УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73
З-15

А в т о р ы - с о с т а в и т е л и:
**А. П. Ельницкий, Н. А. Ильина, Ю. Ю. Козырьков,
Е. А. Матюшенков, О. Н. Бубель, Т. А. Шевчук,
Д. А. Асташко, М. В. Райман**

Рекомендовано Ученым советом
биологического факультета
24 октября 2005 г., протокол № 3

Р е ц е н з е н т ы:
кандидат химических наук, доцент *Н. А. Соколов*;
кандидат биологических наук, доцент *Н. М. Орел*

Задачи и упражнения по органической химии : пособие для сту-
З-15 дентов биол. фак. В 2 ч. Ч. 1 / авт.-сост. А. П. Ельницкий [и др.]. – Минск : БГУ, 2007. – 99 с.
ISBN 978-985-485-730-5.

В пособии содержатся задачи по различным разделам органической химии. В начале каждого раздела приведены некоторые сведения по реакционной способности соответствующего класса органических соединений.
Для студентов биологического факультета БГУ.

УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73

ISBN 978-985-485-730-5 (ч. 1)
ISBN 978-985-485-731-x

© БГУ, 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

Органическая химия – одна из базовых дисциплин, изучаемых на биологическом факультете университета. Современный уровень органической химии как науки определяет развитие таких смежных дисциплин, как биохимия, молекулярная биология, химическая биология, изучение студентами-биологами органической химии является важным фактором в их формировании как современных специалистов, способных решать проблемы биологической науки.

В пособии представлены различные по сложности задачи, при их решении студент должен применить теоретические знания по органической химии, почерпнутые на лекции или из учебников. Задачи, помеченные звездочкой (*), имеют ответы. В начале каждого раздела приведены некоторые сведения по реакционной способности соответствующего класса органических соединений. Регулярное выполнение домашних заданий позволяет систематизировать и углубить эти знания.

1. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При составлении систематических названий органических соединений IUPAC рекомендует использовать заместительный принцип. Терминология:

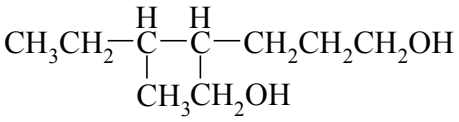
• родоначальная структура (родовой гидрид) – основа названия органического соединения. Может быть линейным алканом, карбо- или гетероциклом;

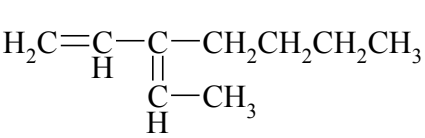
• функциональные (или характеристические) группы – группы атомов, включающие гетероатомы, которые обусловливают наличие у данных представителей органических соединений специфических, лишь им присущих свойств. Именно природа функциональной группы лежит в основе деления органических веществ на классы. Характеристические группы называют в префиксе (перед родовым гидридом) или в суффиксе (после родового гидрида). Когда в молекуле присутствуют несколько функциональных групп, то только одну называют в суффиксе (главная группа). Для выявления главной группы пользуются порядком приоритетности. Некоторые группы называют только в префиксе (см. табл. 1 и 2 приложения).

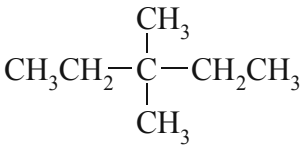
В некоторых случаях IUPAC разрешает использовать тривиальные названия (см. табл. 3 и 4 приложения).

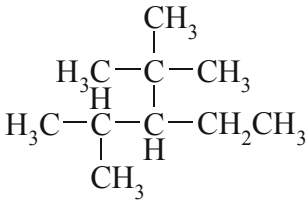
Принципы номенклатуры органических соединений

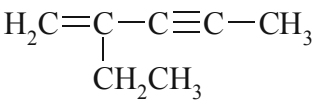
1.1. Назовите родоначальный углеводород (родовой гидрид) для представленных соединений.

а) 

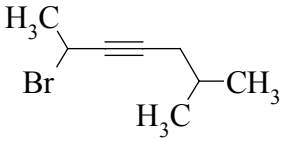
б) 

в) 

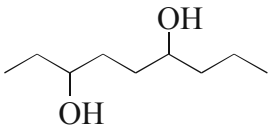
г) 

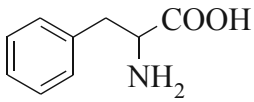
д) 

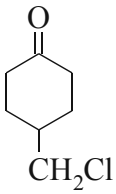
1.2. Назовите следующее соединение по систематической номенклатуре.

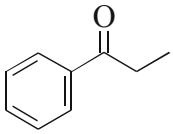


1.3. В каждом из соединений определите родоначальную структуру (родовой гидрид), отметьте и назовите функциональные группы, укажите, какая из них главная, составьте названия по систематической номенклатуре.

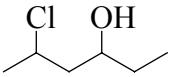
а) 

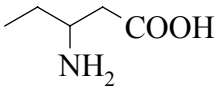
б) 

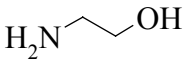
в) 

г) 

1.4. В каждом из соединений отметьте главную группу и назовите соединения по систематической номенклатуре.

а) 

б) 

в) 

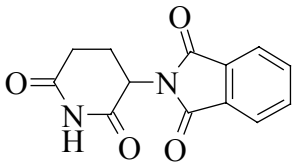
Стереоизомерия. Хиральность

1.5. Дайте определения понятиям «конформация» и «конфигурация» молекулы.

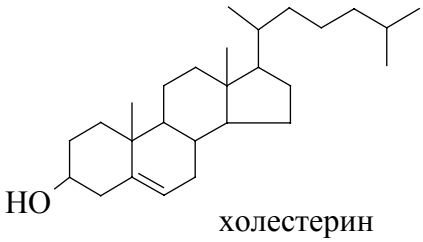
1.6. Дайте определение понятиям «асимметрический атом», «стереоцентр», «оптическая активность», «хиральная молекула», «ахиральная молекула».

1.7. Дайте определение понятиям «энантиомер», «диастереомер», «рацемическая смесь».

1.8. Отметьте стереоцентры в молекулах следующих соединений.



талидомид



холестерин

1.9. Изобразите структурные формулы следующих соединений. Отметьте стереоцентры.

а) 2-хлорбутан,
б) 1,2-дихлорпропан,
в) 3-бромпентен-1,
г) метилпропилхлорэтилсилан.

1.10. Изобразите структурные формулы самых простых хиральных соединений ряда:

а) алканов,
б) алкенов,
в) алкинов,
г) спиртов,
д) алифатических альдегидов,
е) алифатических кетонов,
ж) карбоновых кислот,
з) аминов.

1.11. Какие из этих соединений могут существовать в виде энантиомеров? Изобразите их структурные формулы.

а) 1-хлорпентан,
б) 2-хлорпентан,
в) 3-хлорпентан,
г) 2-метил-1-хлорпентан,
д) 2-метил-2-хлорпентан,
е) 2-метил-3-хлорпентан,
ж) 2-метил-4-хлорпентан,
з) 2-бром-1-хлорбутан.

1.12. Приведите формулы всех структурных изомеров с молекулярной формулой C_4H_8O, укажите, для каких из них возможна пространственная изомерия, изобразите стереохимические формулы пространственных изомеров.

1.13. Какие из указанных алкенов могут существовать в виде π-диастереомеров? Назовите эти изомеры по *E*-, *Z*-номенклатуре.

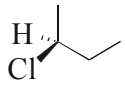
а) пентен-2,
б) 2-метилбутен-2,
в) 4-метилпентен-2,
г) 3-метилпентен-2,
д) 2-метилпентен-2.

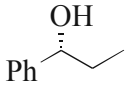
Номенклатура стереоизомеров, абсолютная и относительная конфигурация

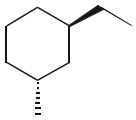
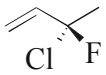
1.14. Расположите атомы и группы атомов каждой серии в порядке убывания старшинства согласно правилам Канна – Ингольда – Прелога.

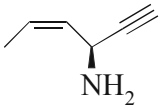
а) –Cl, –OH, –H, –SH,
б) –Br, $–N(CH_3)_2$, $–OCH_3$, $–NH_2$,
в) –H, –OH, –CHO, $–C_2H_5$,
г) $–CH(CH_3)_2$, $–C(CH_3)_3$, $–CH_2–CH_2–CH_3$, $–CH=CH–CH_3$,
д) $–CH_3$, $–CH_2Br$, $–CH_2Cl$, $–CH_2OH$.

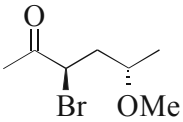
1.15.* Определите абсолютную конфигурацию стереоцентров следующих соединений:

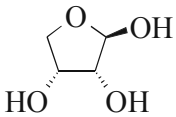
а) 

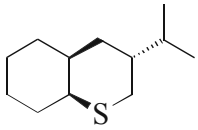
б) 

в) 
г) 

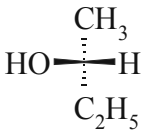
д) 

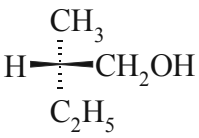
е) 

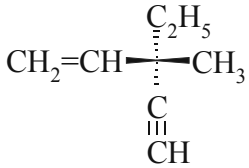
ж) 

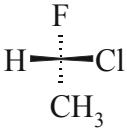
з) 

1.16. Определите абсолютную конфигурацию стереоцентров следующих соединений:

а) 

б) 

в) 

г) 

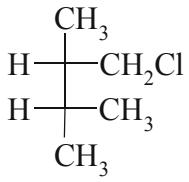
1.17. Изобразите в виде перспективных формул и формул Фишера следующие соединения:

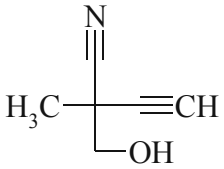
а) (*R*)-2-хлорбутан,
б) (*S*)-гексанол-3,
в) (*S*)-1,2-дибромпропан,
г) (*R*)-2,3-диметилпентан,
д) (*S*)-2-бром-2-хлорбутан,
е) (1*R*, 2*R*)-2-амино-1-фенилпропанол-1.

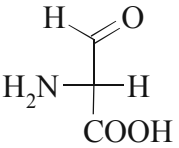
1.18. Изобразите проекционную формулу Фишера (*S*)-2-бутанола. Как изменится конфигурация стереоцентра изображенного соединения при:

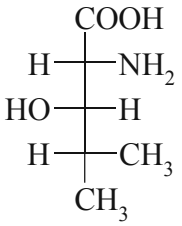
а) перемене мест двух групп относительно вертикальной линии связей;
б) перемене мест двух групп относительно горизонтальной линии связей;
в) последовательном действии а) и б);
г) перемене мест «вертикального» и «горизонтального» заместителей;
д) повороте в плоскости бумаги на 90°;
е) повороте на 180° в плоскости, перпендикулярной плоскости бумаги?

1.19. Определите абсолютную конфигурацию стереоцентров следующих соединений. Изобразите данные соединения в виде перспективных формул. Отнесите аминокислоту в пункте г) к *D*- или *L*-ряду.

а) 

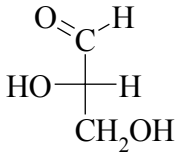
б) 

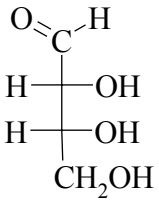
в) 

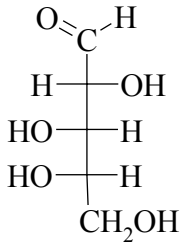
г) 

1.20. Изобразите формулы всех стереоизомеров 3-хлорпентанола-2. В каких стереохимических отношениях друг к другу находятся эти стереоизомеры?

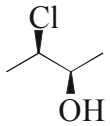
1.21.* Определите абсолютную и относительную (где возможно) конфигурацию стереоцентров в следующих соединениях. Изобразите эти соединения в виде перспективных формул.

а) 

б) 

в) 

1.22. Изобразите проекционные формулы Ньюмена и Фишера следующего соединения. Укажите его конфигурацию по *трео*/*эритро*- и по *R*/*S*-номенклатурам. Изобразите энантиомер этого соединения.



1.23. Для каждого из приведенных ниже соединений укажите возможное число стереоизомеров. Изобразите их, найдите энантиомеры, диастереомеры, *мезо*-формы. Какова структурная особенность *мезо*-соединений? Определите *R*/*S*-конфигурацию всех стереоизомеров.

а) 2,3-бутандиол,

б) 5-хлоргептен-2,

в) 1,2-дибром-1,2-диметилциклогексан.

Оптическая активность

1.24.* Удельное оптическое вращение [α] связано с наблюдаемым оптическим вращением $\alpha_{набл}$ формулой: $\alpha_{набл} = [\alpha]lc$, где α – угол в градусах, *l* – длина кюветы, дм; *c* – концентрация раствора, г/мл. Определите удельное вращение кониина, токсического компонента болиголова, если раствор, содержащий 0,75 г/10 мл и помещенный в кювету поляриметра длиной 1 дм, показывает вращение при 25 °С (*D* линия Na, 589 нм) +1,2°. Каково удельное вращение энантиомера кониина?

1.25.* Определите, какое вращение покажет раствор кониина (см. **1.24.**) с концентрацией 0,35 г/мл, помещенный в кювету поляриметра длиной 5 см (*D* линия Na, 589 нм). Каково будет значение наблюдаемого вращения, если:

а) концентрацию увеличить в 2 раза,

б) длину трубки увеличить в 2 раза?

