бензольных колец. Однако то равенство энергий и длин всех связей, которое существует в бензольном кольце, здесь нарушено. Это отражается на химических свойствах этих соединений. Они легче, чем бензол, окисляются без нарушения циклической структуры и быстрее вступают в некоторые реакции присоединения. К ароматическим соединениям могут быть отнесены некоторые соединения, циклы которых содержат гетероатомы или представляют собой циклические органические ионы (небензольные ароматические системы) и комплексы.

Реакции замещения в ароматическом ряду.

Ароматические соединения характеризуются повышенной устойчивостью. Поэтому для них в большей степени характерны реакции замещения, которые могут протекать как электрофильные (S_E), нуклеофильные (S_N) или радикальные (S_R).

Молекула бензола симметрична и неполярна, но легко поляризуема. Наличие в ней подвижной системы π -электронов привлекает электрофильные реагенты, которые замещают один или несколько атомов водорода, образуя продукты электрофильного замещения. Электрофильное замещение S_E – одна из самых характерных для ароматических углеводородов видов реакций. К этому виду относятся реакции галогенирования, сульфирования, нитрования, алкилирования, ацилирования. Общая схема реакции: $C_6H_6 + E^+ \rightarrow C_6H_5E + H^+$, где E^+ – электрофилы – катионы нитрония NO_2^+ , сульфония SO_3H^+ , карбения R^+ , галогенов Cl^+ , Br^+ , и др. Реакцию рассматривают как бимолекулярный процесс, протекающий с образованием нестойкого промежуточного соединения в несколько стадий. Первые две стадии реакции – образование π -комплекса и карбкатиона – аналогичны соответствующим стадиям электрофильного присоединения к олефинам или ацетилену: электрофильная частица быстро взаимодействует со всем электронным облаком бензола, образуя π -комплекс (1). Под воздействием электрофила E^+ π -комплекс медленно перегруппировывается в σ -комплекс (карбкатион) (2). При этом один из атомов углерода кольца переходит из sp^2 в sp^3 -гибридное состояние и ароматическая структура молекулы нарушается. Третья стадия реакции протекает быстро. В

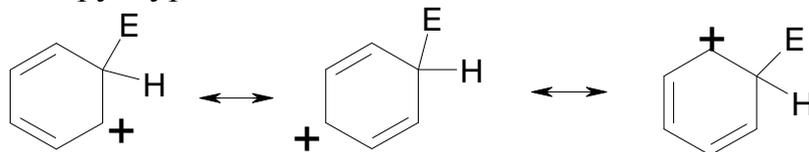
отличие от электрофильного присоединения в жирном ряду она завершается последующим отщеплением протона и восстановлением ароматической структуры бензольного кольца в молекуле образовавшегося продукта замещения, что дает значительный выигрыш энергии:



где B^- – нуклеофильная частица.

Медленно протекающее образование карбокатиона является стадией, лимитирующей всю реакцию. Поскольку эта стадия бимолекулярна, то и вся реакция в целом рассматривается как бимолекулярная. Такой механизм подтверждается изменениями энергии молекулы, которая проходит через три положения, соответствующие уровням образования π - комплекса, σ - комплекса и продукта замещения.

Граничные структуры σ - комплекса:



Ориентация новых заместителей, вступающих в бензольное кольцо, имеющее заместители, определяется характером имеющегося заместителя. Различают заместители 1-го рода и 2-го рода. Заместители 1-го рода:



Заместители 2-го рода:



Все заместители 1-го рода ориентируют электрофильное замещение в *орто*- и *пара*-положения и, за исключением галогенов, ускоряют его. Галогены и заместители 2-го рода замедляют реакцию электрофильного замещения, причем заместители 2-го рода ориентируют новый заместитель в *мета*-положение, тогда как галогены сохраняют преимущественно *орто*-, *пара*-ориентацию. Характер ориентирующего влияния заместителя в бензольном кольце связан с одновременным проявлением индуктивного и мезомерного электронных эффектов, которыми он обладает. Влияние индуктивного эффекта сказывается на всей электронной системе кольца, затухая по мере удаления от заместителя. Действие мезомерного эффекта (сопряжения) выражено в основном в *орто*-, и *пара*-положениях по отношению к заместителю.

Оба эффекта могут быть положительными или отрицательными. В первом случае электронная плотность кольца увеличивается, во втором – падает.

Заместители $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{R}$, $-\text{CR}_3$ имеют $+I$ индуктивные эффекты. Для большинства других заместителей 1-го рода они отрицательны ($-I$). Эффекты сопряжения (M) с кольцом всех заместителей 1-го рода положительны и по их силе больше индуктивных. Поэтому суммарное воздействие на кольцо двух эффектов оказывается положительным, бензольное кольцо приобретает дополнительную электронную плотность, что приводит к ускорению реакций электрофильного замещения, кроме того наиболее существенным оказывается увеличение электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к уже имеющемуся заместителю. Электрофильные частицы в этом случае будут более активно атаковать указанные положения. Кроме этого большое значение будет иметь и относительная устойчивость, промежуточно образующегося σ -комплекса, т.к. эта стадия является определяющей в реакциях замещения в ароматических системах. Индуктивные эффекты и эффекты сопряжения заместителей 2-го рода отрицательны, т.е. они стягивают электронную плотность с бензольного кольца, что приводит к общему обеднению кольца электронами. Как следствие этого реакционная способность бензольного кольца по отношению к электрофильным частицам падает, что приводит к уменьшению скорости реакции замещения, кроме того, реагент будет направляться в *мета*-положение кольца, как наименее подверженному влиянию заместителей и сохраняющему в большей степени свою электронную плотность. Кроме того, возрастает относительная устойчивость σ -комплекса при атаке в *мета*-положение, что оказывает более существенное влияние на направление атаки в случае заместителей 2-го рода.

При наличии двух и более заместителей в ароматическом кольце ориентация может быть согласованной – когда заместители 1-го и 2-го рода направляют электрофильную частицу в одно и то же положение, и несогласованной – когда заместители 1-го и 2-го рода ориентируют замещение в различные положения. В этом случае надо всегда ориентироваться на заместитель 1-го рода, ориентирующее действие которого связано с увеличением электронной плотности в бензольном кольце.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Какие свойства бензола и его производных принято называть «ароматическими» свойствами?
2. Пространственное и электронное строение молекулы бензола. Понятие энергии резонанса.
3. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава C_8H_{10} и назовите их.
4. Напишите уравнения реакций получения следующих углеводородов: бензола из циклогексана, из бензойной кислоты, из ацетилен; этилбензола по реакции Вюрца–Фиттига, по реакции Фриделя–Крафтса.
5. Какие продукты получают при окислении толуола, этилбензола, оксилола раствором перманганата.

6. Напишите реакции бромирования бензола и толуола (в присутствии железа), сульфирования и нитрования этилбензола.

17 ТЕМА

ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ

Изомерия, номенклатура. Способы получения. Роль температуры и катализаторов при галогенировании бензола и его гомологов. Механизм электрофильного галогенирования бензольного кольца.

Физические свойства, дипольные моменты.

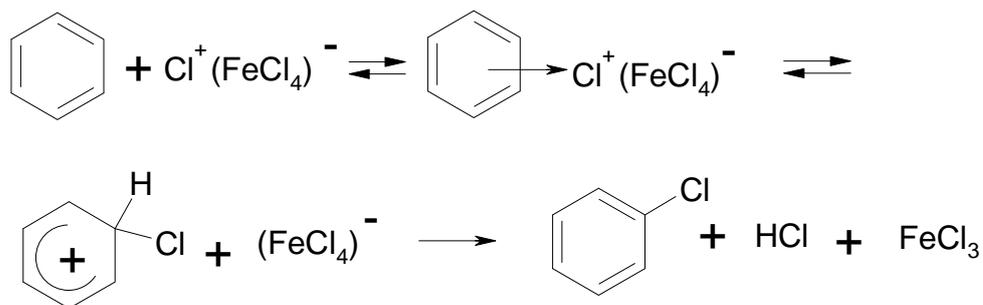
Химические свойства. Особенности химических свойств галогенпроизводных с галогеном в ядре и в боковой цепи. Механизм нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Дегидробензол.

Хлорбензол, хлористый бензол.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

В молекулах ароматических производных функциональные группы могут быть связаны как непосредственно с углеродными атомами бензольного кольца, так и с углеродными атомами боковых цепей. Таким образом, они испытывают влияние соответствующей части молекулы и, в свою очередь, оказывают воздействие на нее. Это всегда следует учитывать при изучении свойств различных ароматических производных, в том числе и галогенпроизводных.

Для получения соединений с галогеном в ароматическом кольце используют реакции замещения, протекающие по механизму электрофильного замещения в присутствии катализаторов – переносчиков галогенов, к которым относятся AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 и др. которые часто называют кислотами Льюиса. Благодаря наличию у центрального атома таких соединений незаполненных электронных орбит, кислоты Льюиса способны присоединять анион, например, галогена образуя новые анионы типа: AlCl_4^- и т.д. При этом нейтральная молекула галогена поляризуется так, что один его атом, участвующий в образовании комплекса, приобретает отрицательный заряд, а другой – положительный. Таким образом, с помощью катализатора образуется электрофильная частица, которая и взаимодействует с ароматическим кольцом. Механизм хлорирования бензола можно представить так:



Галогенирование гомологов ароматических углеводородов в насыщенную боковую цепь при нагревании или УФ-облучении имеет радикальный механизм, сходный с механизмом радикального галогенирования предельных углеводородов. При этом замещаются в первую очередь атомы водорода, находящиеся при α -углеродном атоме боковой цепи. Большое значение в этом случае имеет стабильность, промежуточно образующегося, радикала бензильного типа, стабилизированного находящимся рядом бензольным кольцом.

Химические свойства ароматических галогенпроизводных определяются ограниченной подвижностью атомов галогена, связанных с бензольным кольцом, вследствие сопряжения неподеленных пар электронов атомов галогена с электронной системой бензольного кольца. Большой индуктивный эффект хлора и брома приводит к уменьшению электронной плотности на соседнем атоме углерода бензольного кольца. Возникающий частично положительный заряд на этом атоме может служить основанием для атаки отрицательно заряженной частицей по этому атому с вытеснением атома галогена в виде аниона (реакции нуклеофильного замещения галогена). Подвижность галогена может быть увеличена введением в *орто*- и *пара*-положения по отношению к нему сильных заместителей 2-го рода типа NO_2 . В таких соединениях галоген легко замещается. Замещение галогена в этом случае идет по механизму $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{аром}}$ и протекает через образование отрицательно заряженного σ -комплекса, напоминающего соответствующий комплекс в реакциях электрофильного замещения. Реакция нуклеофильного замещения галогена в бензольном кольце, не активированном заместителями 2-го рода, протекает по другому механизму, включающему образование промежуточной очень реакционной частицы – дегидробензола.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Из бензола получите соединения: 1) *м*-хлорбензойную кислоту, 2) *п*-хлорметилхлорбензол.
2. Какой из элементов служит электрофильным реагентом при действии на молекулу бензола соединения $\text{Br}-\text{Cl}$? Напишите уравнение реакций, разберите механизм этой реакции. Назовите полученные продукты.
3. Продукты замещения какого ароматического соединения получатся в большем количестве, если хлорировать в присутствии AlCl_3 на холоду смеси: 1) бензола и нитробензола, 2) бензола и толуола? Укажите причины различных выходов продуктов реакций.
4. Напишите реакции позволяющие отличить хлористый бензил от *пара*-хлортолуола.

18 ТЕМА

СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Изомерия, номенклатура. Сульфорирующие агенты. Механизм реакции сульфирования. Обратимость процесса.

Физические и химические свойства. Производные сульфокислот. Применение сульфокислот. Галогенамиды ароматических сульфокислот.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

В молекулах ароматических сульфокислот атом серы сульфогруппы непосредственно связан с одним из атомов углерода ароматического кольца. В молекулу бензола можно ввести не более трех сульфогрупп, последние две вводятся с трудом. Структура молекулы бензолсульфокислоты $C_6H_5-SO_3H$ – напоминает структуру серной кислоты. Реакция сульфирования бензольного кольца протекает как электрофильное замещение. Электрофильными реагентами служат: 1) SO_3 и 2) гидросульфониевый (бисульфониевый) ион SO_3H^+ , образующийся в концентрированной серной кислоте по схемам: $2H_2SO_4 = SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$; $3H_2SO_4 = SO_3H^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$; 3) в хлорсульфоновой кислоте – катион SO_2Cl^+ .