Как изменится в этих условиях удельное вращение?

1.26.* Рассчитайте концентрацию раствора кониина (см. **1.24.**), показывающего вращение +2,0° в трубке длиной 1 дм (*D* линия Na, 589 нм).

1.27. Вещество, в молекуле которого имеются асимметрические атомы, показывает нулевое вращение в определенном растворителе. Значит ли это, что данное соединение не является хиральным?

1.28. Какова оптическая чистота (ОЧ) образца соединения, выделенного из реакционной смеси и имеющего $\alpha_{набл}$ = +6,0°, если $[\alpha]_D$ = +12°? Рассчитайте процентный состав (мольн. %) полученной смеси стереоизомеров.

2. АЛКАНЫ

Названия разветвленных алканов строятся на основе названий линейных алканов. Для изомерных алканов с числом атомов углерода 4 и 5 используются префиксы «изо» и «нео». Для их обозначения используют префиксы «н», «втор», «изо», «трет» (см. табл. 4 и 5 приложения).

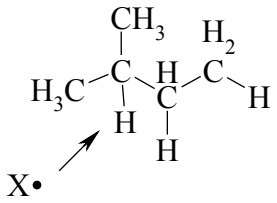
Молекулы алканов состоят из атомов углерода и водорода, связанных одинарной связью (σ-связью). Электроотрицательности углерода и водорода различаются на 0,4 условной единицы, что характеризует связь С–Н как малополярную. Химические превращения алканов включают, главным образом, радикальные реакции, в ходе которых разрыв связей происходит **гомолитически**. Образование из молекул алканов свободных радикалов энергетически выгоднее образования заряженных частиц – катионов и анионов. Так, гомолитический разрыв связи С–Н в молекуле метана требует 435 Кдж/моль, в то время как для образования пары ионов – карбокатиона CH_3^+ и гидрид-иона H^- необходимо 878 Кдж/моль. Превращение метана в метильный анион и протон энергетически еще невыгоднее. Для гомолитического разрыва связи С–С необходимо затратить 351 Кдж/моль, тогда как ее гетеролиз требует 757 Кдж/моль.

Свободнорадикальные реакции алканов подробно изучены и, согласно исследованиям русского химика Н. Н. Семенова, протекают по цепному механизму. Примеры характерных радикально-цепных реакций алканов – реакции галогенирования, полного окисления (горения), каталитического окисления, пиролиза и крекинга, нитрования, сульфогалогенирования, сульфоокисления.

В результате действия свободнорадикального реагента на молекулу алкана может происходить либо замещение одного или нескольких атомов водорода, либо разрыв углерод-углеродной связи. Хотя для разрыва С–С связи требуется затратить меньше энергии, чем для разрыва связи С–Н, реакции, приводящие к разрушению углеродного скелета алканов, протекают в более жестких условиях, чем реакции радикального замещения атома водорода. Это несоответствие объясняется пространственными затруднениями для доступа реагента к углерод-углеродной связи, которая «заслонена» атомами водорода, а также энергетическими эффектами соответствующих возможных реакций.

Вследствие неравной стабильности промежуточно образующихся алкильных радикалов относительные скорости замещения атомов водорода при первичном, вторичном и третичном атомах углерода различны. Так, при хлорировании скорости замещения у первичного, вторичного и третичного С-атомов соотносятся как 1 : 3,8 : 5,0. При бромировании относительные скорости различаются сильнее – 1 : 82 : 1600.

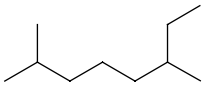
Таким образом, в реакциях радикального замещения в ряду алканов радикальный реагент «Х•» в первую очередь атакует атом водорода у третичного атома углерода:

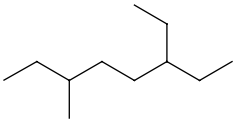


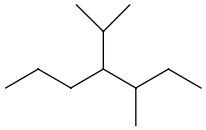
Наряду со свободнорадикальными реакциями алканов известны немногочисленные реакции, протекающие по ионному механизму. Промежуточное образование положительно заряженных частиц – карбениевых ионов – происходит, например, в процессах скелетных перегруппировок алканов под действием кислотных реагентов. Такие перегруппировки протекают при проведении каталитического крекинга нефтепродуктов.

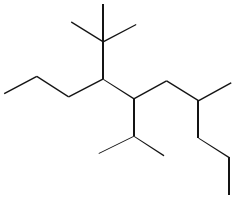
Строение. Номенклатура

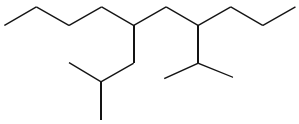
2.1.* Приведите названия по заместительной номенклатуре для этих соединений:

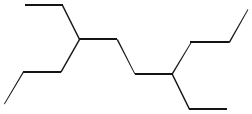
а) 

б) 

в) 

г) 

д) 

е) 

2.2. Изобразите структурные формулы следующих соединений. Для соединения д) укажите количество первичных, вторичных и третичных атомов углерода:

а) изобутан,
б) неопентан,
в) изопентан,
г) 4,5-диизопропилдекан,
д) 1-изобутил-2-этилциклогексан.

2.3. Изобразите структурные формулы соединений и расположите их по систематической номенклатуре:

а) метилпропилэтилметан,
б) диизобутилэтилметан,
в) *трет*-бутилметилэтилметан,
г) диметилэтилнеопентилметан.

2.4. Изобразите структурные формулы всех изомерных алканов состава C_7H_{16}. Дайте им названия по систематической номенклатуре. Укажите в них первичные, вторичные и третичные атомы углерода.

2.5. Углеводороды гептакозан ($C_{27}H_{56}$) и гентриаконтан ($C_{31}H_{64}$) обнаружены в пчелином воске. Каково строение углеродных цепей в молекулах этих углеводородов, если в них отсутствуют третичные и четвертичные атомы углерода?

2.6. Триптан (C_7H_{16}) – алкан с наивысшим октановым числом (130). Изобразите структурную формулу триптана, если известно, что в его молекуле присутствует один третичный и один четвертичный атом углерода.

Химические свойства

2.7. Рассмотрите с общих позиций химические свойства алканов. Укажите главную причину химической инертности алканов по отношению к большинству реагентов при нормальных условиях. Назовите главный тип реакций, характерный для этих углеводородов. Каковы оптимальные условия их бромирования? Сколько можно получить изомерных продуктов монобромирования гексана и монохлорирования 2,2,3-триме-

тилбутана? Какие С–Н связи в молекуле 2,2,3-триметилбутана наиболее реакционноспособны? Ответ поясните.

2.8. Напишите структурные формулы монохлорпроизводных, образующихся при действии хлора на изопентан при освещении УФ-светом. Назовите их. Какие из них могут существовать в виде энантиомеров? Изобразите пространственную формулу для *R*-изомера любого из них.

2.9. Как объяснить тот факт, что относительная реакционная способность С–Н связей у первичного, вторичного и третичного углеродного атомов в изопентане в реакциях фотохимического хлорирования при –50 °С выражается соотношением 1 : 7 : 12, а при +50 °С соотношение меняется на 1 : 3 : 4?

2.10. Расположите в ряд по увеличению устойчивости следующие свободные радикалы:

$$Ph\dot{C}HCH_2CH_3 \qquad CH_3\dot{C}H_2 \qquad CH_3\dot{C}HCH_2CH_3 \qquad (CH_3)_3\dot{C}$$

2.11.* Рассчитайте содержание 2-галогенбутанов в смесях, образующихся при: а) монохлорировании и б) монобромировании бутана под действием УФ-света (принимая относительную реакционную способность С–Н связей у первичного, вторичного и третичного углеродного атомов в реакции хлорирования как соотношение 1 : 3,8 : 5, а в реакции бромирования – 1 : 82 : 1600).

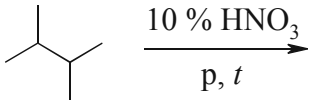
2.12. Изооктан – стандарт моторного топлива с октановым числом 100. Сколько различных продуктов монохлорирования можно получить из изооктана? Напишите структуру наиболее устойчивого промежуточного алкильного радикала, образующегося при проведении этой реакции.

2.13. Расположите в порядке увеличения устойчивости радикалы, образующиеся при монобромировании 3-метилпентана. Ответ поясните. Рассчитайте соотношение изомерных продуктов в этой реакции, если известно, что скорости замещения у первичного, вторичного и третичного атомов углерода в этой реакции соотносятся как 1 : 82 : 1600.

2.14. Рассчитайте соотношение скоростей замещения у первичного, вторичного и третичного углеродного атома в реакции монохлорирования изопентана при 300 °С, если известно, что соотношение изомеров в образующейся смеси составляет: первичные хлориды : вторичный хлорид : третичный хлорид – 0,45 : 0,33 : 0,22.

2.15. Приведите формулы всех изомерных продуктов сульфохлорирования пентана. Для одного из изомеров рассмотрите механизм его образования.

2.16. Напишите продукты реакций:

а) 

б)

Установление структуры

2.17.* При монохлорировании соединения $C_{13}H_{28}$ возможно образование только двух изомерных продуктов. Установите структуру углеводорода.

2.18.* Вещество **А** при сплавлении со щелочью дает вещество **Б**, монобромирование которого на свету приводит к образованию практически одного изомера (содержание 99,4 %). Электролиз вещества **А** приводит к образованию вещества **В** состава C_8H_{18}, при монохлорировании которого в аналогичных условиях образуется смесь первичного, вторичного и третичного монохлорпроизводных. Определите структуры соединений **А**, **Б**, **В**-хлорпроизводных. Напишите уравнения описанных реакций.

2.19. Углеводород C_5H_{12} в условиях реакции Коновалова превращается в третичное нитропроизводное. Каково строение углеводорода?

2.20.* В спектре ПМР углеводорода C_9H_{20} имеются два синглета с δ 0,98 и 1,26 м.д. и соотношением интенсивностей 9 : 1. Установите строение углеводорода. Сколько изомерных монохлорпроизводных он образует?

3. ЦИКЛОАЛКАНЫ

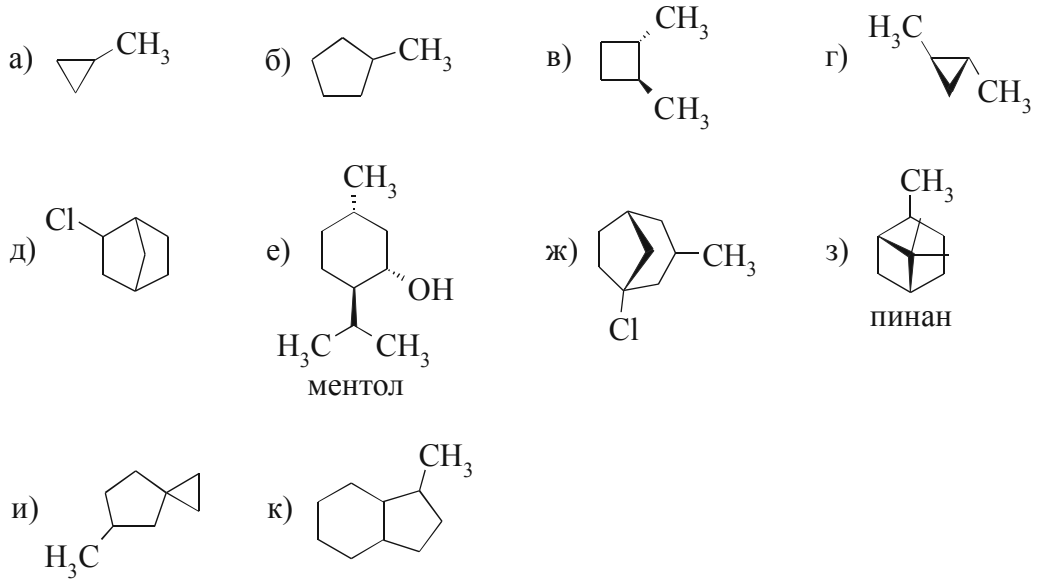
Химические свойства насыщенных циклических углеводородов с числом атомов углерода в цикле более четырех во многом сходны со свойствами алканов. Наиболее характерный тип превращений для них – гомолитические процессы – реакции радикального замещения атома во-

дорода. Для этих циклоалканов известны реакции каталитического дегидрирования. Так, при пропускании циклогексана через никелевый или платиновый катализатор при 200 °С происходит его дегидрирование и превращение в ароматическую систему – бензол.

Химия малых циклов, к которым относятся циклопропан и циклобутан, более разнообразна. В силу особенности электронного строения циклопропан в реакциях проявляет двойственную природу. В зависимости от условий он способен вступать в характерные для алканов реакции радикального замещения атома водорода, а также, как это характерно для алкенов, в реакции присоединения с раскрытием трехуглеродного цикла. Легко протекают процессы присоединения к циклопропану водорода, галогенов, галогеноводородов. Циклобутан менее активен в реакциях присоединения, чем циклопропан, хотя и для него известны реакции раскрытия цикла, например, гидрирование. Реакции каталитического гидрирования циклопентана и циклогексана с образованием открытоцепных алканов требуют более жестких условий.

Строение. Номенклатура

3.1.* Назовите по систематической номенклатуре следующие соединения. Для соединений г), д), з) определите конфигурации стереоцентров; для соединения в) определите относительную конфигурацию по *эритро*/*трео*-номенклатуре.



3.2. Напишите структурные формулы всех циклических изомеров C_5H_{10}. Назовите их. Отметьте структурные и пространственные изомеры. Какие из них будут проявлять оптическую активность?

3.3. Изобразите стереохимические формулы всех стереоизомеров 1,2-диметилциклопропана, 1,2-диметилциклобутана и 1,3-диметилциклобутана; укажите их *R*/*S*-конфигурацию. Какие из них оптически активны?

3.4. Изобразите стереохимические формулы всех стереоизомеров 1,2- и 1,3-дихлорциклопентана. Определите их *R*/*S*-конфигурацию.

3.5.* Используя конформации «кресло», обсудите стереохимию *цис*- и *транс*-изомеров 1,2-, 1,3- и 1,4-диметилциклогексанов. Для каждого изомера выберите наиболее устойчивую конформацию.

3.6.* Изобразите наиболее устойчивую конформацию *цис*-4-третбутилциклогексанола.

3.7. Используя конформации «кресло», рассмотрите строение *цис*- и *транс*-декалинов.

Химические свойства

3.8. Сравните поведение циклопропана, циклобутана и циклопентана в реакции гидрирования. Напишите схемы реакций, ответ поясните.

3.9. Сравните отношение циклопропана и циклогексана к действию бромоводорода. Ответ поясните.

3.10. Предскажите продукты следующих реакций:

а) циклопропан + Cl_2/свет,
б) циклогексан + Br_2/свет, $t°$,
в) циклопропан + Br_2/CCl_4,
г) циклогексен + Br_2/CCl_4.

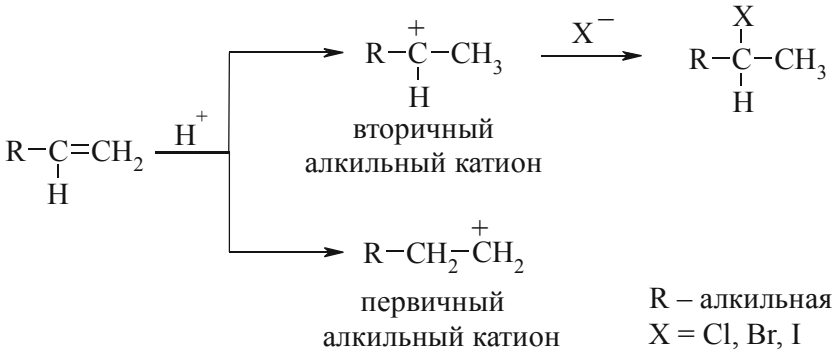
4. АЛКЕНЫ

Названия некоторых алкенильных групп приводится в табл. 4 приложения.

Наличие двойной углерод-углеродной связи в молекулах алкенов расширяет спектр их химических превращений по сравнению с насыщенными углеводородами. В зависимости от условий процесса и приро-

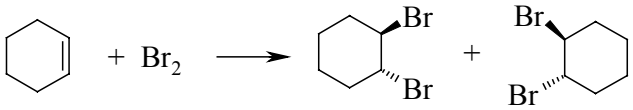
ды атакующего реагента алкены вступают в реакции, сопровождающиеся гомолитическим и гетеролитическим разрывом π-связи; для алкенов также характерны перициклические реакции (циклоприсоединения).

Электроны π-связи алкенов доступны для атаки электрофильных и свободнорадикальных агентов. Наиболее важная группа реакций алкенов – реакции электрофильного присоединения (A_E). Как правило, такие реакции протекают региоселективно, и направление электрофильной атаки определяется относительной устойчивостью одного из двух карбокатионов, образование которых возможно в результате присоединения электрофила. Например:

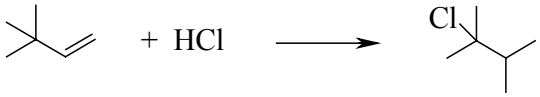


Тот же принцип соблюдается и в реакциях радикального (A_R) и нуклеофильного (A_N) присоединения к алкенам.

Некоторые реакции электрофильного присоединения протекают стереоселективно, важнейшая из них – *транс*-присоединение галогенов, в результате чего из двух возможных диастереомерных продуктов (в зависимости от конфигурации двойной связи в алкене это может быть *эритро*- или *трео*-изомер) образуется только один (в виде пары энантиомеров), например:



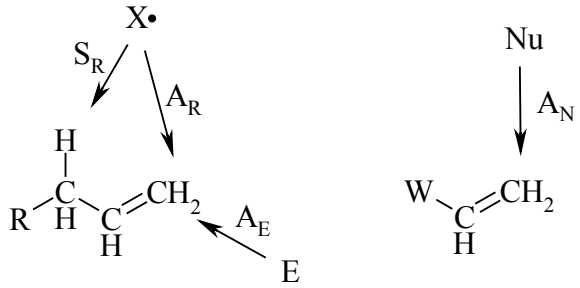
Процессы электрофильного присоединения к алкенам могут сопровождаться внутримолекулярными перегруппировками с миграцией атома водорода или алкильных групп, направление которых определяется образованием термодинамически более стабильных (как правило, третичных) карбокатионов:



В условиях радикальных реакций алкены могут реагировать по аллильному положению. Эти реакции проходят по механизму радикального замещения (S_R) атома водорода в α-положении к двойной связи. Легкость образования аллильного радикала в этих реакциях обусловлена его мезомерной стабилизацией. Примеры аллильных реакций алкенов – высокотемпературное хлорирование алкенов хлором при 500 °С или аллильное бромирование N-бромсукцинимидом.

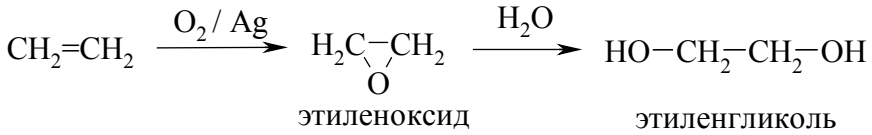
Наличие по соседству с двойной связью электроноакцепторной группировки активирует алкены для взаимодействия с нуклеофильными реагентами.

Главные направления атаки реагентов:



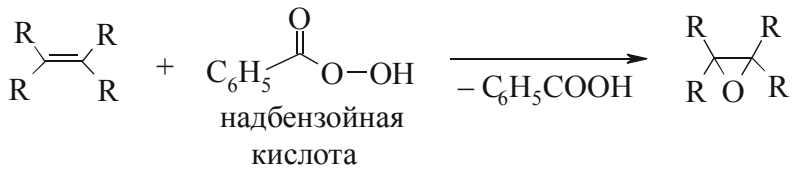
E – электрофильный агент;
Nu – нуклеофильный агент;
W – электроноакцепторная группа

Важными реакциями окислительного присоединения к двойной связи алкенов являются реакции окисления до оксиранов и до 1,2-гликолей. Так, этилен в промышленности окисляют кислородом воздуха на катализаторе до этиленоксида, который под действием воды раскрывается:

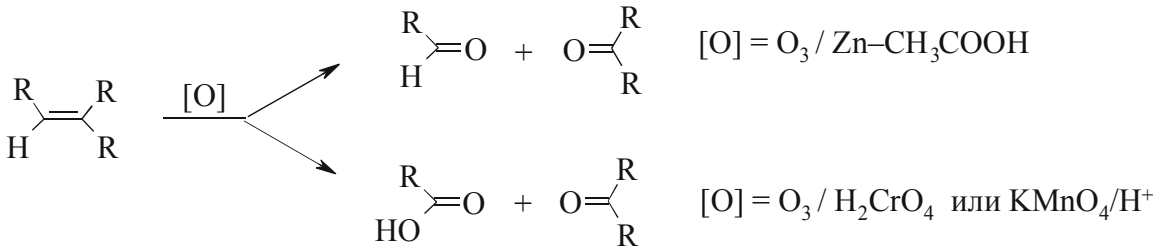


1,2-Гликоли образуются также при окислении алкенов перманганатом калия (реакция Вагнера) или оксидом осмия OsO_4.

Гомологи этилена при окислении кислородом воздуха реагируют неоднозначно, поскольку у них есть активное в условиях радикальных процессов (к которым относится окисление кислородом) аллильное положение. Для их эпоксидирования (общее название процессов получения окисей алкенов, или эпоксидов) применяют надкислоты (реакция Прилежаева):

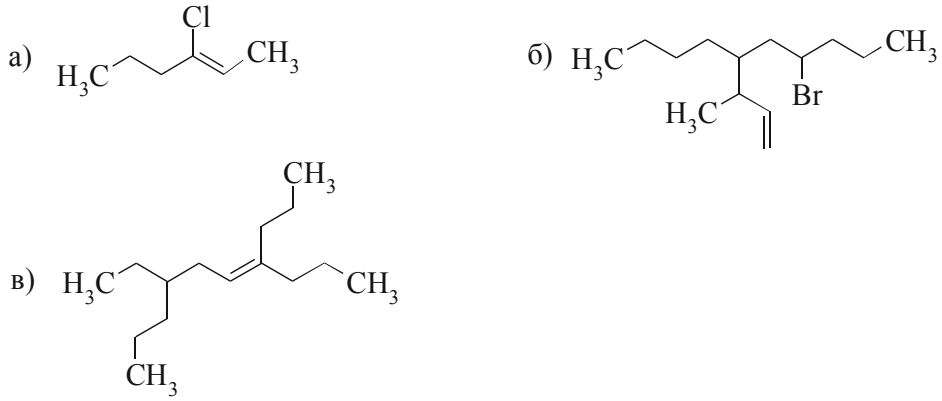


Важное значение имеют реакции окисления, протекающие с деструкцией углеродного скелета по месту нахождения двойной связи:



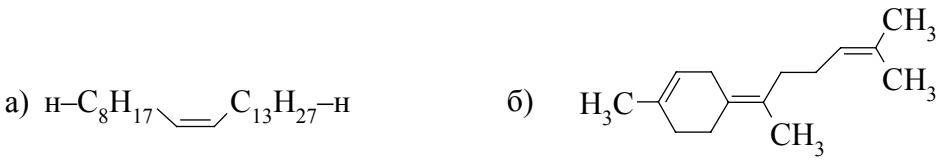
Строение. Номенклатура

4.1. Назовите по систематической номенклатуре следующие соединения:



4.2. Изобразите структуры всех изомерных алкенов состава C_4H_8, включая стереоизомеры. Приведите названия этих изомеров по систематической номенклатуре. Укажите пространственное строение изомеров. Расположите изомеры с неразветвленной цепью атомов углерода в порядке увеличения их термодинамической устойчивости, ответ поясните.

4.3. Приведите структурные формулы возможных π-диастереомеров представленных ниже непредельных углеводородов. Укажите конфигурацию двойных связей по *Z*-, *E*-номенклатуре:



мускалюр
(половой аттрактант
самки домашней мухи)

бисаболен
(составная часть лимонного масла)

4.4. Приведите структурные формулы *Z*- и *E*-изомеров следующих соединений:

а) 1-бром-2-хлорпропен,
б) 1,2-дибром-4-метил-3-этилпентен-2,
в) 3-изопропилгептен-2.

4.5. Какие из указанных ниже алкенов могут существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров? Назовите эти изомеры по *Z*-, *E*-номенклатуре:

а) пентен-2,
б) 2-метилбутен-2,
в) 4-метилпентен-2,
г) 3-метилпентен-2,
д) 2-метилпентен-2,
е) гексен-3,
ж) 3,4-диметилгексен-3,
з) 3,4-диэтилгексен-3.

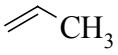
Химические свойства

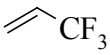
4.6. Какие из нижеприведенных частиц могут взаимодействовать с двойной связью алкенов? Выберите из них:

а) радикалы, б) нуклеофилы, в) электрофилы.

H^+, HO^-, Cl^-, CH_3NH_2, H_2O, BH_3, $CH_3\cdot$, $CH_3CH_2^+$, $Br\cdot$, $AlCl_3$, NH_3.

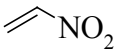
4.7.* Напишите формулы продуктов присоединения хлороводорода к приведенным ниже соединениям; рассмотрите механизм реакции и объясните направление присоединения с привлечением понятий об электронных эффектах и представлений об устойчивости промежуточных частиц. Сформулируйте правило Марковникова.

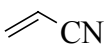
а) 

б) 

в)

г)

д) 

е) 

4.8. Приведите не менее трех способов образования карбокатиона. Изобразите пространственное и электронное строение метильного катиона.

4.9. Охарактеризуйте влияние электроноакцепторных и электронодонорных заместителей на устойчивость карбокатионов с привлечением понятий об электронных эффектах.

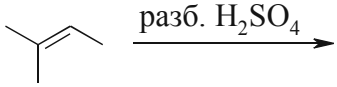
4.10. Расположите карбокатионы в ряды по возрастанию их устойчивости:

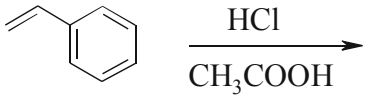
а) $(CH_3)_3\overset{+}{C}$; $CH_3–CH_2–CH_2–\overset{+}{C}H_2$; $CH_3–CH_2–\overset{+}{C}H–CH_3$,

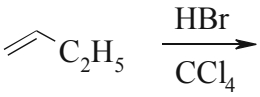
б) $CH_3–\overset{+}{C}H_2$; $CH_3–\overset{+}{C}H–Cl$; $CH_3–\overset{+}{C}H–OCH_3$,

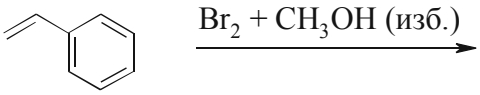
в) $\overset{+}{C}H_2–CF_3$; $\overset{+}{C}H_2–CH_2–F$; $O_2N–\overset{+}{C}H–NO_2$.