Реакция сульфирования бензольного кольца обратима, т.к. стадия отщепления протона от карбокатиона протекает очень медленно и по скорости соизмерима с отщеплением катиона сульфония. Сульфокислоты являются сильными кислотами типа серной кислоты. При изучении их свойств обычно рассматривают три типа реакций: 1) превращение сульфогруппы – образование солей, эфиров, амидов, ее восстановление, 2) нуклеофильное замещение сульфогруппы группами $-OH$, $-C\equiv N$, $-NH_2$; 3) реакции ароматического кольца (электрофильное замещение).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Напишите реакции моносulfирования следующих соединений: бромбензола, бензойной кислоты, нитробензола, этилбензола.
2. Из толуола получите все изомерные сульфобензойные кислоты. Механизм сульфирования серной кислотой.
3. Напишите уравнения реакций бензолсульфокислоты с водным раствором щелочи, с PCl_5 , с H_2O при нагревании в присутствии HCl .
4. Какие соединения образуются при сплавлении калиевой соли бензолсульфокислоты с KOH (сухое), KCN ?
5. Приведите схему получения из бензола амида бензолсульфокислоты.
6. Напишите схему получения сульфаниловой кислоты из анилина. Опишите свойства полученного соединения.

19 ТЕМА

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Изомерия, номенклатура. Реакция нитрования. Нитрующие агенты, механизм реакции нитрования.

Физические и химические свойства нитросоединений. Восстановление ароматических нитросоединений в нейтральной, щелочной и кислой средах. Влияние нитрогруппы на подвижность заместителей в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца. Механизм S_N2 нуклеофильного замещения в ароматическом ряду.

Нитробензол. Тринитротолуол. Фенилнитрометан (таутомерия).

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Различают два типа нитросоединений: 1) с нитрогруппой, связанной с атомом углерода ароматического кольца, 2) с нитрогруппой в боковой цепи. Реакция нитрования ароматического кольца нитрующей смесью протекает по механизму электрофильного замещения. В бензольное кольцо можно ввести не более трех нитрогрупп. Скорости последовательного введения второй и третьей нитрогруппы очень малы. Поскольку при углеродном атоме кольца, с которым связана нитрогруппа, нет атомов водорода, ароматические нитросоединения ведут себя аналогично третичным алифатическим нитросоединениям: они не способны к *аци*-, *нитро*- таутомерии, не реагируют с азотистой кислотой. Но такие превращения характерны для нитросоединений с нитрогруппой в боковой цепи, например фенилнитрометана. Нитрование в боковую цепь протекает по радикальному механизму (см. реакцию Коновалова).

Как и в нитросоединениях алифатического ряда, нитрогруппы ароматических соединений могут быть восстановлены в аминогруппы. Результаты восстановления сильно зависят от условий восстановления: характера среды, природы восстановителя и т.д.

Обладая сильными электроноакцепторными свойствами, нитрогруппа оказывает сильное влияние на скорость реакции электрофильного замещения, дезактивирует бензольное кольцо и ориентирует новый заместитель в *мета* - положение. Нитрогруппа облегчает реакции нуклеофильного замещения заместителей находящихся в *орто* - и *пара* -положениях к нитрогруппе в бензольном кольце.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Напишите реакции нитрования следующих ароматических соединений: толуола, хлорбензола, нитробензола, бензойной кислоты. Разберите механизм реакции нитрования на одном из примеров. Расположите указанные соединения в ряд по увеличению скорости реакции нитрования.

2. Какие из трех изомерных динитробензолов будут реагировать при нагревании с раствором NaOH, CH₃ONa, NH₄OH? Напишите уравнения реак-

ций. Объясните влияние заместителей на процесс нуклеофильного замещения.

3. Получите из бензола фенилнитрометан. *Аци-, нитро-*таутомерия полученного продукта.

4. Напишите восстановление нитробензола в кислой, нейтральной и щелочной средах.

20 ТЕМА

АМИНЫ.

Классификация. Изомерия и номенклатура. Получение первичных аминов реакцией Зинина и аминированием галогенпроизводных. Синтез вторичных и третичных аминов.

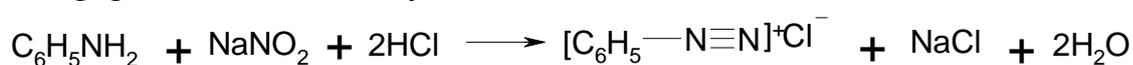
Физические свойства. Химические свойства. Основность аминов, образование солей, алкилирование, ацилирование, действие азотистой кислоты, галогенирование, нитрование сульфирование.

Анилин, нафтиламины, толуидины, дифениламин, *N,N*-диметиланилин, нитроанилин, сульфаниловая кислота, аминофенолы, фенилендиамины.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Различают ароматические амины с аминогруппой, связанной: 1) с атомом углерода бензольного кольца; 2) с атомом углерода боковой цепи. Вторичные и третичные амины могут быть жирноароматическими или чисто ароматическими. Ароматические амины, в отличие от аминов жирного ряда, проявляют меньшую основность, чем аммиак. Анилин способен образовывать соли только с сильными кислотами, что является следствием сопряжения свободной *p*-электронной пары атома азота с π -электронной системой кольца. Это ослабляет способность атома азота присоединять протон с образованием ариламмониевого комплекса. Вторичные чисто ароматические амины еще менее основны, а третичные чисто ароматические амины практически не проявляют основных свойств в связи с еще большей делокализацией неподеленной пары электронов азота среди трех ароматических колец. Смешанные – жирноароматические амины являются более сильными основаниями, чем первичные амины.

Изменение активности аминогруппы в ароматических аминах проявляется в их реакциях с азотистой кислотой, протекающих иначе, чем с алифатическими аминами. Если первичные алифатические амины с азотистой кислотой образуют неустойчивые соли диазония, разлагающиеся с образованием спиртов и некоторых других продуктов, то первичные ароматические амины дают с азотистой кислотой диазосоединения, существующие в кислой среде в форме относительно устойчивых солей диазония.



Соли диазония отличаются высокой реакционной способностью. Их широко используют в качестве промежуточных продуктов промышленного органического синтеза для получения многих органических производных. Вторичные ароматические амины образуют с азотистой кислотой нитрозоамины, которые в кислой среде легко перегруппировываются в *para*-нитрозоамины, а третичные – сразу дают *para*-нитрозоамины. Аминогруппа, в силу сильного положительного мезомерного эффекта, является сильным заместителем 1-го рода и в реакциях электрофильного замещения дает продукты *орто*- и *para*-замещения.

Ароматические амины легко окисляются по аминогруппе, поэтому для проведения реакций, проходящих в присутствии окислителей, аминогруппу надо защитить. Обычно это выполняется путем ацилирования аминогруппы органическими кислотами, ангидридами или галогенангидридами кислот. После проведения соответствующих реакций защита легко снимается омылением (гидролизом). Присоединение кислоты к аминогруппе превращает ее в аммонийную группу с полным положительным зарядом на атоме азота. Группа $-\text{NH}_3^+$ сильный *мета*-ориентант, поэтому в присутствии сильных кислот в реакционной массе получается много продуктов *мета*-ориентации.

Присутствие в ароматическом ядре акцепторных заместителей (заместителей 2-го рода) ослабляет основность аминогруппы, поскольку возрастает эффект сопряжения электронной пары атома азота с бензольным кольцом, вследствие уменьшения электронной плотности бензольного кольца, вызванной действием акцепторного заместителя.

Если аминогруппа находится в боковой цепи, основные свойства ее проявляются сильнее, чем в чисто ароматических аминах.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Напишите уравнения реакций получения из толуола *para*-толуидина и взаимодействие последнего с 1) хлористым ацетилом, 2) азотистой кислотой, 3) серной кислотой.

2. С помощью каких реакций можно различить бензиламин от изомерного *para*-толуидина?

3. Напишите уравнения реакций получения из анилина следующих соединений: 1) ацетанилида, 2) *para*-нитроанилина, 3) сульфаниловой кислоты. Сравните основные свойства полученных продуктов.

4. Напишите уравнения реакций *para*-толуидина со следующими веществами: раствором соляной кислоты, уксусным ангидридом, иодистым этилом, азотистой кислотой (в присутствии соляной кислоты), хлорангидридом бензолсульфокислоты.

21 ТЕМА

ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

Строение, кислотнo-основные свойства и таутомерия диазосоединений. Соли диазония, диазогидраты, диазотаты. Реакция диазотирования и ее механизм.

Химические свойства диазосоединений. Реакции, идущие с выделением азота: замещение диазогруппы на водород, гидроксил, галоген, цианогруппу. Реакции диазосоединений, идущие без выделения азота: образование фенилгидразинов, азосочетание. Особенности реакции азосочетания с аминами и фенолами. Механизм реакции азосочетания.

Азосоединения. Азокрасители. Связь между строением и цветом. Хромофоры и ауксохромы. Восстановление азосоединений. Метилоранж и его индикаторные свойства.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Ароматические диазосоединения существуют в виде нескольких малоустойчивых форм, легко претерпевающих взаимные превращения. К ним относятся соли диазониевого катиона $(Ar-N\equiv N)^+X^-$, диазогидраты $(Ar-N=NOH)$, диазотаты $(Ar-N=NO)^-Me^+$. Диазокатион подобен катиону аммония с положительным зарядом, распределенным между двумя атомами азота.

Превращения диазосоединений могут протекать: 1) с выделением азота, 2) без выделения азота. Первый тип реакций используют для получения различных производных бензола, в том числе металлоорганических соединений, а также для удаления аминогруппы.

Реакции превращения диазосоединений без выделения азота: 1) восстановление в мягких условиях для получения арилгидразинов $Ar-NH-NH_2HCl$, используемых в промышленности тонкого органического синтеза, 2) окисление пероксидом водорода до нитроаминов $Ar-NHNO_2$, 3) азосочетание с ароматическими производными (азосоставляющей компонентой), содержащими группы $-OH$, $-OR$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, активирующие кольцо. Все реакции азосочетания проходят по механизму реакции электрофильного замещения. Активация азосоставляющих повышает электронную плотность в бензольном кольце молекул и ускоряет их реакции с диазоний-катионом, являющимся слабой электрофильной частицей.

Азосочетание приводит к получению азосоединений, в молекулах которых присутствует азогруппа $-N=N-$, находящаяся в сопряжении с ароматической системой. Азосочетание с фенолами проводят в слабощелочной среде для превращения молекулы фенола в более активный фенолят – анион, сочетание с аминами ведут в слабокислой среде.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Напишите уравнения реакций хлористого *орто*-толуолдиазония: 1) с водой, 2) этиловым спиртом (в кислой среде), 3) с иодистым калием.

2. Получите из анилина через соли диазония: 1) бензойную кислоту, 2) фторбензол, 3) *мета*-хлорбромбензол.

3. Напишите уравнения реакций азосочетания хлористого толуолдиазония с фенолом, диэтиланилином. Укажите механизм и условия проведения данных реакций.

4. Напишите структуру азокрасителя, если известно, что при его восстановлении получились: *пара*-аминодиметиланилин и *пара*-нитроанилин. Предложите схему его получения из бензола.

22 ТЕМА

ФЕНОЛЫ (НАФТОЛЫ) И АРОМАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

Номенклатура и изомерия фенолов. Выделение фенолов из каменноугольной смолы. Получение фенолов из галогенпроизводных, из сульфокислот, ароматических аминов, окислением алкилбензолов.

Физические свойства фенолов. Химические свойства. Сравнительная характеристика кислотно-основных свойств спиртов и фенолов. Образование фенолятов, алкилирование и ацилирование фенолов, галогенирование, сульфирование, нитрование и восстановление фенолов. Серный аналог фенола – тиофенол.

Фенол, α - и β -нафтолы, нитрофенолы, фенолформальдегидные смолы.

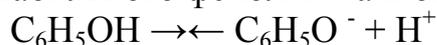
Двухатомные фенолы: пирокатехин, резорцин, гидрохинон. Хиноны. Трехатомные фенолы: пирогаллол, флороглюцин.

Ароматические спирты: бензиловый и α -фенилэтиловый спирт.