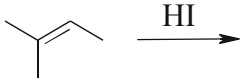
4.11.* Напишите формулу основного продукта в каждой из реакций, рассмотрите механизмы их образования:

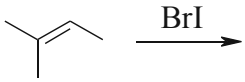
а) 

б) 

в) 

г) 

д) 

е) 

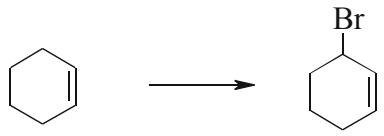
4.12. Напишите формулы продуктов, которые образуются при реакции 1-метилциклогексена со следующими реагентами; для реагентов а), б), и), к) приведите механизмы.

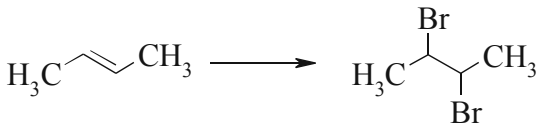
а) Br_2 / CCl_4,
б) Br_2 / H_2O,
в) Br_2 / LiCl,
г) $KMnO_4$ / H_2O, 0 ^oC,
д) H_2O / H_2SO_4,
е) O_3, затем Zn / H_2O,
ж) O_3, затем H_2O_2,
з) HBr,
и) HBr / ROOR,
к) $C_6H_5CO_3H$ / CH_2Cl_2.

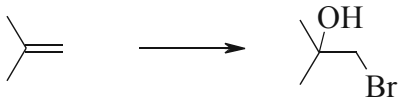
4.13.* Рассмотрите механизм и стереохимию приведенных реакций, изобразите пространственное строение образующихся продуктов в виде проекций Фишера:

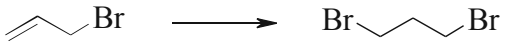
а) *цис*-гексен-3 + Cl_2,
б) *транс*-гексен-3 + Cl_2,
в) (3*S*)-3-хлорбутен-1 + HCl.

4.14. Предложите реагенты и условия для осуществления следующих реакций бромирования, рассмотрите механизмы реакций. Укажите, является продукт реакции б) *мезо*- или *dl*-формой.

а) 

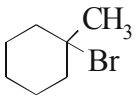
б) 

в) 

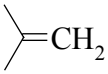
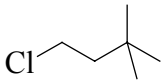
г) 

4.15. Какие алкены следует использовать для осуществления реакций:

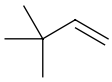
а) ? + HBr $\longrightarrow$ $CH_3CHBrCH_2CH_2CH_2CH_3$

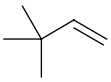
б) ? + HBr $\longrightarrow$ 

4.16.* Объясните результат следующей реакции:

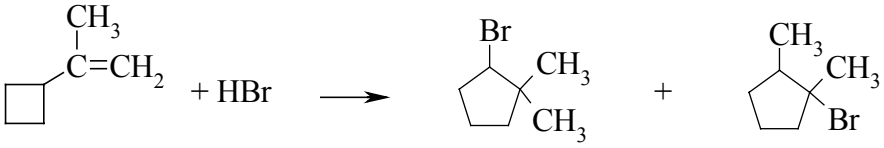
$H_2C{=}CH_2$ +  + HCl $\longrightarrow$ 

4.17.* Напишите формулы продуктов следующих реакций, рассмотрите механизм их образования:

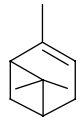
а)  + HCl

б)  + BrCl

4.18. Рассмотрите механизм следующей реакции:



4.19. Природный углеводород α-пинен в реакциях электрофильного присоединения дает, как правило, смеси продуктов, образование которых обусловлено протекающими перегруппировками. Предскажите возможные продукты реакции α-пинена с бромоводородом.



α-пинен

4.20. Напишите формулы продуктов следующих реакций. В случае в) рассмотрите механизм и стереохимию процесса.

а) $C_4H_9 + KMnO_4 \xrightarrow{H_2SO_4}$

б) $C_4H_9 + O_3 \xrightarrow{Zn/CH_3COOH}$

в) $H_3C\text{—}C_4H_9 + KMnO_4 \xrightarrow[0\ °C]{H_2O}$

г) $C_4H_9 + C_6H_5CO_3H \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 5\ °C]{}$

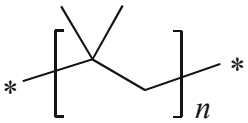
4.21.* Какие продукты можно получить в результате гидроборирования – окисления следующих алкенов:

а) 2-метилбутен-2,

б) 1-метилциклогексен.

4.22. Рассмотрите схемы радикальной полимеризации этилена и пропилена. Какие две формы стереорегулярного полипропилена вам известны? Изобразите их. Что такое катализаторы Циглера – Натта и для чего их используют?

4.23. Изобразите структуру мономера, из которого можно получить полимерное соединение опанол:

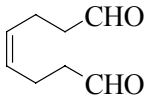


4.24. При хранении циклогексена на воздухе в нем накапливается неустойчивое соединение **А**, которое при обработке сульфатом железа (II) дает спирт **Б**. Изобразите формулы **А** и **Б** и предложите схему механизма образования **А** в указанных условиях.

Установление структуры

4.25. Как химическим способом можно различить пентан и 1-пентен? Предложите не менее трех качественных реакций на двойную связь.

4.26. Циклический димер бутадиена **А** подвергли частичному озонолизу (по одной двойной связи), в результате которого получили соединение **Б**. Установите структуру **А**.



Б

4.27. Изобразите формулы четырех различных алкенов, которые при каталитическом гидрировании образуют 2-метилгексан.

4.28. Установите строение алкена C_6H_{12}, который при окислении хромовой смесью образует метилэтилкетон ($CH_3COC_2H_5$) и уксусную кислоту. Приведите качественные реакции на двойную связь, отношение к концентрированной серной кислоте. Какие полосы поглощения должны наблюдаться в УФ- и ИК-спектрах алкена C_6H_{12}?

4.29. Углеводород C_6H_{10} обесцвечивает разбавленный подкисленный раствор перманганата калия, реагирует с одним молем водорода на палладиевом катализаторе при комнатной температуре. Взаимодействие углеводорода с надуксусной кислотой дает продукт $C_6H_{10}O$, а восстановительный озонолиз дает вещество $C_6H_{10}O_2$. Установите возможную структуру углеводорода, если известно, что ни один из продуктов указанных реакций не может быть разделен на энантиомеры. Приведите схемы и механизмы реакций с указанием стереохимии.

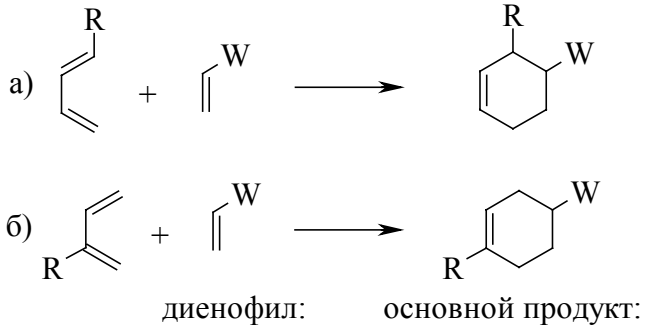
4.30.* Соединение **А** не содержит циклов, оптически активно и имеет молекулярную формулу C_6H_{12}. При каталитическом гидрировании оно образует соединение **В** (C_6H_{14}), которое оптически неактивно и не может быть разделено на отдельные энантиомеры. Предложите структуру **А**.

4.31. В спектре ПМР *транс*-3-гексена имеются сигналы с δ 0,95 м.д. (триплет), δ 2,0 м.д. (мультиплет) и δ 5,5 м.д. (мультиплет). Соотнесите структуру соединения с его спектром.

5. АЛКАДИЕНЫ

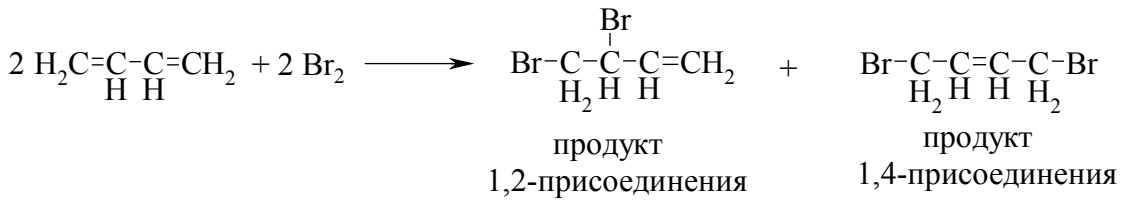
В зависимости от взаимного расположения двух двойных связей в молекуле алкадиена выделяют несопряженные, сопряженные и кумулированные диены (аллены). В молекулах несопряженных диенов двойные связи отделены друг от друга как минимум одним атомом углерода. В этом случае взаимное влияние кратных связей друг на друга незначительно, и химические свойства таких соединений практически не отличаются от свойств обычных алкенов.

Химические свойства сопряженных диенов (или 1,3-диенов – тривиальные названия некоторых важных представителей приведены в табл. 5 приложения) в сравнении со свойствами обычных алкенов имеют некоторые особенности. Так, согласно квантово-механическим расчетам (по орбитали ВЗМО), на концевых атомах диеновой системы находится наибольшая электронная плотность, следовательно, атака реагентов должна направляться по атомам С1 и С4. Яркий пример реакции 1,4-присоединения – диеновый синтез (реакция Дильса – Альдера) – взаимодействие сопряженных диенов с ненасыщенными соединениями (диенофилами). Этот процесс происходит согласованно и называется «циклоприсоединение», так как в результате реакции образуются циклические аддукты:



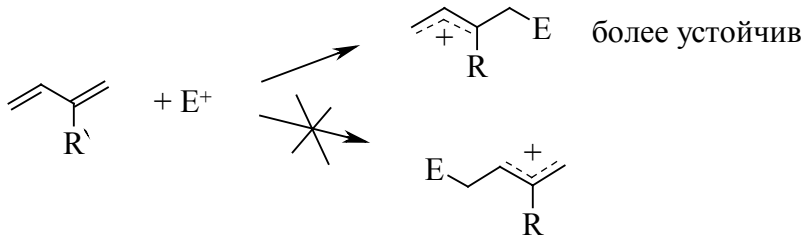
W – электроноакцепторная группа

В реакциях присоединения к сопряженным диенам таких реагентов, как галогены и галогеноводороды, реагент взаимодействует либо с одной из двух связей, давая продукт, аналогичный продукту присоединения к простым алкенам (продукт 1,2-присоединения), либо с обеими сопряженными π-связями, давая продукт 1,4-присоединения. В последнем случае реагент присоединяется по концам сопряженной системы π-связей, а между атомами C_2 и C_3 образуется двойная связь:

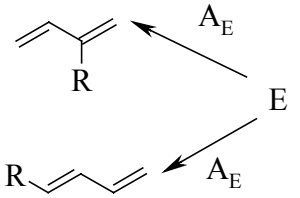


Относительное содержание двух продуктов электрофильного присоединения (A_E) сильно зависит от условий проведения реакции. При более низкой температуре (кинетический контроль реакции) образуется преимущественно продукт 1,2-присоединения (скорость его образования выше). В условиях термодинамического контроля часто преобладает более устойчивый продукт 1,4-присоединения.

Регионаправленность реакций электрофильного присоединения в случае несимметрично замещенных диенов определяется относительной устойчивостью двух аллильных катионов, которые могут образоваться при атаке электрофила по одному из концевых атомов углерода сопряженной диеновой системы, например:



Таким образом, главные направления атаки электрофила на замещенные диены:



R – алкильная группа;
E – электрофильный агент

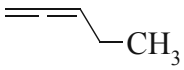
Каталитическое гидрирование 1,3-диенов в большинстве случаев сразу приводит к образованию алканов.

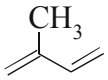
Аллены обладают повышенной реакционной способностью по сравнению с сопряженными диенами, причем одна двойная связь присоединяет, например, водород, намного легче, чем другая (реакцию можно остановить на стадии образования алкена).

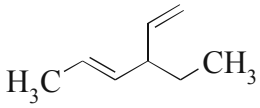
Реакции электрофильного присоединения к алленам начинаются с атаки по центральному атому углерода, что связано с большей стабильностью промежуточного алкильного катиона по сравнению с винильным.

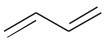
Строение. Номенклатура

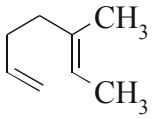
5.1. Назовите по систематической номенклатуре приведенные ниже диены. Укажите диены с кумулированными, сопряженными и изолированными двойными связями. Какое тривиальное название существует для простейшего кумулированного диена? Укажите, на какой из приведенных формул изображен изопрен.

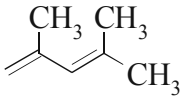
а) 

б) 

в) 

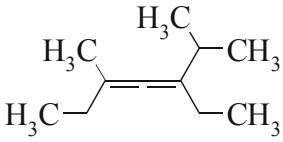
г) 

д) 

е) 

ж)

з)

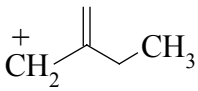
и) 

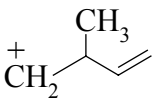
5.2. Изобразите структурную формулу пентадиена-1,3. Возможны ли для этого диена геометрические изомеры? Изобразите их структуру. Что такое сопряжение? Почему в молекуле пентадиена-1,3 связь между атомами C_2–C_3 короче, чем аналогичная связь в *н*-пентане? Опишите строение этого диена с привлечением метода молекулярных орбиталей (МО).

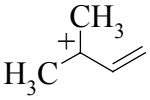
5.3. Изобразите предельные конформации бутадиена-1,3, образующиеся при вращении относительно связи C_2–C_3. Назовите их. Какая конформация более устойчива и почему?

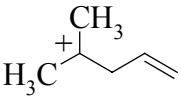
Химические свойства

5.4. В чем основные отличия электрофильных реакций простых алкенов и сопряженных диенов? Рассмотрите механизм реакции бутадиена-1,3 с бромом. Укажите аллильный катион, образующийся в ходе этой реакции. С привлечением представлений об электронных эффектах оцените его стабильность по сравнению с аналогичным алкильным катионом. Расположите катионы в порядке возрастания их стабильности:



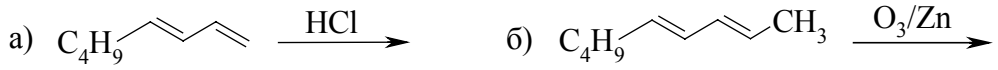






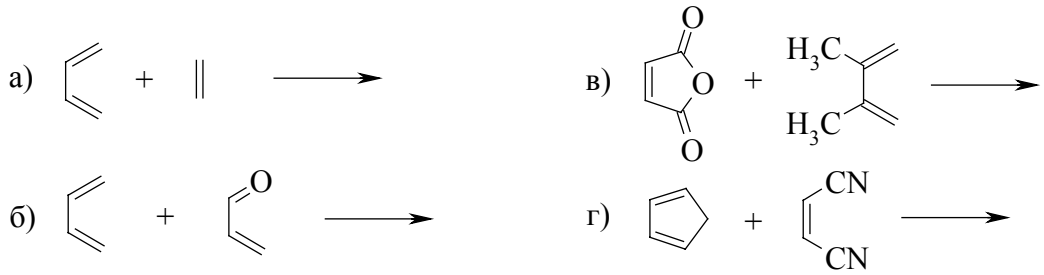
5.5. Напишите уравнения реакций изопрена с бромом и бромистым водородом. Укажите соотношения образующихся продуктов на холоде и при нагревании. Ответ поясните с привлечением понятий о термодинамическом и кинетическом контроле продуктов реакций.

5.6. Напишите формулы продуктов реакций:



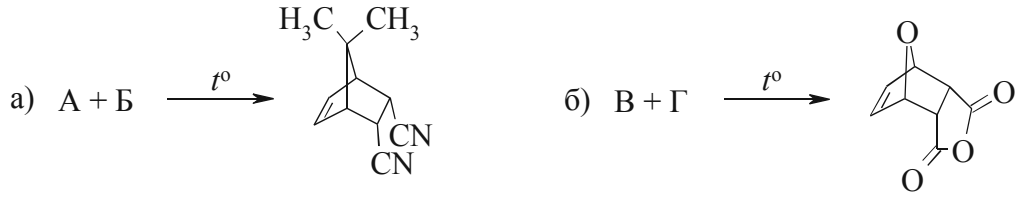
5.7. Напишите формулы продуктов, которые могут получаться при каталитическом гидрировании 4-метилпентадиена-1,3 одним эквивалентом водорода. Приведите систематические названия образующихся продуктов.

5.8. Напишите формулы продуктов реакций диенового синтеза, укажите диен и диенофил.

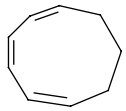


5.9. Напишите формулу продукта термической реакции бутадиена-1,3 с метиловым эфиром пропиновой кислоты.

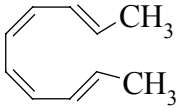
5.10. Предложите структуры исходных соединений:

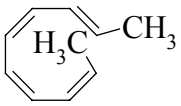


5.11.* Определите структуру продукта реакции и его стереохимию при дисротаторном способе циклизации циклононатриена-1,3,5.



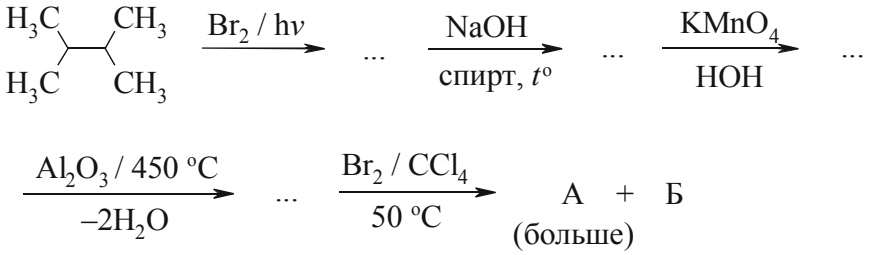
5.12.* Приведите структурные формулы продуктов, образующихся при: 1) нагревании, 2) облучении приведенных ниже соединений; укажите стереохимический результат этих реакций:

а) 

б) 

5.13. Изобразите конфигурацию цепей в натуральном каучуке и гуттаперче. Приведите схему полимеризации изопрена. Что такое вулканизация каучука и как ее осуществляют? Напишите продукты восстановительного и окислительного озонолиза натурального каучука.

5.14. Дополните схему превращений. Напишите уравнения соответствующих реакций:



Установление структуры

5.15. Как можно различить пентадиен-1,3 и пентадиен-1,4:

а) химическим способом (напишите соответствующие уравнения реакций);

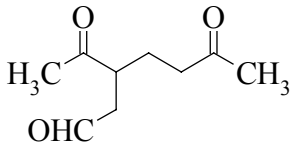
б) с помощью ИК- и УФ-спектроскопии?

5.16. Углеводород C_5H_8 не поглощает в ближней УФ-области (λ 200–400 нм), а его ИК-спектр имеет полосу поглощения с частотой 1658 $см^{-1}$. При гидрировании образуется *н*-пентан. Какова структура углеводорода?

5.17.* Бутадиен-1,3 при нагревании до 150 °С превращается в некоторое вещество **А**, жидкое при комнатной температуре. Это вещество обесцвечивает бромную воду и разбавленный водный раствор перманганата калия. При его каталитическом гидрировании образуется этилциклогексан. Напишите уравнение реакции термического превращения бутадиена-1,3 и предложите структуру образующегося вещества **А**.

5.18. В результате деструктивного окисления димера бутадиена-1,3 образуется 3-карбоксигександиовая кислота. Установите структуру димера.

5.19.* Природный диен лимонен при каталитическом гидрировании превращается в 1-изопропил-4-метилциклогексан. Восстановительный озонолиз лимонена приводит к формальдегиду и продукту **А**. Установите структуру лимонена и напишите уравнения упомянутых реакций.



А

6. АЛКИНЫ

Для алкинов, как и для алкенов, наиболее характерны реакции присоединения. Алкины присоединяют галогены, галогеноводороды, воду и другие реагенты, однако такие реакции протекают труднее, чем в алкенах. Например, скорость реакции бромирования ацетилена в уксусной кислоте меньше скорости бромирования этилена в 11 400 раз. Часто для успешного протекания реакции присоединения нужна дополнительная активация тройной связи. Так, присоединение воды к алкинам (реакция Кучерова) облегчается в присутствии катионов ртути (II). Последние катализируют также присоединение к ацетиленовым углеводородам и других нуклеофилов, например спиртов, карбоновых кислот. Электрофильное присоединение к алкинам, как и к алкенам, идет по пути образования наиболее устойчивого карбокатиона.

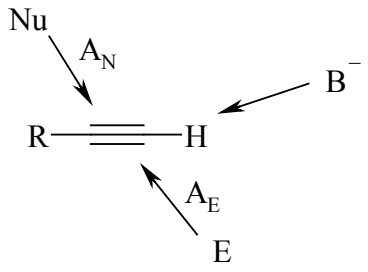
В щелочной среде при повышенной температуре (200 °С) и давлении алкины присоединяют многие нуклеофильные реагенты, что для алкенов менее характерно. Такая реакция «винилирования» демонстрирует электрофильный характер *sp*-гибридного атома углерода алкинов.

Благодаря повышенной полярности связи С–Н терминальные алкины способны взаимодействовать с сильными основаниями. В результате происходит отрыв протона и образуются соответствующие ацетилениды:

$$RC{\equiv}CH + B^- \longrightarrow RC{\equiv}C^- + BH$$

Последние, в свою очередь, способны выступать в роли активных нуклеофильных реагентов.

Главные направления атаки различных реагентов:



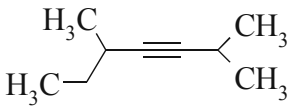
Ацетилен и его гомологи в кислой среде в присутствии солей одновалентной меди димеризуются. Так, ацетилен превращается в винилацетилен. При высокой температуре (500 °С) и в присутствии активированного угля ацетилен и его гомологи способны тримеризоваться в производные бензола, а при 60 °С в присутствии цианида никеля ацетилен претерпевает тетрамеризацию с образованием циклооктатетраена.

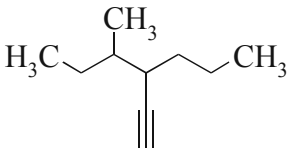
Под действием сильных окислителей может происходить разрыв тройной связи алкинов с образованием карбоновых кислот. В мягких условиях (OsO_4, нейтральная среда) реакция останавливается на стадии 1,2-дикарбонильных соединений.

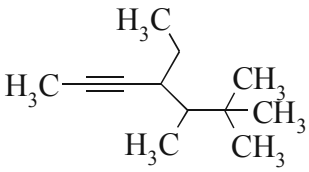
Отличительная особенность тройной связи ацетиленовых углеводородов – способность к миграции по углеродной цепи. Так, терминальные алкины под действием щелочей при высоких температурах (170 °С) изомеризуются с образованием более термодинамически стабильных диалкилацетиленов. Обратное превращение реализуется при обработке алкинов амидом натрия или диизопропиламидом лития, т. е. более сильными основаниями при более низкой температуре.

Строение. Номенклатура

6.1. Назовите соединения по систематической номенклатуре:

а) 

б) 

в) 

6.2. Приведите структурные формулы:

а) метилэтилацетилена,

б) *втор*-бутилизобутилацетилена.

Химические свойства

6.3. Сравните реакционную способность в реакциях электрофильного присоединения пропена и пропина. Ответ поясните.

6.4. Напишите уравнения реакций бутина-1 со следующими реагентами:

а) HI (2 моль),

б) HBr (ROOR),

в) H_2O, H_2SO_4, $HgSO_4$,

г) C_3H_7COOH/Hg^{2+},

д) $Ag(NH_3)_2OH$.

6.5. Напишите уравнения реакции гексина-1 с:

а) амидом натрия в жидком аммиаке,

б) водой, в присутствии сульфата ртути и серной кислоты,

в) ICl.

6.6. Напишите уравнения реакций пентина-2 с указанными ниже реагентами, укажите стереохимию образующихся продуктов.

а) H_2–Pd/PbO,

б) натрий в жидком аммиаке.

6.7.* Напишите формулы продуктов, образующихся в следующих схемах, укажите конфигурацию соединения **В**.

а) $CH_3(CH_2)_3{-}{\equiv}{-}H \xrightarrow[\text{ТГФ, 0 °C}]{R_2BH}$ **А** $\xrightarrow[\text{pH = 7–8}]{H_2O_2}$ **Б**

б) $HOOC{-}C{\equiv}C{-}COOH + Br_2 \longrightarrow$ **В**

6.8.* При взаимодействии бутина-2 с хлором в уксусной кислоте образуется два основных продукта: дихлорид с выходом 20 % и продукт сопряженного присоединения с выходом 65 %. Напишите реакции образования этих продуктов и рассмотрите механизм их протекания.

6.9. Напишите формулы продуктов, образующихся в следующих схемах, укажите конфигурацию соединения **Ж**.

а) $HC{\equiv}CH + 2\,CH_2O \xrightarrow{KOH}$ **А** $\xrightarrow{H_2/Pd}$ **Б**

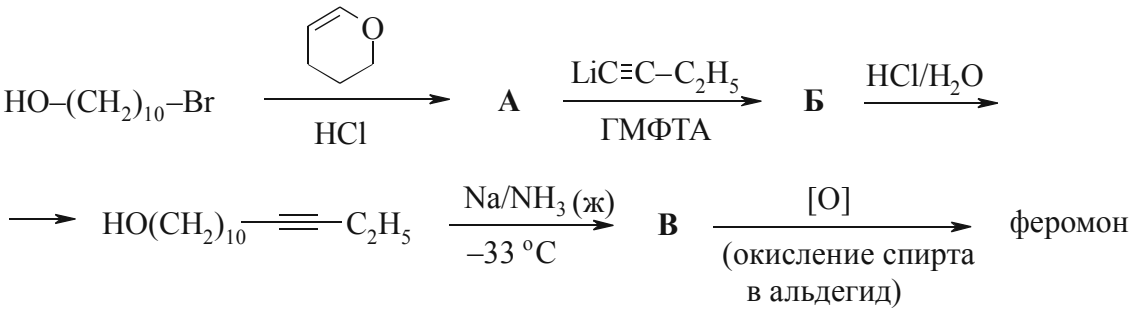
б) $HC{\equiv}CH \xrightarrow{C_4H_9Li}$ **В** $\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CH_3CHO}$ **Г**

в) $H_9C_4{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[ТГФ]{Li}$ **Д** $\xrightarrow{C_2H_5I}$ **Е** $\xrightarrow{H_2,\ Pd{-}BaSO_4}$ **Ж**

г) $HC{\equiv}CH \xrightarrow[димеризация]{Cu_2Cl_2\ (кат),\ NH_4Cl}$ **З**

д) $CaC_2 \xrightarrow{H_2O}$ **И** $\xrightarrow{2NaNH_2}$ **К** $\xrightarrow{2CH_3I}$ **Л** $\xrightarrow[Hg^{2+},\ H_2SO_4]{H_2O}$ **М**

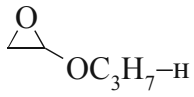
6.10. Дополните схему синтеза полового феромона вредителя канадской ели.