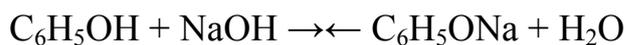
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Изучение химических свойств фенолов надо вести путем сравнения их свойств со свойствами гидроксилсодержащих соединений жирного ряда, а так же со свойствами ароматических спиртов. Алифатические спирты являются практически нейтральными веществами, константа диссоциации их $K_{\text{дис}} = 10^{-17} - 10^{-18}$. Максимальное значение ее на один порядок ниже значения константы диссоциации воды. Поэтому они не реагируют со щелочами, хотя способны образовывать алкоголяты со щелочными металлами. Так же ведут себя ароматические спирты, например ArCH_2OH , в молекулах которых гидроксил связан с одним из атомов углерода боковой цепи.

В фенолах свободная электронная пара атома кислорода гидроксила делокализуется за счет сопряжения ее с электронной системой бензольного кольца. Это приводит к ослаблению связи O–H и облегчает диссоциацию молекулы с образованием стабильного фенолят – аниона:



Таким образом, фенолы ведут себя как слабые кислоты $K_{\text{дис}} = 10^{-10}$, при взаимодействии со щелочами они образуют легко гидролизующиеся соли – феноляты.



Однако с солями щелочных металлов (NaHCO_3 , Na_2CO_3) фенолы в отличие от карбоновых кислот не реагируют.

Кислотные свойства фенолов усиливаются при наличии в их кольце электроноакцепторных заместителей, которые способствуют делокализации электронов атома кислорода гидроксила, так тринитрофенол (пикриновая кислота) является сильной кислотой с $K_{\text{дис}} = 1.6 \cdot 10^{-1}$.

Фенолы не образуют сложных эфиров при взаимодействии с кислотами, как это свойственно алифатическим спиртам. Для получения этих эфиров используются сильные ацилирующие средства – ангидриды и галогенангидриды кислот. При действии на фенолы галогенангидридов фосфора практически не происходит замещения гидроксила галогеном, образуются продукты галогенирования ядра или эфиры фосфорсодержащих кислот.

Течение реакций в ароматическом кольце молекул фенолов определяется влиянием фенольного гидроксила. Оно проходит через стадию устойчивого σ -комплекса и не требует жестких условий. По такому же механизму (S_E) протекают реакции конденсации фенола с алифатическими альдегидами в щелочной или кислой среде. На использовании этих реакций основано получение фенолформальдегидных смол. Фенолы конденсируются с ароматическими альдегидами и кетонами. Большая нуклеофильная сила фенолят-аниона используется для получения фенолкарбоновых кислот (реакция Кольбе–Шмитта) и получения ароматических гидроксиальдегидов (реакция Тиммана–Реймера).

При нагревании в присутствии кислоты или AlCl_3 сложные эфиры фенолов изомеризуются с перемещением ацильной группы в *орто*- или *пара*-положения ароматического кольца (реакция Фриса). Наличие гидроксила в бензольном кольце облегчает его окисление без раскрытия цикла.

Ароматические спирты получают гидролизом ароматических алкилгалогенидов или по реакции Канниццаро из ароматических альдегидов. По многим свойствам они идентичны алифатическим спиртам.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: фенола, *орто*-крезола, *пара*-нитрофенола, 2,4,6-тринитрофенола. Расположите их в порядке возрастания кислых свойств.

2. Укажите, какие из приведенных ниже соединений будут легко замещать галоген на гидроксильную группу при действии водных растворов щелочей: хлорбензол, *орто*-нитрохлорбензол, 2,4,6-тринитрохлорбензол. Дайте пояснения.

3. Напишите уравнения реакций фенола со следующими веществами: водным раствором щелочи, уксусным ангидридом, бромной водой, азотной кислотой, серной кислотой.

4. Получите этилфенилкарбинол (1-фенилэтанол) по реакции Гриньяра.

5. Получите из бензола через стадию образования фенола салициловую кислоту (*орто*-гидроксибензойную).

6. При помощи каких реакций можно отличить *пара*-крезол от изомерного ему бензилового спирта.

23 ТЕМА

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Строение, изомерия, номенклатура.

Общие методы получения альдегидов и кетонов: окисление и дегидрирование спиртов, гидролиз дигалогенпроизводных. Специальные методы получения альдегидов и кетонов: реакции ацилирования ароматических углеводов Фриделя–Крафтса, реакция Гаттермана–Коха, реакция Гаттермана, реакция Вильсмейера.

Химические свойства: окисление, восстановление, реакции присоединения магнийгалогеналкилов, бисульфита натрия, синильной кислоты, реакции с гидразином и его производными, аминами и фенолами. Реакции конденсации Кляйзена и Перкина. Реакция Канницаро. Бензоиновая конденсация.

Изомерия оксимов альдегидов и кетонов. Перегруппировка Бекмана.

Бензойный альдегид. Ацетофенон. Бензофенон.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Ароматические альдегиды и кетоны получают гидролизом алкилгалогенидов, окислением углеводов и ароматических спиртов, по реакции Гаттермана–Коха (прямое введение альдегидной группы), при конденсации ароматических альдегидов по Кляйзену и по реакции Фриделя–Крафтса (ацилирование).

Ароматические альдегиды по свойствам сходны с алифатическими альдегидами, имеющими третичный α -углеродный атом, т.е. они вступают в реакции присоединения и замещения, но не вступают в реакции альдольной конденсации. Ароматические альдегиды легче окисляются на воздухе. Окисление ускоряется при освещении или в присутствии солей металлов переменной степени окисления и происходит по радикальному механизму. Другой особенностью химических свойств ароматических альдегидов является реакция бензоиновой конденсации, которая протекает в присутствии цианидов щелочных металлов в спиртовых растворах.

Ароматические альдегиды способны давать продукты конденсации с альдегидами, кетонами и эфирами в присутствии оснований (реакция Кляйзена) и ангидридами кислот (реакция Перкина), протекающую в присутствии солей соответствующих кислот.

При действии молекулярного хлора на бензальдегид образуется хлорангидрид бензойной кислоты. Характерной особенностью ароматических альдегидов является реакция Канницаро.

Альдегидная группа является электроноакцепторной группой и дезактивирует бензольное кольцо в реакциях электрофильного замещения.

Различают чисто ароматические и смешанные жирноароматические кетоны. В смешанных ароматических кетонах полярная карбонильная группа связана непосредственно с атомом углерода бензольного кольца и находится в сопряжении с его π -электронной системой. Это позволяет ей частично компенсировать дефицит электронов на карбонильном атоме углерода привлечением электронов бензольного кольца. В результате реакционная способность таких кетонов ниже, чем алифатических. Они совершенно не участвуют, например, в реакциях с гидросульфитом натрия, не способны к полимеризации. Однако, как и ароматические альдегиды, они легко вступают в реакции с гидросиламином, фенилгидразином, а также в реакции конденсации со сложными эфирами, ангидридами кислот (по Перкину).

Несимметричные жирноароматические и ароматические кетоны с гидросиламином образуют изомерные продукты – *син*- и *анти*-оксимеры. При действии минеральных кислот они перегруппировываются с образованием различных продуктов – замещенных амидов карбоновых кислот. Такая перегруппировка носит название перегруппировки Бекмана. Кетонная группа, как и альдегидная, дезактивирует бензольное кольцо в реакциях электрофильного замещения.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Напишите структурные формулы всех изомерных карбонильных соединений ароматического ряда состава C_8H_8O и назовите эти соединения.
2. Дайте схемы синтеза бензальдегида и *пара*-толуилового альдегида из толуола.
3. По реакции Фриделя–Крафтса получите ацетофенон, бензофенон, этилфенилкетон. Рассмотрите механизм этой реакции.
4. Напишите уравнения реакций *пара*-толуилового альдегида со следующими веществами: гидросульфитом натрия, бромистым фенилмагнием, синильной кислотой, гидросиламином, фенилгидразином, анилином.
5. Напишите уравнение реакции Канниццаро и бензоиновой конденсации для бензальдегида.
6. С помощью каких реакций можно отличить изомерные альдегиды: *пара*-толуиловый и фенилуксусный?
7. Какие продукты образуются из стереоизомерных оксимеров *пара*-метоксибензофенона при перегруппировке Бекмана.

24 ТЕМА

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Строение и номенклатура кислот. Методы получения: окислением ароматических углеводов, альдегидов, метилкетонов, гидролизом нитрилов

и тригалогенпроизводных, магнийорганическим синтезом. Физические свойства карбоновых кислот. Химические свойства карбоновых кислот: кислотность, зависимость кислотных свойств от строения кислот. Реакция этерификации ароматических кислот, влияние стерического фактора.

Бензойная кислота. Хлористый бензоил. Перекись и гидроперекись бензоила.

Фталевая, терефталевая кислоты, фталевый ангидрид, фталимид. Синтетическое волокно лавсан.

Замещенные в ядре ароматические кислоты. *Para*-аминобензойная кислота. Метаболиты и антиметаболиты. Антралиловая кислота. Салициловая кислота ее синтез из фенола (Кольбе-Шмитт). Аспирин. Галловая кислота. Танины.

Влияние карбоксильной группы на химические свойства углеводородного остатка.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Ароматические карбоновые кислоты являются соединениями, содержащими одну или несколько карбоксильных групп, связанных с ароматическим кольцом молекулы. Свойства ароматических кислот идентичны свойствам алифатических кислот – они образуют те же производные: ангидриды, галогенангидриды, амиды, сложные эфиры, нитрилы и т.д. Незамещенная бензойная кислота слабее муравьиной, но сильнее уксусной. У замещенных бензойных кислот кислотность может быть выше или ниже, чем у бензойной, в зависимости от природы заместителя, находящегося в бензольном кольце. Получение ароматических кислот основано на окислении гомологов бензола, нафталина, ароматических кетонов или на реакциях гидролиза тригалогенпроизводных или нитрилов. Карбоксильная группа является заместителем 2-го рода и дезактивирует бензольное кольцо в реакциях электрофильного замещения.

В данной теме необходимо обратить внимание на наиболее важные ароматические кислоты – бензойную, коричную, фталевую, терефталевую, антралиловую и салициловую кислоты и промышленное использование их производных.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Получите из толуола все изомерные нитробензойные кислоты.
2. Приведите схемы получения следующих кислот: *орто*-толуиловой – гидролизом соответствующего нитрила и *пара*-этилбензойной – по реакции Гриньяра.
3. Напишите уравнения реакций бензойной кислоты со следующими веществами: содой, этиловым спиртом (в присутствии серной кислоты), аммиаком, бромом (в присутствии катализатора), серной кислотой (концентрированная при нагревании).

4. Напишите реакции фенола, анилина, антраниловой кислоты с хлорангидридом бензойной кислоты (реакция бензоилирования).

5. С помощью каких химических реакций можно разделить смеси следующих веществ: бензойной кислоты и бензальдегида; фенола и бензойной кислоты.

6. Какие соединения образуются при действии на салициловую кислоту водного раствора щелочи, уксусного ангидрида, хлористого ацетила?

III РАЗДЕЛ

25 ТЕМА

АРОМАТИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Общие понятия об ароматических гетероциклических соединениях. Гетероциклические соединения с одним и несколькими гетероатомами. Пятичленные и шестичленные гетероциклические соединения, π -избыточные и π -дефицитные гетероциклы, гетероциклические соединения с конденсированными ядрами.

Пятичленные гетероциклические соединения: фуран, пиррол, тиофен. Ароматический характер гетероциклов. Влияние гетероатома на ароматические свойства соединения. Ацидофобность пятичленных гетероциклов. Взаимные превращения (Юрьев).

Основные химические свойства фурана, пиррола и тиофена.

Индол. Значение индольного кольца в биологических системах. Химические свойства индола.

Понятие о пятичленных гетероциклах с несколькими гетероатомами: пиразол, имидазол, тиазол. Понятие об антибиотиках – пенициллин.

Шестичленные гетероциклические соединения: пиридин. Строение пиридина. Ароматичность.

Химические свойства пиридина: основность, реакции электрофильного и нуклеофильного замещения в пиридине. Механизмы реакций. Производные пиридина: окись пиридина, гидроксид- и аминопиридины, пиридинкарбоновые кислоты, алкилпиридины (пиколины). Никотиновая кислота (витамин РР). Пиперидин. Понятие об алкалоидах. Никотин.

Понятие о конденсированных гетероароматических соединениях: хинолин, изохинолин, акридин.

Понятие о шестичленных гетероциклических соединениях с несколькими гетероатомами: пиримидин и др.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Циклы в молекулах гетероциклических соединений построены не только из атомов углерода, но содержат один или более атомов других элементов, гетероатомов. Чаще всего это атомы кислорода, азота и серы.

Ароматичность пятичленных гетероциклов: фурана, пиррола и тиофена с двумя сопряженными π -связями и гетероатомом между ними объясняется делокализацией неподеленных электронных пар гетероатомов с образованием ароматического секстета электронов. При этом гетероатом значительно теряет свои нуклеофильные свойства – способность к окислению, комплексообразованию, алкилированию.

Фуран по своим химическим свойствам занимает промежуточное положение между сопряженными диенами и ароматическими соединениями. Он легко вступает в реакцию диенового синтеза с диенофилами, например, с малеиновым ангидридом, и способен легко окисляться. При действии минеральных кислот на молекулы фурана и пиррола протон кислоты присоединяется к гетероатому, или к наиболее электрононасыщенному атому углерода кольца. При этом происходит нарушение ароматического секстета (нарушение сопряжения в кольце), что и приводит к разрушению указанных молекул. Такое отношение соединений к кислотам называется ацидофобностью. Вследствие ацидофобности пиррола и фурана они не могут сульфироваться и нитроваться кислотами. Эти реакции приходится проводить в особых условиях.

Необходимо обратить внимание при изучении этой темы на методы получения фурана, пиррола и тиофена, а также на возможность взаимных превращений этих пятичленных гетероциклов по реакции Юрьева. Ароматические свойства в этом ряду наиболее выражены у тиофена. Он наиболее устойчив к действию кислот и окислителей, не реагирует с диенофилами. Атом серы в тиофене более инертен. Тиофен алкилируется лишь в жестких условиях, не проявляет ацидофобности. Тиофен способен сульфироваться на холоду серной кислотой. Эта реакция позволяет отделять тиофен от бензола, который в этих условиях не сульфируется.

Пиридин по своему строению напоминает бензол. У них близки длины связей в молекуле, углы между связями равны 120° . Пиридин как и бензол содержит шесть электронов в своей π -электронной системе: пять p -электронов атомов углерода цикла и один p -электрон атома азота. Но в отличие от неполярного бензола кольцо пиридина представляет собой диполь с большим электрическим моментом. Отрицательный заряд в нем сосредоточен на атоме азота, а положительный – на атомах углерода кольца.

Свободная p -электронная пара атома азота в образовании ароматического секстета не участвует, и его нуклеофильные свойства за счет этой пары полностью сохраняются. Он способен присоединять протон, галогеналкилы, галогены. В этих реакциях пиридин ведет себя как основание - третичный амин. Понижение электронной плотности на атомах углерода пиридинового кольца является причиной низкой активности этих атомов в реакциях электрофильного замещения (менее активен, чем нитробензол) и повышенную активность в реакциях нуклеофильного замещения. Электрофильное замещение требует очень жестких условий и дает невысокие выходы продуктов. Реакции нуклеофильного замещения широко используются для получения различных производных пиридина – продуктов замещения в α - и γ -положении по отношению к атому азота. Обратите внимание на легкость раскрытия пиридинового кольца при реакциях восстановления.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Чем обусловлено проявление ароматических свойств в пятичленных гетероциклах?
2. Как изменяется ароматичность в ряду: тиофен, пиррол, фуран? Как реагируют они с малеиновым ангидридом?
3. Получите из фурана *N*-метилпиррол, тиофен, используя реакцию Юрьева.
4. Напишите уравнения реакций пиридина с соляной кислотой, с иодистым метилом, с трехокисью серы, с амидом натрия, с хлором (при высокой температуре и на катализаторе).

26 ТЕМА

АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ

Номенклатура и классификация аминокислот. Получение аминокислот гидролизом белков, из галогензамещенных кислот, из циангидринов, из альдегидов и малонового эфира. Физические и химические свойства аминокислот. Понятие о биполярном ионе. Комплексы с металлами. Реакции отличающие α -, β - и γ -аминокислоты. Аминоуксусная кислота, α -аминопропионовая, ω -аминокапроновая кислоты. Капролактамы. Капрон. Аминополикарбоновые кислоты как комплексоны.

Пептиды. Полипептиды. Понятие о методах синтеза и гидролиза. Белки. Протеины и протеиды. Качественные реакции. Понятие о структуре белков. Синтез белков и их превращения в организме. Биокатализаторы.

УГЛЕВОДЫ. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Простейшие гидроксальдегиды и гидроксикетоны. Химические особенности гидроксальдегидов и гидроксикетонов.

Углеводы как особая группа гидроксальдегидов и гидроксикетонов. Классификация углеводов и номенклатура.

Моносахариды. Полуацетальная и карбонильная формы. Стереохимия моноз. Энантиомеры, диастереомеры и аномеры. Явление мутаротации. Получение моноз.

Физические и химические свойства: реакции полуацетальной и карбонильной формы. Понятие о брожении моносахаридов.

Альдопентозы, пентозаны: превращение в фурфурол. Нуклеиновые кислоты.

Альдо- и кетогексозы: глюкоза, фруктоза. Витамин С. Понятие о гликозидах.

Дисахариды. Восстанавливающие дисахариды: мальтоза, целлобиоза. Невосстанавливающие дисахариды. Сахароза.

Полисахариды: крахмал, клетчатка, гликоген. Распространение в природе, строение, применение.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ.

В процессе изучения курса Органической химии студент выполняет 4 контрольные работы, каждая из которых является формой методической помощи студентам при изучении предмета. К выполнению контрольной работы можно приступить только при изучении определенного раздела курса.

Контрольная работа должна быть аккуратно выполнена: для замечаний рецензента следует оставить широкие поля, писать четко и ясно, номера и условия задач переписывать в том порядке, в котором они указаны в задании.

Писать химические реакции полными уравнениями, придерживаясь стехиометрических соотношений между реагирующими соединениями.

В уравнениях над стрелками, показывающими направление процесса, указывать важные условия: температуру, давление, среду, катализатор.

Названия образующихся и реагирующих веществ аккуратно и отчетливо записывать над формулой соединения. Комментарии к уравнениям химических реакций должны быть сжатыми и имеющие прямое отношение к данному вопросу.

Если работа не зачтена, студент должен внести исправления в соответствии с указаниями рецензента. Исправления следует выполнять в конце тетради, а не в рецензируемом тексте. Работа должна быть датирована и подписана студентом.

Каждый студент выполняет варианты контрольных работ, обозначенных начальной буквой фамилии и имени. Номера контрольных работ студенты находят по таблице, где номера задач в его первой контрольной стоят против первой буквы его фамилии, номера задач второй контрольной – против буквы его имени. Например: Гусаров Сергей выполняет в первой контрольной работе задачи 2, 14, 26, 38; 50 во второй контрольной – задачи – 72, 84, 96, 108, 120. Так же выбираются и варианты контрольных работ по второй части курса. Контрольная работа, выполняемая не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не зачитывается. К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили все контрольные работы.

ЗАДАЧИ

Таблица заданий

А, Б	I	1	13	25	37	49
	II	61	73	85	97	109
	III	121	133	145	157	169
	IV	181	193	205	217	229

В, Г	I	2	14	26	38	50
	II	62	74	86	98	110
	III	122	134	146	158	170
	IV	182	194	206	218	230

Д, Ш, Щ	I	3	15	27	39	51
	II	63	75	87	99	111
	III	123	135	147	159	171
	IV	183	195	207	219	231

Е, Ж, З, И	I	4	16	28	40	52
	II	64	76	88	100	112
	III	124	136	148	160	172
	IV	184	196	208	220	232

К Ф	I	5	17	29	41	53
	II	65	77	89	101	113
	III	125	137	149	161	173
	IV	185	197	209	221	233
Л Х Ц	I	6	18	30	42	54
	II	66	78	90	102	114
	III	126	138	150	162	174
	IV	186	198	210	222	234

М, Т	I	7	19	31	43	55
	II	67	79	91	103	115
	III	127	139	151	163	175
	IV	187	199	211	223	235

Н, Я	I	8	20	32	44	56
	II	68	80	92	104	116
	III	128	140	152	164	176
	IV	188	200	212	224	236

О, Ю	I	9	21	33	45	57
	II	69	81	93	105	117
	III	129	141	153	165	177
	IV	189	201	213	225	237

П, Ч	I	10	22	34	46	58
	II	70	82	94	106	118
	III	130	142	154	166	178
	IV	190	202	214	226	238

Р, Э	I	11	23	35	47	59
	II	71	83	95	107	119
	III	131	143	155	167	179
	IV	191	203	215	227	239

С, У	I	12	24	36	48	60
	II	72	84	96	108	120
	III	132	144	156	168	180
	IV	192	204	216	228	240

Первая контрольная.

1. Назвать по систематической номенклатуре:

- а) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$,
б) $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$,
в) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$

Написать структурные формулы:

- а) 2,5-диметилгексана, б) 2,3-диметил-1-пентена, в) 2,7-диметил-4-октина.

2. Напишите структурные формулы :

- а) 3-метил-3-этилпентана, б) 2,3-диметил 3-гексена,
в) 3,3-диметил-1-бутина.

Назвать по систематической номенклатуре:

- а) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$,
б) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)=\text{CH-CH}_3$
в) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$

3. Напишите структурные формулы :

- а) 2-метил-4-изопропилгептана, б) 2,4,4-триметил-2- пентена, в) 2,8-диметил-4-нонина.

Назвать по систематической номенклатуре:

- а) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$
б) $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$
в) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$

4. Напишите структурные формулы :

- а) 3-этилгептана, б) 5,5,6-триметил-3-октена, в) 2,6,6- триметил-3-гептина.

Назвать по систематической номенклатуре:

- а) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$
б) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$
в) $\text{CH}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$

5. Назвать по систематической номенклатуре:

- а) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$
б) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3$,
в) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}\equiv\text{CH}$

Написать структурные формулы:

- а) 2,4-диметил-4-этилоктана, б) 2-метил-3-гексена,
в) 4-метил-3-этил-1-пентина.

6. Назвать по систематической номенклатуре:

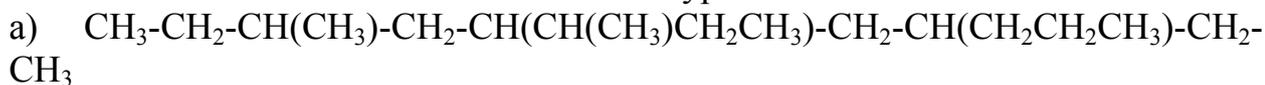
- а) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
б) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}=\text{CH-CH}(\text{CH}_3)_2$



Написать структурные формулы:

а) 2,2,4-триметилпентана, б) 2,2,5-триметил-3-гептена, в) 4,4-диметил-3-изопропил-1-пентина.

7. Назвать по систематической номенклатуре:



Написать структурные формулы:

а) 3-этил-4-изопропилгексана, б) 2,2,6-триметил-4-октена, в) 2-метил-3-гексина.

8. Назвать по систематической номенклатуре:



Написать структурные формулы:

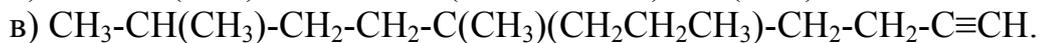
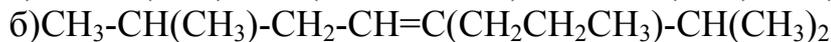
а) 4-этил-5-вторбутилдекана, б) 3-метил-2-этил-1-пентена, в) 2,2,5-триметил-3-гексина.

9. Написать структурные формулы изомерных углеводородов C_7H_{16} , содержащих 5 атомов углерода в главной цепи. Назвать их.

Написать структурные формулы:

а) 6-метил-3-изопропил-1-гептена, б) 2,5-диметил-3-гексина.

10. Назвать по систематической номенклатуре:



Написать структурные формулы:

а) 2,2,4,4,6,6-гексаметилнонана, б) 5,5-диметил-3-этил-3-гептена, в) 4-метил-2-пентина.

11. Назвать по систематической номенклатуре:



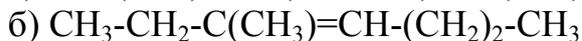
Написать структурные формулы:

а) 2,2,6-триметил-4-этил гептана.