6.11. Используя ацетилен и любые другие реагенты, предложите синтез *цис*- и *транс*-гептена-3.

6.12. Предложите схему синтеза метилизопропилацетилена из пропена.

6.13. Приведите последовательность реакций для осуществления превращений:

а) $HC{\equiv}CH \longrightarrow H_3C{-}CHF_2$ б) $HC{\equiv}CH \longrightarrow$ 

6.14. Предложите схемы получения:

а) гексанона-3 из бутина-1,

б) 1-бромпентана из ацетилена.

Установление структуры

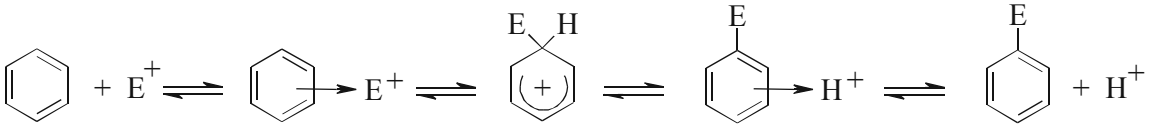
6.15. Соединение C_5H_8 в реакции Кучерова дает только одно карбонильное соединение. Предложите его структуру.

7. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Для некоторых моно- и полиядерных ароматических углеводородов IUPAC разрешает использовать тривиальные названия (см. табл. 3 приложения).

Химические свойства ароматических углеводородов отличаются от свойств других ненасыщенных соединений, например алкенов и алкинов. Наличие устойчивой ароматической системы аренов делает менее выгодным протекание реакций присоединения, так как разрушается замкнутая система сопряженных двойных связей. Реакции присоединения к ароматическим углеводородам, например каталитическое гидрирование, протекают в жестких условиях.

Наиболее характерными из химических свойств аренов являются реакции электрофильного замещения (S_EAr). В этих реакциях, протекающих ступенчато, за первоначальным разрушением устойчивой системы сопряженных кратных связей в результате присоединения электрофильной частицы следует отщепление протона, приводящее к восстановлению ароматической системы. По механизму ароматического электрофильного замещения проходят реакции водородного обмена, галогенирования, сульфирования, нитрования, алкилирования, ацилирования аренов, а также целый ряд родственных превращений:



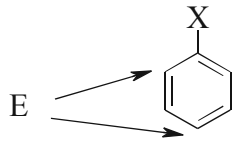
π-комплекс арениониевый ион (σ-комплекс) π-комплекс

E^+ – электрофильная частица

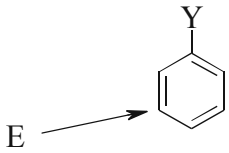
Скорость реакций ароматического электрофильного замещения зависит как от природы электрофильного реагента, так и от строения ароматического углеводорода. Так, производные бензола с электронодонорными (активирующими) заместителями взаимодействуют с электрофильными реагентами быстрее, а арены с электроноакцепторными (дезактивирующими) заместителями медленнее, чем бензол. Различие в ско-

ростях реакций может быть настолько значительно, что часто реакции одного и того же типа (например, галогенирование) с одними аренами могут проходить быстро без всякого катализа, а с другими заметное течение реакции возможно лишь в присутствии добавленного катализатора (кислоты Льюиса).

Природа заместителя в бензольном кольце определяет также ориентацию замещения. Группы, проявляющие положительный индуктивный или мезомерный эффекты (так называемые заместители первого рода X), направляют атаку электрофильной частицы в *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца, а заместители второго рода (Y), характеризующиеся отрицательным индуктивным и мезомерным эффектами, ориентируют замещение в *мета*-положении:



X = Alk, OH, OR, NH_2, NR_2, Гал, C_6H_5



Y = NO_2, COR, SO_3H, CF_3, $\overset{+}{N}R_3$

При наличии нескольких заместителей в бензольном кольце возможны варианты согласованной и несогласованной ориентации. В случае несогласованной ориентации более сильное влияние оказывает активирующая группа, в особенности заместитель с положительным мезомерным эффектом.

Существует ряд заместителей, при наличии которых в бензольном кольце реакция протекает с низкой степенью региоселективности. К таким «промежуточным» заместителям относятся, в частности, группы $–CH_2F$, $–CHCl_2$, $–CH_2NO_2$, $–CH_2CH_2NO_2$, $–CH_2CH_2N^+R_3$, $–CH_2P^+R_3$, $–CH_2S^+R_2$.

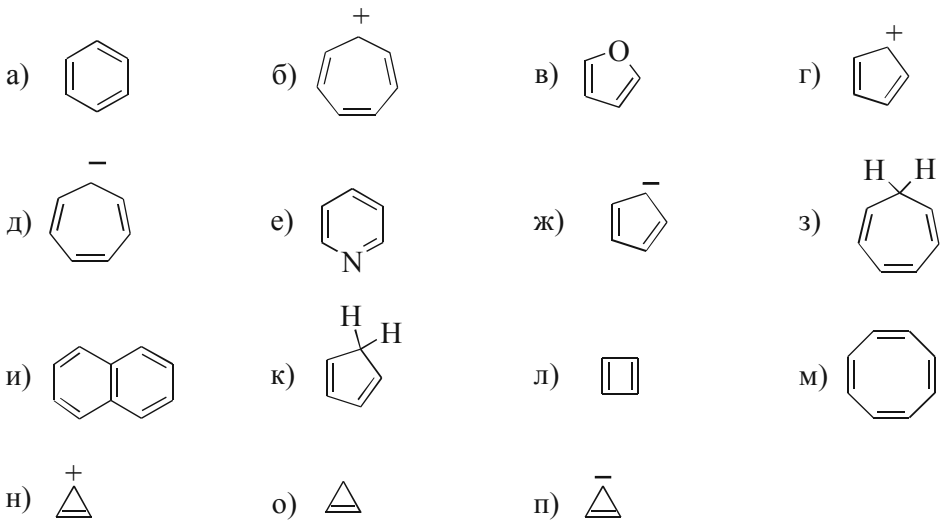
В определенных условиях может происходить ипсо-замещение – замещение группы, отличной от атома водорода. Ему могут подвергаться алкильные, сульфо- и нитрогруппы.

В алкилбензолах возможно протекание реакций по α-положению по отношению к ароматическому фрагменту (бензильное положение), например, реакции радикального замещения и окисления.

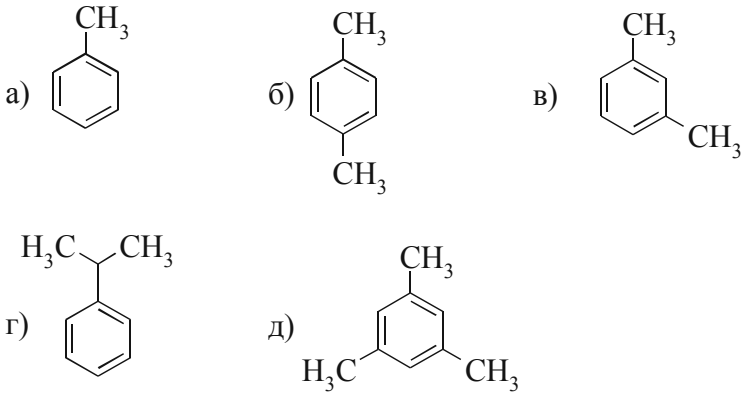
Строение. Номенклатура

7.1. Дайте определение ароматичности. Опишите делокализацию электронов в молекуле бензола. Сформулируйте правило Хюккеля. Чем ароматические соединения отличаются от неароматических и от анти-

ароматических? Какие из приведенных ниже структур относятся к ароматическим?



7.2. Приведите систематические и тривиальные названия указанных ниже ароматических углеводородов.



Химические свойства

7.3. Приведите общую схему механизма электрофильного замещения в бензоле. Какая стадия определяет скорость реакции? Дайте определения следующим понятиям:

а) переходное состояние, в) π-комплекс,

б) промежуточное соединение, г) σ-комплекс.

В чем отличие между переходными состояниями и промежуточными соединениями? Являются π- и σ-комплексы переходными состояниями или промежуточными соединениями? Приведите график изменения потенциальной энергии в ходе рассматриваемой реакции и поясните его.

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

7.5. Напишите формулы продуктов, образующихся при реакции бензола со следующими реагентами, рассмотрите механизмы протекающих реакций:

а) Br_2 / Fe,
б) Cl_2 / $AlCl_3$,
в) Cl_2 / hν,
г) H_2SO_4 (конц.) при нагревании,
д) HNO_3 / H_2SO_4 (конц.),
е) CH_3Br / $AlCl_3$,
ж) *изо*-пропилбромид / $AlCl_3$,
з) *н*-пропилбромид / $AlCl_3$ (1 °C),
и) CH_3COCl / $AlCl_3$,
к) I_2/HNO_3,
л) янтарный ангидрид / $AlCl_3$, затем вода,
м) изобутиловый спирт / H_2SO_4.

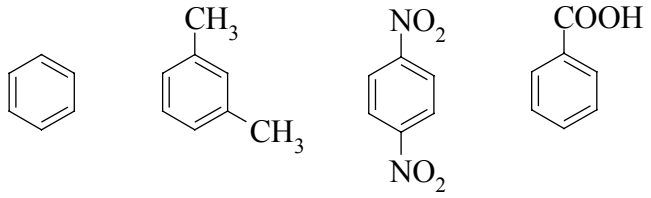
7.6. Укажите, какие из приведенных заместителей являются *орто*/*пара*-ориентантами, какие – *мета*-ориентантами в реакциях электрофильного замещения, ответ поясните.

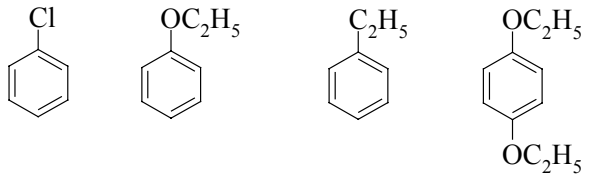
$–CF_3$; –Br; $–CH_2CH_3$; $–NO_2$; $–OCH_3$; –CHO; –COOH.

7.7. Напишите формулы основных органических продуктов, образующихся при нитровании перечисленных ниже соединений. Укажите, будет ли это соединение нитроваться быстрее или медленнее бензола, ответ поясните.

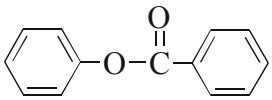
а) трифторметилбензол,
б) фенетол ($C_2H_5OC_6H_5$),
в) *трет*-бутилбензол,
г) бензальдегид,
д) ацетанилид,
е) этилбензоат.

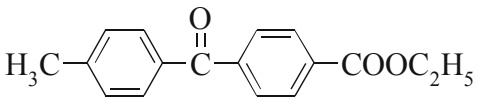
7.8.* Расположите следующие ароматические вещества в порядке уменьшения скорости электрофильного галогенирования в следующих рядах, ответ поясните. Укажите преимущественное направление атаки при электрофильном замещении этих веществ, дайте пояснения с привлечением понятий об электронных эффектах заместителей.

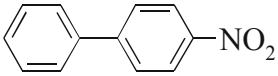
а) 

б) 

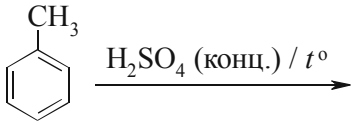
7.9.* Приведите строение основных продуктов реакции указанных соединений с бромом в присутствии $AlBr_3$. Поясните с привлечением понятий об электронных эффектах заместителей.

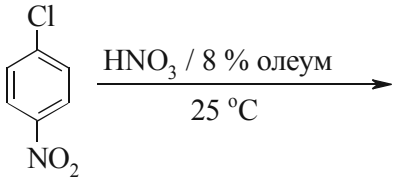
а) 

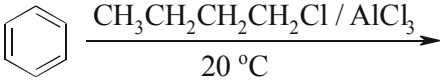
б) 

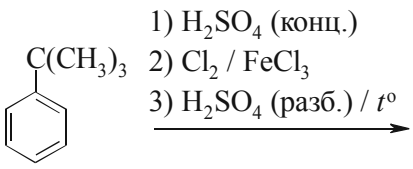
в) 

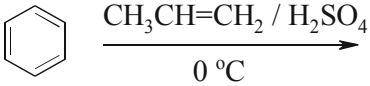
7.10. Изобразите структурные формулы продуктов, образующихся в результате следующих реакций, приведите механизмы:

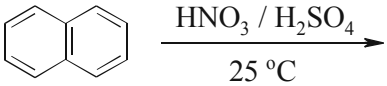
а) 

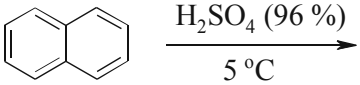
б) 

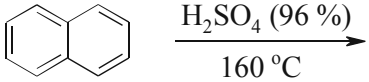
в) 

г) 

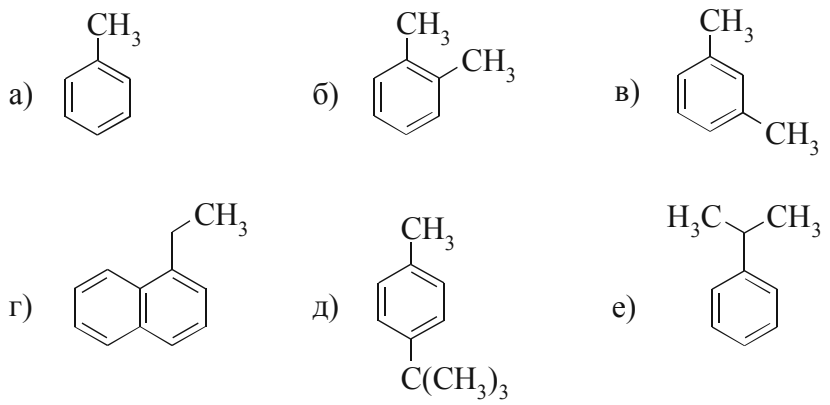
д) 

е) 

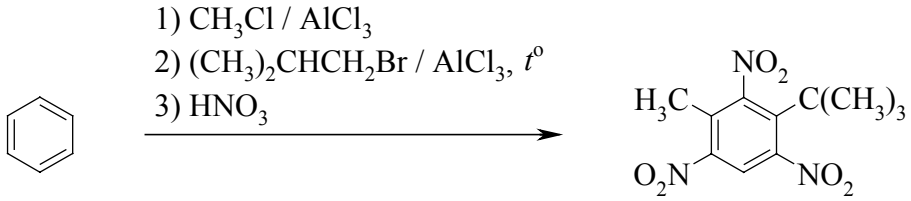
ж) 

з) 

7.11. Предскажите продукты реакций восстановительного озонолиза, радикального бромирования (укажите условия) и окисления перманганатом калия в кислой среде для нижеприведенных соединений.



7.12. Полинитросоединения некоторых углеводородов бензольного ряда, содержащие третичную бутильную группу, обладают запахом, напоминающим запах натурального мускуса. Одно из таких производных можно получить из бензола в три стадии. Напишите продукты, образующиеся на каждой стадии. Приведите механизмы реакций и объясните наблюдающееся направление атаки на каждой из стадий. Поясните, почему в конечном продукте содержится третичная бутильная группа?



7.13. Предложите схемы получения из бензола следующих соединений:

а) *пара*-нитрохлорбензол,
б) *мета*-нитрохлорбензол,
в) *орто*-нитроанизол без примеси *пара*-изомера,
г) бензальдегид,
д) 2-фенилэтанол.

Установление структуры

7.14.* Ароматический углеводород состава C_9H_{12} при озонолизе образует смесь глиоксаля, метилглиоксаля, этилглиоксаля и пентан-2,3-диона. Установите строение этого ароматического углеводорода. Укажите, какие полосы поглощения должны наблюдаться в его УФ- и ИК-спектрах.

7.15.* Соединение **A** с молекулярной формулой C_9H_{10} обесцвечивает бромную воду, при окислении избытком хромовой кислоты превращается в бензойную кислоту, а при окислении по Вагнеру ($KMnO_4$, +5 °C) образует 2-фенил-1,2-пропандиол. Определите структуру соединения **A**.

7.16.* В анисовом масле содержится вещество с молекулярной формулой $C_{10}H_{12}O$ (анетол). Это соединение дает положительную пробу с перманганатом калия и раствором брома, при энергичном окислении хромовой смесью образует анисовую кислоту (*n*-метоксибензойную), при его восстановительном озонолизе идентифицируется уксусный альдегид. Какова структура анетола?

7.17.* Спектры ^{1}H ЯМР (60 МГц) толуола, 1,4-диметилбензола и 1,3,5-триметилбензола содержат два синглета ($\delta \approx 2{,}0$ и 7,2 м.д.). Определите отношение интегральных интенсивностей этих сигналов для каждого из указанных веществ.

7.18. Установите структуру ароматического соединения состава $C_8H_7F_3$, если его ^{1}H ЯМР спектр содержит следующие сигналы: δ (м.д.): 2,36 (синглет, 3H); 7,21 (дублет, 2H); 7,50 (дублет, 2H).

8. ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДЫ

Строение и названия некоторых практически важных галогенуглеводородов приведены в табл. 5 приложения.

Вследствие различия электроотрицательностей атомов углерода и галогена связь C–галоген в молекулах галогенуглеводородов характеризуется выраженной полярностью. Электронная пара связи смещена к галогену (–*I*-эффект), что обусловливает наличие дипольных моментов молекул галогенуглеводородов (1,8–2,0 D). Атом углерода, связанный с атомом галогена, несет частичный положительный заряд, что делает его мишенью для атаки нуклеофильных реагентов. Поэтому характерным свойством галогенуглеводородов является их способность вступать в реакции нуклеофильного замещения (S_N): нуклеофильный реагент (Nu) замещает атом галогена (X) в субстрате (RX) и образует связь с атомом углерода, предоставляя пару электронов.

$$Nu: + R–X \longrightarrow R–Nu^{+} + X^{-}$$

$$Nu^{-} + R–X \longrightarrow R–Nu + X^{-}$$

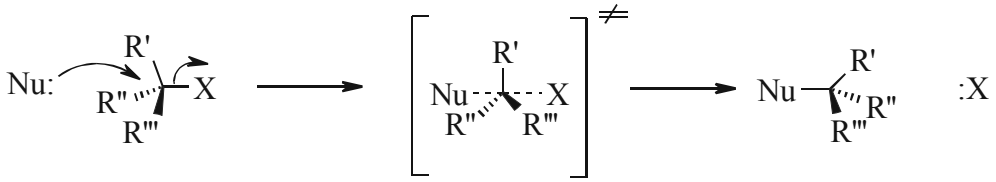
Галогенид-ионы – хорошие уходящие группы (нуклеофуги), при этом нуклеофугность (способность замещаться) меняется в ряду:

$$I > Br > Cl > F.$$

Нуклеофильное замещение возможно как у sp^3-гибридного атома углерода (в алкильных, циклоалкильных, аллильных, бензильных субстратах), так и у sp^2-гибридного (в винильных, ароматических и карбонильных субстратах), причем механизм нуклеофильного замещения зависит от природы субстрата, нуклеофила и условий проведения реакции.

Для реакций замещения у насыщенного (sp^3-гибридного) атома углерода различают два механизма:

1. Скорость реакции замещения зависит от концентрации субстрата и нуклеофила. Это значит, что на лимитирующей (скоростьопределяющей) стадии в образовании переходного состояния участвуют обе частицы (галогеналкан и нуклеофил). Механизм таких реакций называют бимолекулярным и обозначают S_N2 (от английского «substitution nucleophilic bimolecular» – замещение нуклеофильное бимолекулярное). Для описания механизма бимолекулярной реакции принята модель, где разрыв старой и образование новой связи происходят согласованно, через пентакоординированное переходное состояние (**ПС**). В нем имеется частичное связывание атакуемого атома углерода как с нуклеофилом, так и с уходящей группой, что обозначается пунктирной линией (на приводимой ниже схеме распределение зарядов в переходном состоянии не указывается, поскольку оно различно в зависимости от исходных зарядов нуклеофила и уходящей группы):

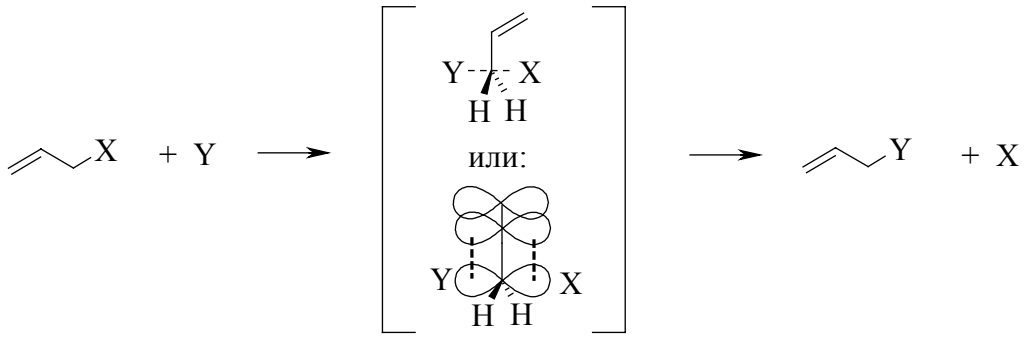


ПС

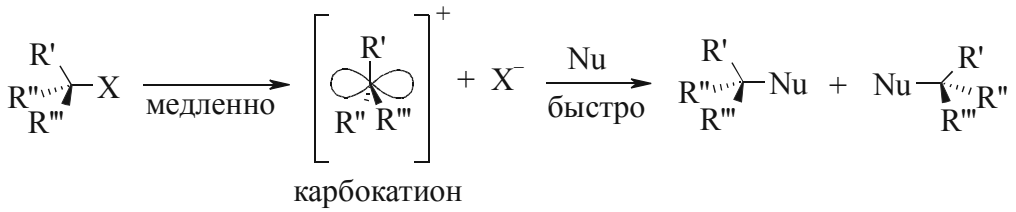
Нуклеофил атакует субстрат со стороны, противоположной уходящей группе (атака с тыла). Поэтому если атом, у которого происходит замещение, асимметричен, замещение по механизму S_N2 сопровождается обращением его конфигурации.

Вследствие пространственных затруднений для атаки нуклеофила скорость замещения по механизму S_N2 падает в ряду субстратов: первичные > вторичные > третичные.

Введение в молекулу субстрата дополнительной электроноакцепторной группы увеличивает дефицит электронной плотности на атакуемом атоме углерода и, следовательно, повышает активность субстрата в условиях S_N2-реакции. Например, легко реагируют по механизму S_N2 α-галогенокарбонильные соединения. Повышенную активность субстратов алильного и бензильного типа в S_N2-реакциях объясняют понижением энергии переходного состояния в результате перекрывания орбиталей π-связей ненасыщенного фрагмента с *p*-орбиталью пентакоординированного атома углерода:



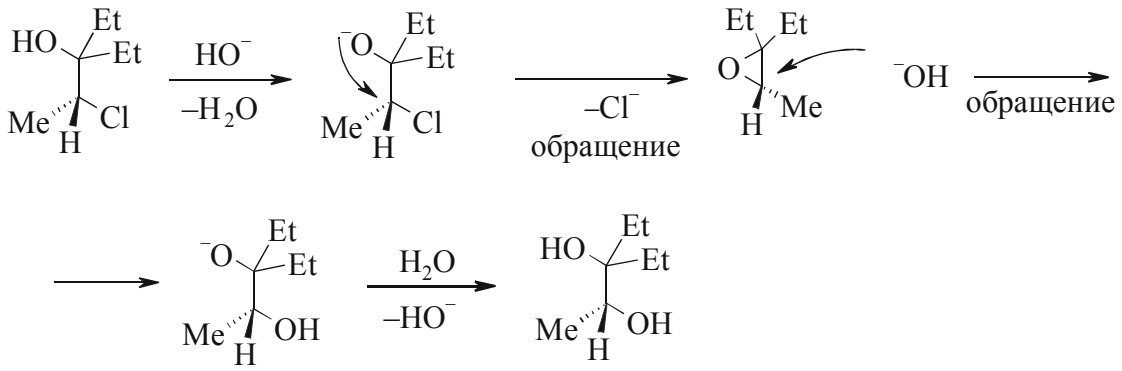
2. Скорость реакции замещения зависит только от концентрации субстрата. Такие реакции называются мономолекулярными и обозначают S_N1 (замещение нуклеофильное мономолекулярное). Для их описания принята модель, в которой реакция протекает ступенчато, и на лимитирующей первой стадии происходит гетеролитический разрыв (гетеролиз) связи C–X субстрата с образованием двух частиц – карбокатиона и аниона:



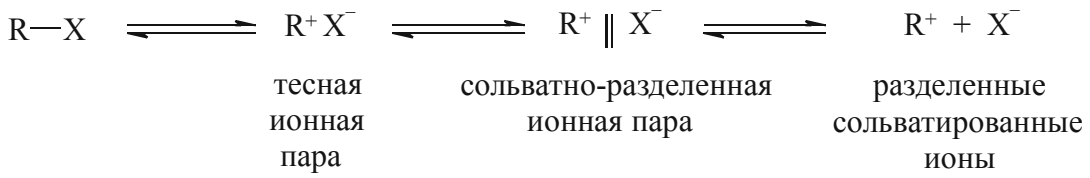
Образующийся на первой стадии реакции карбокатион является плоским, и атака нуклеофила равновероятна с обеих сторон, поэтому при проведении реакции нуклеофильного замещения с хиральными субстратами в условиях S_N1-механизма происходит их рацемизация. Кроме того, механизм S_N1 подтверждается образованием продуктов перегруппировок карбокатионного интермедиата.