б) 4,4-диметил-2-изопропил -1-пентена.

в) 2,6-диметил-3-гептина.

12. Назвать по систематической номенклатуре:



Написать структурные формулы:

а) 3,4,4,7-тетраметилоктан.

б) 2,6-диметил-4-октен.

в) 2,2-диметил-3-гексин.

13. Какие углеводорода получаются при действии металлического натрия на смесь:

иодистого этила и иодистого изобутила.

Все полученные углеводороды назвать. Для одного из них написать реакции хлорирования ($h\nu$) и сульфохлорирования ($\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$).

14. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь:

бромистого этила и бромистого вторбутила.

Все полученные углеводороды назвать. Для одного из продуктов написать реакцию хлорирования ($\text{Cl}_2, h\nu$) и нитрования (HNO_3) по Коновалову.

15. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь:

бромистого пропила и бромистого третбутила.

Все полученные продукты назвать. Для одного из продуктов написать реакцию сульфохлорирования ($\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$).

16. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь:

бромистого изопропила и бромистого вторбутила.

Все полученные углеводороды назвать. Для одного из продуктов написать реакции бромирования ($\text{Br}_2, h\nu$) и сульфохлорирования ($\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$).

17. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь:

бромистого вторбутила и бромистого изобутила.

Все полученные углеводороды назвать. Для одного из продуктов написать реакции нитрования по Коновалову (HNO_3) и сульфирования (H_2SO_4).

18. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь:

бромистого изобутила и бромистого третбутила.

Все полученные углеводороды назвать. Для одного из продуктов написать реакции хлорирования ($\text{Cl}_2, h\nu$) и сульфохлорирования ($\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$).

19. Получить реакцией Вюрца 2,3-диметилгексан. Написать для него реакции бромирования ($\text{Br}_2, h\nu$) и сульфохлорирования ($\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$).

20. Получить реакцией Вюрца 2,2,3-триметилпентан, Написать для него реакции хлорирования ($\text{Cl}_2, h\nu$) и нитрования (HNO_3) по Коновалову.
21. Получить реакцией Вюрца 2,2,4-триметилгексан. Написать для него реакции нитрования по Коновалову (HNO_3) и сульфохлорирования ($\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$).
22. Превратить бромистый изобутил в предельный углеводород: а) с тем же числом углеродных атомов, б) с удвоенным числом углеродных атомов. Для одного из углеводородов написать реакцию бромирования ($\text{Br}_2, h\nu$)
23. Напишите схему получения 2,2,3-триметилгептана и его реакции с хлором ($\text{Cl}_2, h\nu$) и азотной кислотой (HNO_3) по Коновалову.
24. Получите 2,2,3-триметилпентан любым способом и напишите для него реакции нитрования (HNO_3) по Коновалову и хлорирования ($\text{Cl}_2, h\nu$).
25. Получите этиленовые углеводороды дегидратацией спиртов следующего строения:
- а) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$,
 б) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$.
- Укажите возможные дегидратирующие агенты. Продукты назовите и напишите для них реакцию с KMnO_4 (разб).
26. Получите этиленовые углеводороды дегидратацией спиртов следующего строения:
- в) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
 г) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$. Укажите возможные дегидратирующие агенты. Углеводороды назовите и напишите для них реакцию с KMnO_4 (конц.).
27. Получите этиленовые углеводороды из следующих соединений: а) 2-бром-3-метилгексана; б) 3-бром-2,3-диметилпентана; в) 4-бром-3-метилгептана. Укажите условия реакций. Продукты назовите.
28. Из 4-метил-1-пентена получите 4-метил-2-пентен. Исходное и конечное соединение окислите концентрированным и разбавленным перманганатом.
29. Получите любым способом 2-метил-1-бутен и напишите для него реакции с H_2O , HCl , HOCl .
30. Получите изопропилэтилен из соответствующего спирта и напишите реакции его превращения в триметилэтилен.
31. Какой углеводород получится при действии спиртового раствора щелочи на 2-бром-2-метилбутан? Продукт назовите и напишите для него реакции с HCl , Cl_2 , H_2SO_4 (на холоду).
32. Из соответствующего спирта получите 2-метил-2-пентен. и напишите для него реакции гидробромирования (HBr) по Марковникову и Карашу.
33. Напишите структурные формулы этиленового углеводорода, озонид которого при разложении водой образует: а) формальдегид ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) и 2-метилбутаналь ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{O}$). Дать схему получения этиленового углеводорода из дигалогенпроизводного. Углеводород назвать.
34. Напишите структурную формулу этиленового углеводорода, озонид которого при разложении водой образует: ацетон ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$) и пропаналь

($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$). Дать схему получения углеводорода из соответствующего спирта. Углеводород назвать.

35. Напишите схему перехода от 1-бром-3,4-диметилгексана к 3,4-диметил-2-гексену. Последний окислите концентрированным и разбавленным раствором перманганата и напишите реакцию гидратации (H_2O).

36. Из 3-метил-1-бутанола получить 2-метил-2-бутен и написать для него реакцию озонирования (O_3).

37. Используйте пропиловый спирт для получения метилацетилена. Для метилацетилена написать реакцию гидратации (H_2O) по Кучерову. Указать условия.

38. Из ацетилена получить 1-бутин и 2-бутин. Написать реакции различающие эти соединения.

39. Исходя из 2,2-дибром-4-метилпентана получить соответствующий ацетиленовый углеводород. Назвать его и написать для него реакции исчерпывающего бромирования и гидрирования.

40. Из 3,4-диметил-1-пентена получить 3,4-диметил-1-пентин. Написать реакции гидратации исходного и конечного продукта. Указать условия реакций.

41. Из ацетилена получить: 4-метил-1-пентин. Написать для него реакции: а) с синильной кислотой (HCN), б) с уксусной кислотой (CH_3COOH).

42. Получить из 1-бром-4-метилпентана 4-метил-2-пентин. Написать для него реакцию с HBr (изб.)

43. Из 1-бутанола получить 1-бутин. Написать для него реакции: а) с ацетоном ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), б) синильной кислотой (HCN).

44. Напишите с помощью каких реактивов и в каких условиях можно осуществить следующие превращения: 1-пентанола в 2-пентин.

45. Получите любым способом 3-метил-1-пентин и напишите для него реакцию гидратации ($+\text{H}_2\text{O}$) по Кучерову и реакцию с $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$.

46. Получите изопропилацетилен из ацетилена и напишите для него реакции с водой (H_2O) по Кучерову, избытком бромистого водорода (HBr), и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$.

47. Получите двумя способами 4-метил-1-пентин и напишите для него реакции: а) с иодистым метилмагнием (CH_3MgI), б) муравьиным альдегидом ($\text{HC}(\text{O})\text{H}$), в) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

48. Напишите уравнения реакций взаимодействия метилацетилена с продуктом его гидратации. Укажите условия всех реакций.

49. Из 3-метил-1-пентена получить 3-бром-3-метилпентан. Написать для полученного соединения реакции с водным и спиртовым раствором щелочи.

50. Из ацетилена получить бромистый этил и написать для него уравнения реакций: а) с нитритом серебра (AgNO_2), б) магнием в среде абсолютного эфира, в) аммиаком, г) ацетиленидом натрия ($\text{CH}\equiv\text{CNa}$).

51. Предложите схемы превращения ацетилена в следующие галогенпроизводные: а) 2,3-дибромбутан, б) 1,2-дибромбутан.

52. Напишите схемы следующих превращений: а) 1,2-дибромбутан в 2,2-дибромбутан; б) 2,2-дибромбутан в 2,3-дибромбутан; в) 1,1-дибромпропан в бромистый изопропил.
53. Написать схемы получения: а) 2,2-дихлорбутана из 2,3-дихлорбутана, б) 2-хлор-2-метилбутана из 2-метил-1-бутена, в) 1,2-дибромэтана из этилового спирта.
54. Из 3-метил-1-бутена получить 1-бром-3-метилбутан. Написать для него реакции: а) с NaOH (H₂O), б) этилатом натрия (CH₃CH₂ONa), в) ацетатом натрия (CH₃COONa), г) цианидом натрия (NaCN).
55. Используя изобутилен и реакции гидробромирования получить 2,2,4-триметилпентан.
56. Из ацетилену получить 2-хлорбутан. Полученный продукт обработать: а) NaOH (H₂O), б) аммиаком (NH₃), в) Na металлическим.
57. Из пропилену получить 1-бромпропан. Написать для него реакции: а) с цианидом натрия (NaCN), б) этилатом натрия (CH₃CH₂ONa), в) ацетатом натрия (CH₃COONa), г) нитритом натрия (NaNO₂).
58. Из 2-метил-1-бутена получить 2-бром-2-метилбутан и написать для него реакции с водным и спиртовым растворами щелочи.
59. Из изопентана получить 2,3-дибром-2-метилбутан.
60. Получить 2-хлор-2-метилпентан из а) предельного углеводорода, б) соответствующего спирта, в) этиленового углеводорода.

Вторая контрольная

61. Назвать по систематической номенклатуре: а) CH₃-CH₂CH₂CH(OH)-CH(CH₃)-CH₂CH₃, б) CH≡C-CH₂CH(CH₃)-C(O)-CH₃, в) CH₃CH(CH₃)-CH₂-COOH. Написать структурные формулы: а) 2-метил-3-пентанола, б) гександиола, в) 2,3-диметилбутановой кислоты.
62. Назвать по систематической номенклатуре: а) CH₃-CH(CH₃)-C(CH₃)₂-CH(OH)-CH₂-CH(CH₃)₂, б) CH₃CH(CH₃)-CH₂CH=O, в) HOOC-CH=CH-COOH. Написать структурные формулы: а) 2,3-диметил-2-бутанола, б) 2,4-пентандиона, в) 2,2-диметилпропановой кислоты.
63. Назвать по систематической номенклатуре: а) CH₃-C(CH₃)₂-CH₂-CH₂-OH, б) CH₃C(O)-CH₂-CH₂-C(O)-CH₃, в) CH₃-(CH₂)₈-COOH. Написать структурные формулы: а) 2,2,4-триметил-3-пентанола, б) 2-метил-2-гептен-4-она, в) пропандиовой кислоты.
64. Назвать по систематической номенклатуре: а) CH₃-CH(CH₃)-CH₂-C(OH)(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₃, б) CH₂=CH-C(O)-CH₂-CH₃, в) CH₃C(CH₃)=CH-COOH. Написать структурные формулы: а) 2-метил-1-бутанола, б) 2,2,6-триметил-4-гептанона, в) бутиндиовой кислоты.
65. Назвать по систематической номенклатуре: а) CH₂(OH)-CH(OH)-CH(CH₃)₂, б) CH≡C-CH₂COOH, в) O=CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH=O. Написать

структурные формулы: а) 3-бутен-2-ола, б) метилпропаналя, в) 4,4-диметил-2-пентеновой кислоты.

66. Назвать по систематической номенклатуре: а) $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH(CH}_3\text{)-CH(OH)-CH}_3$, б) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=O}$. в) $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$. Написать структурные формулы: а) 2-пропин-1-ола, б) 3-метил-2-бутеналя, в) 2,3-диметилбутановой кислоты.

67. Назвать по систематической номенклатуре: а) $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, б) $(\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=O}$, в) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-C(O)-CH}_2\text{-CH}_3$. Написать структурные формулы: а) 2-метил-3-бутин-2-ола, б) 5,5-диметил-3-гексанона, в) 2-метил-2-пропеновой кислоты.

68. Назвать по систематической номенклатуре: а) $\text{CH}_2\text{=CH-CH(OH)-CH}_3$, б) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH=O}$, в) $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-COOH}$. Написать структурные формулы: а) 2-метил-2,3-бутандиола, б) метилбутанона, в) 2,4-диметилпентановой кислоты.

69. Назвать по систематической номенклатуре: а) $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-C(OH)(CH}_3\text{)-C}\equiv\text{CH}$, б) $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-C(O)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, в) $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-COOH}$. Написать структурные формулы: а) 2,3-диметил-2,3-пентандиола, б) 3-метил-2-гексанона, в) 3,3-диметилбутановой кислоты.

70. Назвать по систематической номенклатуре: а) $\text{CH}_2\text{(OH)-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{(OH)}$, б) $\text{CH}_2\text{=C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=O}$, в) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-COOH}$. Написать структурные формулы: а) 4,4-диметил-1-пентен-3-ола, б) 2-метилпентанала, в) гександиовой кислоты.

71. Назвать по систематической номенклатуре: а) $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH=CH-CH(CH}_3\text{)}_2$, б) $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C(O)-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$, в) $(\text{CH}_3)_3\text{C-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{COOH}$. Написать структурные формулы: 2,4-диметил-2,4-гександиола, б) 2,5-диметил-4-гексанона, в) 4,4-диметил-2-пентеновой кислоты.

72. Написать структурные формулы всех спиртов состава $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. Назвать их. Указать первичные, вторичные и третичные спирты.

73. Какие галогеналкилы и какие карбонильные соединения могут быть использованы для синтеза 3,4-диметил-3-гексанола. Напишите схемы всех синтезов (3 варианта). Полученный спирт дегидратировать.

74. Исходя из бромистого этилмагния ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$) и любого второго подходящего компонента, получите реакцией Гриньяра следующие вещества: а) 1-пропанол, б) 3-пентанол, в) 3-метил-3-пентанол.

75. Используя в качестве исходных веществ пропилен и этилен получить: а) 3-метил-2-бутанол, б) 2-метил-2-бутанол. Напишите реакции дегидрирования полученных спиртов.

76. Используя в качестве исходного соединения метилацетилен получить 2-метил-3-пентин-2-ол.

77. Из 3-метил-1-бутанола получить 2-метил-2-бутанол. Написать уравнения реакций дегидратации спиртов: внутримолекулярной и межмолекулярной. Указать условия реакций и возможные дегидратирующие агенты.

78. Из соответствующих галогенпроизводных получить изобутиловый и вторбутиловый спирты и напишите для них реакции: а) с пятихлористым фосфором, б) уксусной кислотой (H^+).
79. Получите гидратацией соответствующих этиленовых углеводов следующие спирты: а) 3,3-диметил-2-бутанол, б) 2-метил-2-пентанол, в) 3-метил-2-гексанол. Окислить полученные спирты.
80. Из 2,2-дибромбутана получить 2-бутанол. Написать для него реакции: а) с уксусной кислотой (CH_3COOH , H^+), б) HBr , в) бромистым метилмагнием (CH_3MgBr).
81. Из этилового спирта получить 2-бутанол. Написать для него реакции: а) с металлическим натрием, б) хлористым тионилем (SOCl_2), в) серной кислотой на холоду и при нагревании.
82. Напишите схемы следующих превращений: а) хлористого бутила в 2-бутанол, б) 2-бром-3-метилпентана в 3-метил-3-пентанол, в) 1-хлор-3-метилбутана в 3-метил-2-бутанол.
83. С помощью каких реакций можно осуществить превращение: 1,2-дибромбутана в 1-бутанол. Для полученного спирта написать реакции: а) с хлористым тионилем (SOCl_2), б) окисления, в) уксусной кислотой (CH_3COOH , H^+).
84. Получите спирты реакцией Гриньяра исходя из: а) формальдегида и бромистого изопробилмагния, б) уксусного альдегида и бромистого вторбутилмагния, в) бутанона и бромистого пропилмагния. Полученные спирты дегидратировать.
85. Из соответствующих дигалогенпроизводных получить 2,2-диметил-3-пентанон и 3,3-диметилбутаналь. Для полученных продуктов написать реакции: а) с бромистым метилмагнием (CH_3MgBr), б) синильной кислотой (HCN). Указать условия реакций.
86. Из 1-пентена получить 2-пентанон. Для полученного продукта написать реакции: а) восстановления, б) окисления, в) с гидразином ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$).
87. Из 3-метил-1-бутанола получить 3-метил-2-бутанон. Полученный продукт обработать последовательно гидразином ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$), а затем сухой щелочью при нагревании.
88. Из 3-метил-1-бутанола получить 3-метилбутаналь. Написать для него реакции: а) с метиловым спиртом (CH_3OH), б) синильной кислотой (HCN), в) реакцию «серебряного зеркала».
89. Из хлористого бутила получить бутаналь и бутанон. Написать реакции позволяющие различить указанные вещества.
90. Пиролизом кальциевых солей соответствующих карбоновых кислот получить: а) метилпропаналь, б) 2,4-диметил-3-пентанон. Для полученных соединений написать реакции: а) с PCl_5 , б) с гидроксиламином ($\text{NH}_2\text{-OH}$).
91. Какие альдегиды можно получить из пропилена реакцией оксосинтеза. Назовите продукты. Напишите для них реакции а) с синильной кислотой (HCN) и б) гидроксиламином ($\text{NH}_2\text{-OH}$).

92. Из соответствующих спиртов получить бутаналь и 3-метил-2-бутанон. Для полученных продуктов написать реакции с гидросульфитом натрия (NaHSO_3), и б) гидразином ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$).
93. Напишите схемы образования бутанона из следующих соединений: а) этилового спирта, б) бутилового спирта, в) этилацетилена.
94. Напишите реакции, с помощью которых можно осуществить следующие превращения: а) 1-пентена в 2-пентанон, б) 2-метил-2-гексена в бутаналь и ацетон.
95. Из метилацетилена получить ацетон. Написать реакции взаимодействия ацетона с метилацетиленом. Указать условия всех реакций.
96. Получить реакцией оксосинтеза метилпропаналь и бутаналь. Что будет происходить с этими продуктами в щелочной среде. Написать уравнения реакций.
97. Получить бутаналь и метилпропаналь с помощью реакции оксосинтеза. Для полученных альдегидов написать реакции альдольной конденсации.
98. Из 3-метил-1-бутанола получить 3-метилбутаналь и метилбутанон. Написать три реакции, отличающие полученные соединения.
99. Напишите реакции альдольной и кротоновой конденсации для следующих альдегидов: а) пропаналь, б) метилпропаналь, в) 3-метилбутаналь, г) 2,2-диметилпропаналь. Укажите условия реакций. Какой из альдегидов не будет участвовать в реакции альдольной, кротоновой конденсации?
100. Получить ацетон из: а) этилового спирта, б) пропилового спирта. Написать для ацетона реакции конденсации типа альдольной и кротоновой.
101. Какие альдегиды получатся в реакции оксосинтеза, если в качестве исходного соединения взять метилпропен. Альдегиды назвать. Обработать полученные альдегиды раствором щелочи.
102. Провести гидролиз 1,1-дибром-3-метилпентана и 3,3-дибром-2-метилпентана. Для полученных соединений написать реакции: а) с синильной кислотой (HCN), б) гидроксиламином (NH_2OH). в) окисления.
103. Из 2,3-диметил-2-бутанола получить ацетон. Написать для него реакции конденсации типа альдольной и кротоновой.
104. Пиролизом солей соответствующих карбоновых кислот получить пропаналь и бутанон. Написать для них реакции а) с гидросульфитом натрия (NaHSO_3), б) гидрирования.
105. Из 2-метил-1-бутена получить 2-метилбутаналь. Написать для него реакции: а) с аммиаком, б) метиловым спиртом, в) с PCl_5 .
106. Получить 3-пентанон: а) окислением соответствующего спирта, б) из соответствующего ацетиленового углеводорода, в) пиролизом кальциевых солей карбоновых кислот. Написать для кетона реакции с гидразином ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$) и гидроксиламином (NH_2OH)
107. Из 3-метилбутаналь получить 3-метил-2-бутанон. Написать три реакции, позволяющие различить указанные соединения.

108. Написать схему следующих превращений: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \rightarrow \text{A} + \text{HCl} \rightarrow \text{B} + \text{NaOH}(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{C} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{D} + \text{NH}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{E}$.

109. Получить бутановую кислоту окислением соответствующего а) спирта, б) альдегида, в) олефина. Получить амид и нитрил бутановой кислоты.

110. Из хлористого этила двумя способами получить пропановую кислоту. Для полученной кислоты написать реакции: а) с бутиловым спиртом, б) хлористым тионилем (SOCl_2) в) бромом (Br_2) в присутствии красного фосфора.

111. Из 3-метил-1-бутена получить хлорангидрид 2,3-диметилбутановой кислоты. Обработать ангидрид а) аммиаком, б) этиловым спиртом.

112. Из ацетона получить метилпропановую кислоту. Написать схему получения ее нитрила и хлорангидрида.

113. Из 1-бутена, используя магнийорганический синтез получить 2-метилбутановую кислоту. Написать для нее реакции с пропиловым спиртом. Указать условия этой реакции.

114. Из бутилового спирта получите хлористый бутирил (хлорангидрид бутановой кислоты) и напишите для него уравнения реакций а) с ацетатом натрия, б) аммиаком.

115. Из ацетилену двумя способами получить этиловый эфир уксусной кислоты. Полученный эфир обработать аммиаком.

116. Реакцией оксосинтеза получить метилпропановую кислоту. Написать схемы получения ее амида и нитрила. Полученные продукты восстановить.

117. Из этилового спирта рядом последовательных реакций получить бутановую кислоту. Получить хлорангидрид кислоты.

118. Из метилпропена получить нитрил 2-метилбутановой кислоты. Написать для нитрила реакции; а) частичного гидролиза, б) полного гидролиза, в) восстановления.

119. Используя химические свойства производных кислот получить из метилпропановой кислоты: а) 2,4-диметил-3-пентанон, б) изопропиламин.

120. Из пропилового спирта получить бутановую кислоту. Получить кальциевую соль указанной кислоты. Соль подвергнуть пиролизу. Полученный продукт назвать.

Третья контрольная.

121. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь бромбензола и бромистого изопропила. Для полученного алкилбензола написать реакции : а) с Cl_2 (FeCl_3) и б) Cl_2 ($h\nu$).

122. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь хлористого бензила и хлористого этила. Для полученного алкилбензола написать реакции : а) с HNO_3 (разб., 120°), б) HNO_3 (H_2SO_4).

123. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь *орто*-бромтолуола и бромистого этила. Для полученного диалкилбензола написать реакцию окисления с KMnO_4 (H_2O , t°).
124. Какие углеводороды получатся при взаимодействии следующих веществ в реакции алкилирования: а) бензола с бромистым этилом, б) толуола с бромистым изопропиллом. Полученные продукты назвать. Указать условия реакций.
125. Какие углеводороды получатся при взаимодействии следующих веществ в реакции алкилирования: а) мета-ксилола с бромистым этилом, б) сим. триметилбензола с избытком иодистого метила (CH_3I) Полученные продукты назвать. Указать условия реакций.
126. Какие углеводороды получатся при взаимодействии следующих веществ в реакции алкилирования а) бензола с этиленом, б) бензола с 1-бутеном. Полученные продукты назвать. Указать условия реакций.
127. Какие углеводороды получатся при взаимодействии следующих веществ в реакции алкилирования: а) толуола с пропиленом, б) бензола с пропиловым спиртом. Полученные продукты назвать. Указать условия реакций.
128. Как можно получить ароматические углеводороды из следующих исходных веществ: а) бензола и уксусного ангидрида, б) толуола и хлорангидрида бутановой кислоты. Углеводороды назвать.
129. Как можно получить ароматические углеводороды из следующих исходных веществ: а) мета-ксилола и хлорангидрида пропановой кислоты, б) этилбензола и ангидрида метилпропановой кислоты. Углеводороды назвать.
130. Из бензола и пропилового спирта получить пропилбензол и изопропилбензол. Полученные углеводороды окислить перманганатом калия (KMnO_4).
131. Получить реакцией Вюрца–Фиттига следующие углеводороды: а) изобутилбензол, б) 1,3-диэтилбензол, в) *n*-пропилтолуол.
132. Получите реакцией Вюрца–Фиттига следующие углеводороды: а) *n*-этилтолуол, б) изобутилбензол, в) 1,3-диэтилбензол, г) кумол (изопропилбензол).
133. Написать для бензола реакции: а) 3Cl_2 ($h\nu$), б) 3O_3 (затем $+\text{H}_2\text{O}$), в) 3H_2 (200° , 100 атм., Ni), г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (AlCl_3).
134. Написать для толуола реакции: а) Cl_2 ($h\nu$), б) KMnO_4 (H_2O , t°), в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (AlCl_3), г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ (AlCl_3)
135. Написать для стирола (винилбензола) реакции: а) Br_2 (H_2O), б) KMnO_4 (разб.), в) KMnO_4 (конц.), г) H_2 (25° , Ni).
136. Написать для этилбензола реакции: а) HNO_3 (разб., 120°), б) HNO_3 (H_2SO_4), в) KMnO_4 (H_2O , t°), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ (AlCl_3).
137. Написать для хлорбензола реакции: а) KOH (р, t, kat), б) HNO_3 (H_2SO_4), затем + NH_3 (t°), в) KCN (р, t, kat), г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ (AlCl_3).
138. Написать для изопропилбензола реакции: а) Cl_2 ($h\nu$), б) HNO_3 (разб, 120°), в) KMnO_4 (H_2O , t°), г) O_2 , затем H_2SO_4 .

139. Написать для бензолсульфокислоты реакции: а) $Zn + H_2SO_4$, б) PCl_5 , затем $+ NH_3$, в) $H_2SO_4 (SO_3)$, г) $H_2O (100^\circ)$.
140. Написать для нитробензола реакции: а) $HNO_3 (H_2SO_4, 90^\circ)$, б) $[H] (pH < 7)$, в) $[H] (pH > 7)$ указать все продукты.
141. Написать для толуола реакции: а) $2Cl_2 (h\nu)$, б) $3Cl_2 (h\nu)$, в) $CH_3C(O)Cl (AlCl_3)$, г) $CH_2=CH-CH_3 (H^+)$.
142. Написать для бромбензола реакции: а) $H_2SO_4 (100^\circ)$, б) $NH_3 (p, t, kat)$, в) $CH_3CH_2CH_2Br + Na$ (метал.), г) Mg (эфир) $\rightarrow A + CO_2 \rightarrow B + H_2O (H^+)$.
143. Написать для бензолсульфокислоты реакции: а) $NaOH (H_2O) \rightarrow A + NaOH$ (сплав) $\rightarrow B + H_2O (H^+)$, б) $NaOH (H_2O) \rightarrow A + KCN$ (сплав) $\rightarrow B + 2H_2O (H^+)$, в) $PCl_5 \rightarrow A + CH_3CH_2OH$.
144. Написать для нитробензола реакции: а) $[H] (pH < 7)$, б) $[H] (pH = 7)$, в) $[H] (pH > 7)$. Указать все получающиеся продукты.
145. Из бензола получить а) о-, м-, п- нитрохлорбензолы, б) 3-бром-4-метилбензойную кислоту.
146. Из бензола получить: а) 2,6-динитрохлорбензол, б) 3,4-дихлорбензойную кислоту.
147. Из бензола получить: а) п-бромпропилбензол, б) 2-хлор-4-аминобензойную кислоту.
148. Из бензола получить: а) п-сульфобензойную кислоту, б) м-дибромбензол.
149. Из бензола получить: а) 3-бром-4-метилбензолсульфокислоту, б) 3-бром-5-нитробензойную кислоту.
150. Из бензола получить: а) 3-хлор-5-нитрофенол, б) 3-нитро-4-хлорбензолсульфокислоту.
151. Из бензола получить: а) о-, м-, п-нитротолуолы, б) 1,3,5-трихлорбензол.
152. Из бензола получить: а) 2-нитро-5-бромфенол, б) 3,5-динитротолуол.
153. Из бензола получить: а) 3-бром-5-нитрофенол, б) 2-бром-4-нитроанилин.
154. Из бензола получить: а) 2,4-динитробензойную кислоту, б) 3,5-динитрохлорбензол.
155. Из бензола получить: а) амид парахлорбензолсульфокислоты, б) 3,4-дихлорбензойную кислоту.
156. Из бензола получить: а) 2-амино-4-хлорбензойную кислоту, б) м-аминофенол.
157. Из толуола получить: а) 3-гидрокси-5-нитробензойную кислоту, б) 3-хлор-4-метилбензойную кислоту.
158. Из толуола получить: а) 3-бром-4-метилбензолсульфокислоту, б) 2-сульфо-4-нитробензойную кислоту.
159. Из толуола получить: а) 2-амино-4-гидрокситолуол, б) 2-бром-4-аминобензойную кислоту.
160. Из толуола получить: а) 2-гидрокси-4-аминобензойную кислоту, б) 2,6-дихлорбензойную кислоту.

161. Из толуола получить: а) 2-гидрокси-4-нитротолуол, б) м-бензолдикарбоновую кислоту
162. Из толуола получить: а) о-нитрохлорбензол. б) п-аминобензойную кислоту.
163. Из толуола получить: а) 2,6-дибромтолуол, б) о-, м-, п-аминобензойные кислоты.
164. Из толуола получить: а) м-бромамидбензойной кислоты, б) 2-хлор-4-сульфотолуол.
165. Из толуола получить: а) 2-сульфо-4-бромтолуол, б) этиловый эфир п-толуолсульфокислоты.
166. Из толуола получить: а) 2,5-дибромбензойную кислоту, б) 2-нитро-4-сульфобензойную кислоту.
167. Из толуола получить: а) п-пропилтолуол, б) 2-нитро-4-аминотолуол.
168. Из толуола получить: а) 2,5-дибромбензойную кислоту. б) 3-сульфо-4-хлорбензойную кислоту.
169. Из бензола получить 3,4-дихлорнитробензол. Подействовать на него а) аммиаком (NH_3), б) цианидом натрия (NaCN).
170. Из бензола получить 2,5-дихлорнитробензол. Подействовать на него: а) щелочью (NaOH , 160°), б) этилатом натрия ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$).
171. Из хлорбензола получить: а) п-нитротолуол, б) п-нитрохлорметилбензол, в) п-нитрофенилуксусную кислоту.
172. Из хлорбензола получить м-аминобензойную кислоту.
173. Из п-толуолсульфокислоты получить 2-бром-5-нитробензойную кислоту.
174. Из бензолсульфокислоты получить 3,5-диаминофенол.
175. Из хлорбензола получить 1,2,3-трихлорбензол.
176. Из п-толуолсульфокислоты получить 3-бром-4-гидроксибензойную кислоту.
177. Из бензола получить м-нитротолуол. Написать для него реакции восстановления в щелочной среде ($\text{pH} > 7$). Указать все получающиеся продукты.
178. Из бензола получить п-нитроэтилбензол и метилфенилнитрометан. Какое соединение будет реагировать с водным раствором щелочи. Написать соответствующие реакции.
179. Из бензола получить 2,6-динитрохлорбензол и подействовать на него а) аммиаком (NH_3), б) водным раствором щелочи (KOH).
180. Из бензола получить: а) п-нитроанилин, б) м-нитроанилин, в) п-метоксианилин ($\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$).

Четвертая контрольная.

181. Из толуола получить: а) бензиламин, б) N-метиланилин, в) паратолуидин (п-аминотолуол). Написать для полученных продуктов реакцию с $\text{NaNO}_2(2\text{HCl})$.

182. Из толуола получить: а) бензиламин, б) пара-толуидин (п-аминотолуол), в) N -метиланилин, г) N,N-диметиланилин. Сравнить основные свойства полученных продуктов. Дать краткие пояснения.

183. Из бензола получить мета-нитроанилин. Написать для него реакции: а) с бромистым этилом ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$), б) хлористым ацетилом ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$). Сравнить основные свойства всех полученных продуктов. Дать краткие пояснения.

184. Из бензола получить пара-нитроанилин и пара-толуидин (п-аминотолуол). Написать для них реакции с NaNO_2 (2 HCl). Указать, где реакция протекает легче и почему?

185. Из бензола получить мета-хлоранилин. Написать для него реакции а) с H_2SO_4 (на холоду), б) H_2SO_4 (при нагревании), в) NaNO_2 (2 HCl).

186. Из бензола получить пара-нитроанилин и N,N-диэтиланилин и сравнить их основные свойства. Дать краткие пояснения.

187. Из толуола получить анилин и пара-толуидин (п-аминотолуол) и написать для них реакцию с бензальдегидом ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{H}$).

188. Получить из бензола пара-аминобензолсульфамид (белый стрептоцид).

189. Из пара-толуидина (п-аминотолуола) получить: а) 2-бром-4-аминобензойную кислоту, б) 3-бром-4-аминобензойную кислоту.

190. Из анилина получить: пара-нитроанилин и подействовать на него: а) хлористым ацетилом ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$), б) иодистым метилом (CH_3I изб). в) H_2SO_4 (холод).

191. Из хлорбензола получить: а) пара-нитроанилин, б) анилин, в) пара-толуидин (п-аминотолуол). Сравнить основность полученных продуктов. Дать краткие пояснения.

192. Из нитробензола получить пара-броманилин. Написать для него реакции: а) с бромистым этилом ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$), б) HCl, в) HNO_2 (H^+), г) бензальдегидом ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{H}$).

193. Написать реакции диазотирования п-толуидина, п-нитроанилина, п-хлоранилина, анилина нитритом натрия (NaNO_2) в растворе соляной кислоты. Расположить указанные соединения в порядке возрастания скорости реакции диазотирования. Дать краткие пояснения.

194. Расположите по увеличению скорости в реакции диазотирования следующие амины: п-толуидин, п-метоксианилин, п-броманилин, сульфаниловая кислота (п-аминобензолсульфоокислота), 2,4-динитроанилин. Дать краткие пояснения.

195. Из бензола получить хлористый о-толуолдiazоний. Написать для него реакции: а) с иодистым калием (KJ), б) метиловым спиртом (CH_3OH , H^+ , t), в) H_2O (t^0).

196. Из мета-динитробензола получить мета-иодфенол.

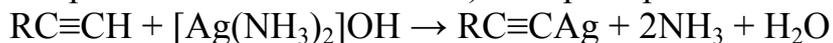
197. Из мета-нитроанилина получить: а) мета-бромфенол, б) мета-иодбензойную кислоту.

198. Из пара-нитротолуола получить: а) орто-бромбензойную кислоту, б) орто-крезол (о-гидрокситолуол).
199. Из пара-толуидина получить: а) мета-иодбензойную кислоту, б) пара-крезол (п-гидрокситолуол).
200. Из орто-нитрохлорбензола получить 2,5-дихлорбензойную кислоту.
201. Из анилина получить симметричный трибромбензол (1,3,5-трибромбензол).
202. Из анилина получить: а) пара-броманизол (п-бромметоксибензол), б) бензойную кислоту.
203. Из пара-толуидина получить а) мета-хлорбензойную кислоту, б) метанитробензойную кислоту.
204. Получить из бензола: а) мета-бромидбензол, б) пара-иоданизол (п-иодметоксибензол).
205. Из бензола получить: а) пара-крезол (п-гидрокситолуол), б) бензиловый спирт. Какими реакциями можно различить эти продукты. Сравнить кислотные свойства этих соединений с фенолом.
206. Из бензола получить а) фенол, б) пара-крезол (п-гидрокситолуол), в) паранитрофенол. Сравнить кислые свойства полученных продуктов. Дать краткие пояснения.
207. Из хлорбензола получить: а) пара-нитрофенол, б) 2,4-динитрофенол, в) 2,4,6-тринитрофенол, г) пара-хлорфенол. Сравнить кислые свойства полученных продуктов с фенолом.
208. Из толуола получить: а) бензиловый спирт, б) пара-крезол (п-гидрокситолуол), в) пара-гидроксibenзойную кислоту. Сравнить кислые свойства полученных соединений с фенолом. Дать краткие пояснения.
209. Из бензолсульфо кислоты получить фенол. Написать для него реакции: а) с этиловым спиртом (H^+), б) HNO_3 (разб.). Сравнить кислотность полученных продуктов. Дать краткие пояснения.
210. Из толуола получить пара-гидроксиметилфенол. Написать для него реакции: а) с HBr , б) уксусной кислотой (CH_3COOH , H^+), в) $NaOH$ (H_2O), г) PCl_5 .
211. С помощью магнийорганического синтеза получить: а) бензиловый спирт, б) 1-фенил-1-этанол, в) 1-фенил-2-пропанол. Полученные спирты окислить.
212. Получить из пара-толуидина (п-аминотолуола) пара-крезол (п-гидрокситолуол). Написать для крезолы реакции: а) с хлористым ацетилом ($CH_3C(O)Cl$), б) этиловым эфиром бензолсульфо кислоты ($C_6H_5SO_2OC_2H_5$).
213. Используя бензол и пропилен в качестве исходных продуктов получить фенол. Указать условия всех этапов синтеза.
214. Из нитробензола получить фенол, а из него салициловую кислоту (о-гидроксibenзойную). Полученный продукт проацилировать.
215. Из бензола получить а) 2,4,6-трибромфенол, б) пара-бромфенол. Сравнить кислотность полученных продуктов с фенолом.

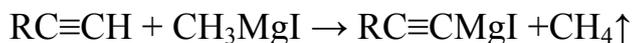
216. Из фенола, используя перегруппировку Фриса получить пара-пропилфенол. Написать для него реакцию с бромной водой ($\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$).
217. Какие соединения получатся при взаимодействии: а) хлористого бензолдиазония и N,N-диметиланилина, б) хлористого бензолдиазония и метакрезола. Указать условия реакций. Полученные соединения восстановить.
218. Из бензола получить мета-нитробензальдегид. Написать для него реакции с пропаналем и ацетоном. Указать условия реакций.
219. Какие соединения получатся при взаимодействии: а) хлористого паранитробензолдиазония и мета-фенилендиамина (1,3-диаминобензола), б) хлористого пара-нитробензолдиазония и орто-крезола. Указать условия реакций. Полученные соединения восстановить.
220. Из толуола получить пара-толуилловый альдегид. Написать для него реакции а) Канницарро, б) Перкина (с ангидридом уксусной кислоты). Указать условия.
221. Какие соединения получатся при взаимодействии: а) 3-сульфобензолдиазония с салициловой кислотой (о-гидроксибензойной), б) хлористого 3-сульфобензолдиазония с мета-толуидином. Указать условия реакций. Полученные соединения восстановить.
222. Используя бензол в качестве основного компонента получить бензофенон (дифенилкетон). Написать для него реакции: а) с гидразином ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$), б) с PCl_5 .
223. Из бензола получить резорцин (1,3-дигидроксибензол) и написать для него реакцию с диазотированным пара-толуидином. Указать условия реакции.
224. Из толуола получить 2,4-динитробензальдегид и написать для него реакции: а) с ангидридом пропановой кислоты, б) муравьиным альдегидом (NaOH , H_2O).
225. Из бензола получить мета-аминофенол. Написать для него реакции с хлористым бензолдиазонием при $\text{pH} = 5$ и $\text{pH} = 9$.
226. Напишите структурные формулы азокрасителей, если известно, что при восстановлении их были получены а) пара-аминофенол и пара-толуидин, б) пара-толуидин и пара-аминоN,N-диметиланилин. Дать схемы получения красителей.
227. Из бензола через фенол получить салициловый альдегид (о-гидроксибензальдегид) и написать для него реакции: а) с ацетофеноном (метилфенилкетон), б) с анилином.
228. Напишите структурные формулы азокрасителей, если известно, что при их восстановлении были получены: а) антракиловая кислота (о-аминобензойная) и пара-аминофенол, б) пара-фенилендиамин (1,4-диаминобензол) и пара-нитроанилин. Дать схемы получения красителей.
229. Из пиридина получить 2-гидроксипиридин и 3-гидроксипиридин.
230. Из фурана получить пиррол. Написать реакции нитрования и ацилирования для исходного и конечного продуктов. Указать условия реакций.

231. Из пиридина получить 2-аминопиридин и 3-аминопиридин.
232. Из фурана получить тиофен. Написать реакции сульфирования и ацилирования для исходного и конечного продуктов. Указать условия.
233. Написать для пиридина реакции: а) H_2SO_4 , (H_2O , холод), б) H_2SO_4 (300° , HgSO_4).
234. Из пиррола магнийорганическим синтезом получить а) 2-этилпиррол, б) 2-пирролкарбоновую кислоту.
235. Написать для пиридина реакции: а) с иодистым этилом ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$) б) соляной кислотой (25°), в) трехокисью серы (SO_3).
236. Из фурана получить пиррол. Написать для исходного и конечного продуктов реакцию с малеиновым ангидридом и реакцию нитрования.
237. Из пиридина получить пиколиновую кислоту (2-пиридинкарбоновую), затем ее амид и нитрил.
238. Из тиофена получить фуран. Для исходного и конечного продуктов написать реакции сульфирования и нитрования. Указать условия реакций.
239. Из пиридина получить никотиновую кислоту (3-пиридинкарбоновую), затем ее амид и нитрил.
240. Из пиррола получить фуран. Написать для исходного и конечного продуктов реакцию с диметилформамидом ($\text{HC(O)N(CH}_3)_2$) (реакция Вильсмейера) и реакцию ацилирования.

Б. Концевую тройную связь можно определить, пользуясь подвижностью атома водорода, находящегося при углероде с тройной связью (способность образовывать ацетилениды). Например:



или

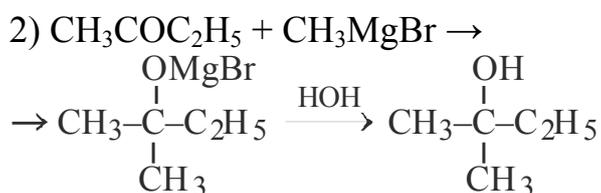
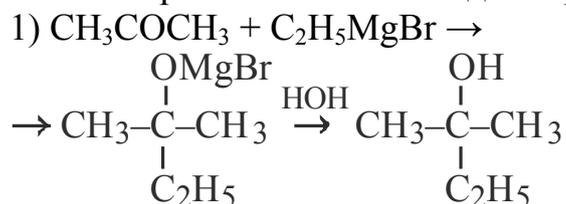


В первом случае выпадает осадок ацетиленида серебра, во втором — выделяется метан.

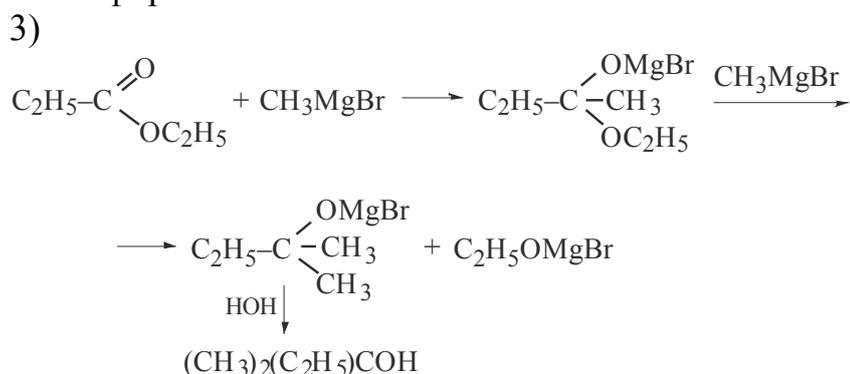
Задача 3. Предложите различные варианты синтеза диметилэтилкарбинола по реакции Гриньяра.

Решение.

Диметилэтилкарбинол $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COH}$ является третичным спиртом, поэтому может быть получен действием соответствующего реактива Гриньяра на кетон. При этом возможны два варианта:



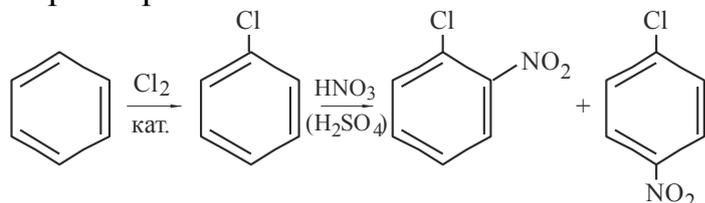
Благодаря тому, что диметилэтилкарбинол имеет два одинаковых радикала, этот спирт может также быть получен действием реактива Гриньяра на сложный эфир по схеме:



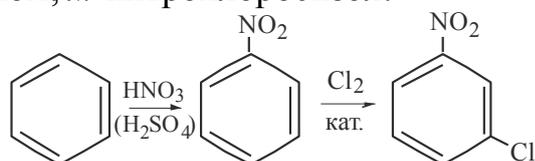
Задача 4. Напишите схемы получения всех изомерных хлорнитробензолов из бензола. Какие из этих соединений обладают подвижными атомами хлора? Объясните различную подвижность хлора в этих соединениях.

Решение.

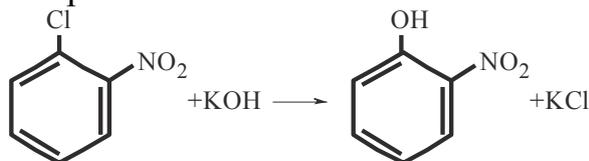
При наличии в бензольном ядре двух заместителей возможны три изомера, в данном случае *o*-, *m*- и *p*-нитрохлорбензолы. Получение из бензола того или иного изомера зависит от последовательности введения заместителей (NO_2 и Cl). Хлор – заместитель первого рода, NO_2 – заместитель второго рода. Если сначала бензол хлорировать, затем нитровать, получится смесь *o*- и *p*-нитрохлорбензолов:



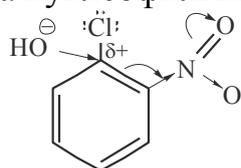
Если же бензол сначала нитровать, затем хлорировать, получится, в основном, *m*-нитрохлорбензол:



В случае *o*- и *p*-нитрохлорбензолов атомы хлора обладают большей подвижностью, чем в *m*-нитрохлорбензоле, и легко подвергаются замещению, например:



Это объясняется следующим образом. Реакции замещения галогена идут по механизму нуклеофильного замещения. Наличие нитрогруппы, обладающей отрицательным индукционным эффектом ($-I$ -эффект) и эффектом сопряжения ($-E$ -эффект), уменьшает электронную плотность на всех атомах углерода бензольного ядра, особенно в *o*- и *p*-положениях. Этим облегчается атака нуклеофильными реагентами *o*- и *p*-углеродных атомов:



В случае *m*-хлорнитробензола нитрогруппа не оказывает существенного влияния на подвижность атома галогена (отсутствие E -эффекта).

ЛИТЕРАТУРА

Основная.

1. Петров А.А. Органическая химия. Учебник. / Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т./ Изд. 5-е.СПб: Иван Федоров, 2002. -624 с.
2. Практикум по органической химии./ Под ред. О.Ф. Гинзбурга, А.А. Петрова/ М., Высш. школа. 1989. -318 с.
3. Альбицкая В.М. Задачи и упражнения по органической химии./ Альбицкая В.М., Серкова В.И./ Изд. 2-е. М.,:Высш. школа, 2004. - 206 с.
4. Петров М.Л. Стереохимия органических соединений. Учебное пособие./ Петров М.Л., Кривчун М.Н./ .СПбГТИ(ТУ). СПб 2005. -57 с.
5. Березин Б.Д. Курс современной органической химии. Учебник. / Березин Б.Д., Березин Д.Б./ Изд 2-е. М., Высш. школа. 2003 - 768 с.
6. Травень В.Ф. Органическая химия. Учебник. / Травень В.Ф./ М., Академкнига. 2004. т. 1 - 728 с., т. 2 - 583 с.
7. Нейланд О.Я. Органическая химия. Учебник. / Нейланд О.Я./ М., Высш. школа. 1990. -751 с.
8. Денисов В.Я. Органическая химия. Учебник. / Денисов В.Я., Мурышкин Д.Л., Чуйкова Т.В./ М., Высш. школа. 2009 - 544 с.

Дополнительная

9. Моррисон Р. Органическая химия. Учебник. Пер. с англ. / Моррисон Р., Бойд Р./: М., Мир. 1974 -1132 с.
10. Потапов В.М. Стереохимия. Учебник. / Потапов В.М./ М., Химия. 1988. - 453 с.
11. Сайке П. Механизмы реакций в органической химии 4-е изд: пер. с англ. М., Химия. 1991.-448 с.
12. Реутов О.А. Органическая химия.Учебник. / Реутов О.А., Курц А.Л., Бутан К.П./: МГУ им. Ломоносова. М., БИНОМ. 2004. т.1 -567 е., т.2 -623 е., т.3 -544 е., т.4 - 544 с.
13. Шабаров Ю.С. Органическая химия. Учебник. / Шабаров Ю.С./: 2-е изд. М., Химия. 1996.-513 с.

Кафедра органической химии

Учебное пособие

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Елена Константиновна Александрова
Максим Николаевич Кривчун
Михаил Львович Петров
Виталий Федорович Плотников

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60x90 1/16
Печ.л. 1 Тираж экз.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26