Заместители в субстрате, способствующие делокализации положительного заряда, облегчают S_N1-реакцию. Реакционная способность субстратов в реакциях мономолекулярного нуклеофильного замещения обратна таковой для бимолекулярного (третичные > вторичные > первичные). Если первичные субстраты склонны реагировать, как правило, по механизму S_N2, то третичные – по S_N1. Субстраты аллильного и бензильного типа легко реагируют по S_N1-механизму вследствие образования в ходе реакции стабилизированных карбокатионов.

Заместитель у β-углеродного атома субстрата, имеющий неподеленную электронную пару (например, $–CO_2R$, –OR, –SR), способствуют диссоциации связи C–X, атакуя электрофильный атом углерода внутримолекулярно (с тыла). Атака нуклеофилом на промежуточно образующуюся частицу часто происходит со стороны ушедшей группы, что в целом приводит к сохранению конфигурации атакуемого атома углерода (двойное обращение). При этом наблюдается ускорение реакции нуклеофильного замещения, которое называют анхимерным содействием (участие соседних групп). Например:



Механизмы S_N1 и S_N2 типов в чистом виде встречаются нечасто. В некоторых случаях механизм реакции охарактеризовать труднее. Например, вторичные алкилгалогениды медленно реагируют и по S_N1-, и по S_N2-механизму. Кроме того, в рамках S_N1- и S_N2-механизмов нельзя объяснить, почему некоторые реакции сопровождаются частичным обращением конфигурации оптически активного субстрата, а в ряде случаев наблюдается частичное сохранение конфигурации. В таких случаях говорят о протекании реакции по смешанному (пограничному) механизму. Для описания таких случаев привлекается так называемый «ион-парный» механизм, согласно которому ионизация RX в S_N1-реакциях идет через стадии образования тесной и сольватно-разделенной ионных пар:



Взаимодействие нуклеофила с субстратом на стадии тесной ионной пары соответствует механизму S_N2, разделенных сольватированных ионов – механизму S_N1, а пограничные механизмы объясняются с позиции образования сольватно-разделенной ионной пары.

Для одного и того же субстрата скорость и механизм реакции можно в какой-то степени контролировать, изменяя экспериментальные условия ее осуществления. К факторам, играющим важную роль, относятся нуклеофильность и концентрация реагента, температура проведения реакции, природа используемого растворителя, электрофильные добавки.

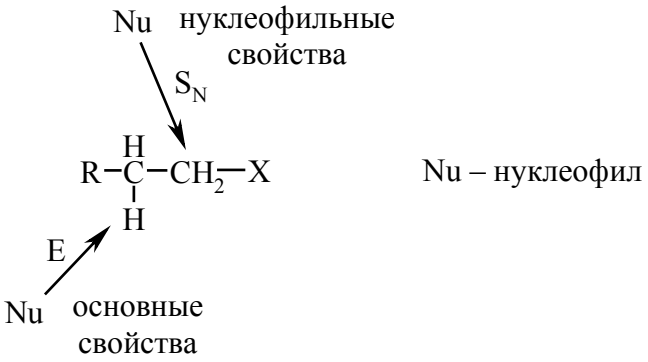
Чем выше нуклеофильность реагента, тем больше скорость S_N2-реакции.

Сильное влияние на ход реакции оказывает растворитель. Ионизация RX в S_N1-реакции имеет высокий энергетический барьер и возможна, когда растворитель способен сольватировать богатое энергией переходное состояние, тем самым понижая его энергию. Поскольку в переходном состоянии происходит разделение зарядов и оно является более полярным, чем исходная молекула RX, то полярный растворитель лучше сольватирует полярное переходное состояние. Кроме того, в протонном растворителе (например, в воде или спирте) имеет место сильная сольватация реагента, которая подавляет его нуклеофильность. Поэтому при прочих равных условиях в полярном протонном растворителе вероятность, что реакция пойдет по S_N1-механизму, выше.

Переходное состояние бимолекулярного процесса малополярно (в случае заряженного нуклеофила этот заряд в переходном состоянии «размазан»), поэтому полярные растворители его хуже сольватируют и, следовательно, не снижают энергию активации S_N2-реакций. В то же время протонные растворители хорошо сольватируют нуклеофилы, понижая их активность и тем самым не способствуя протеканию S_N2-реакций. В этих случаях подходит неполярный апротонный растворитель. Однако это не всегда так, поскольку многие нуклеофильные реагенты (которые часто являются неорганическими солями) в них плохо растворимы. Следует особо отметить использование полярных апротонных растворителей (например, ацетона, диметилформамида, диметилсульфоксида). Сольватируя ион металла, они способствуют растворению нуклеофильных реагентов, повышая их концентрацию и увеличивая тем скорость S_N2-реакций. В то же время, не сольватируя анион, они повышают его нуклеофильность по сравнению с таковой в протонном растворителе. Поэтому при прочих равных условиях в полярном апротонном растворителе высока вероятность того, что реакция пойдет по S_N2-механизму.

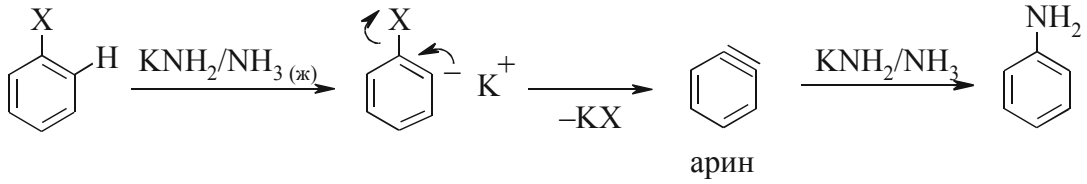
Нуклеофильные реагенты способны проявлять и основные свойства (т. е. обладают сродством к протону), поэтому способны отрывать протон от соседнего углеродного атома (β-элиминирование).

Таким образом, часто возможна конкуренция двух процессов:

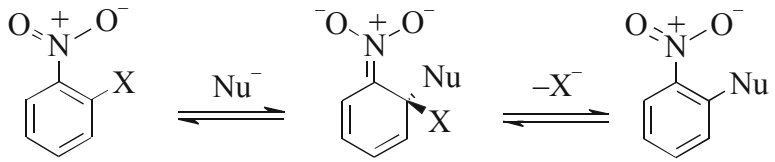


Вероятность протекания реакции элиминирования тем выше, чем выше основность реагента. Третичные субстраты легче вступают в реакции элиминирования по сравнению с первичными и вторичными. В практическом плане для синтеза ненасыщенных соединений используют спиртовые растворы сильных оснований (гидроксидов или алкоголятов щелочных металлов), еще лучше использовать апротонные растворители. Кроме того, в качестве оснований для элиминирования часто используют третичные амины. В вышеназванных условиях реакции элиминирования протекают по бимолекулярному механизму (E2), мономолекулярные же реакции (E1) практического значения не имеют, но их вероятность следует учитывать как нежелательный (побочный) процесс, сопровождающий реакции S_N1 с участием третичных субстратов.

Замещение атома галогена при sp^2-гибридном атоме углерода (в арил- и винилгалогенидах) протекает трудно вследствие упрочнения связи углерод – галоген (сопряжение). Часто требуется использовать сильное основание или высокие температуры, при этом реакция протекает не как прямое замещение, а по более сложному механизму отщепления – присоединения (для арилгалогенидов он называется «ариновым»), причем стадия отщепления протекает ступенчато с предварительным депротонированием субстрата:



Если молекула арил- или винилгалогенида содержит один или несколько электроноакцепторных заместителей (для ароматических субстратов они должны находиться в *орто*- и/или *пара*-положении к уходящей группе X), то такие субстраты реагируют легче незамещенных галогенопроизводных, поэтому называются активированными субстратами. Для них характерен другой ступенчатый механизм: присоединение – отщепление. При протекании реакции по этому механизму нуклеофил сначала присоединяется к субстрату, при этом образуется карбанион, стабилизированный электроноакцепторной группой (эта стадия обычно является скоростьопределяющей). Отщепление группы X^- приводит к продукту замещения. В ряду арилгалогенидов этот механизм обозначают как S_NAr – замещение нуклеофильное в ароматическом ряду:



Как и S_N2-процесс, он ускоряется при использовании полярных апротонных растворителей. Поскольку скорость первой (медленной) стадии зависит от электрофильности атакуемого атома, то активность арилгалогенидов зависит от электроотрицательности атома галогена, и порядок их активности при механизме S_NAr (F >> Cl > Br > I) противоположен таковому в случае алкильных субстратов.

Важным свойством галогенуглеводородов является их взаимодействие с металлами. Реакция с металлическим натрием протекает бурно с выделением большого количества тепла, и образуется алкан с удвоенной углеродной цепью (реакция Вюрца).

При взаимодействии галогеналканов с металлическим литием в среде инертного растворителя происходит образование алкиллитиевых реагентов. Широко используемые в органическом синтезе алкилмагнийгалогениды (реактивы Гриньяра) образуются в реакции галогеналканов с магнием. Интересно, что электрофильный в исходном галогеналкане атом углерода становится нуклеофильным в металлоорганическом производном:

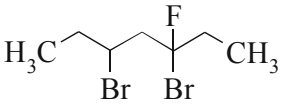
$$\overset{\delta+}{R}-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow \overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{M}$$

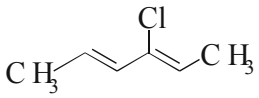
M = Li, MgX

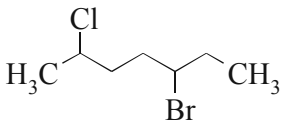
Реактивы Гриньяра – важные представители С-нуклеофильных реагентов, способных вступать в реакции с самыми разными электрофилами.

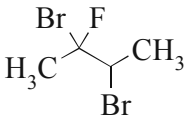
Строение. Номенклатура

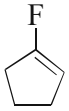
8.1. Назовите по систематической номенклатуре следующие соединения:

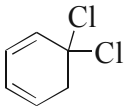
а) 

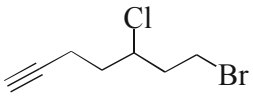
б) 

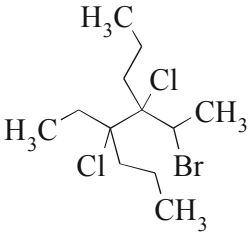
в) 

г) 

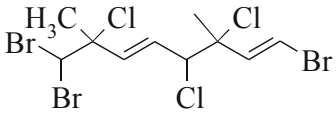
д) 

е) 

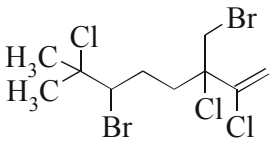
ж) 

з) 

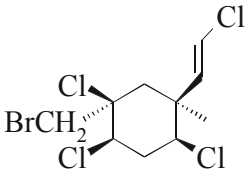
8.2. Назовите по систематической номенклатуре следующие природные галогенсодержащие соединения терпенового ряда, выделенные из морских организмов:

а) 

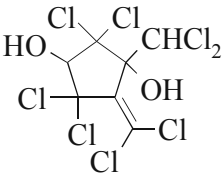
выделен из пищеварительных
желез морского зайца

б) 

галомон
(выделен из красных водорослей)

в) 

виолацен
(выделен из водорослей)

д) 

KS-504d
(выделен из грибов)

8.3. Напишите структурные формулы и назовите по заместительной номенклатуре:

а) аллилхлорид,
б) изобутилбромид,
в) третбутилбромид,
г) неопентилхлорид,

д) бензилхлорид,
е) изоамилхлорид,
ж) хлороформ,
з) метиленхлорид,
и) винилхлорид.

Химические свойства

8.4. Напишите уравнения реакций иодметана с указанными реагентами. Какие из этих превращений являются реакциями нуклеофильного замещения? Приведите механизм реакции нуклеофильного замещения S_N2.

а) Na,
б) бромбензол, Na,
в) Mg в эфире,
г) NaOH/вода,
д) этилат натрия C_2H_5ONa/спирт,
е) цианид натрия,
ж) метилацетиленид натрия,
з) ацетат натрия, нагревание.

8.5. Укажите наиболее устойчивые конформации субстратов и продуктов приведенных ниже реакций; ответ поясните с привлечением представлений о механизмах протекающих в каждом случае реакций:

а) *транс*-1-бром-4-*трет*-бутилциклогексана с иодид-ионом,
б) *транс*-1-бром-1-метил-4-*трет*-бутилциклогексана с водным метанолом.

8.6. Оптически активный (+)–2-хлорбутан при обработке водно-спиртовым гидроксидом натрия превращается в (R)-2-бутанол. Определите конфигурацию исходного вещества, ответ мотивируйте. Изобразите пространственное строение исходного и конечного продуктов.

8.7. Расположите изомеры состава C_4H_9Br в порядке увеличения их реакционной способности: 1) в S_N2-реакциях, 2) в S_N1-реакциях. Для 2-бромбутана напишите уравнения реакции с:

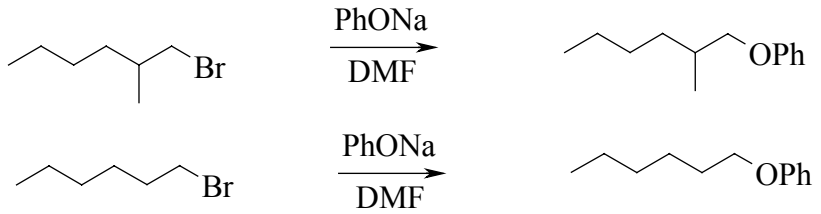
а) фенилтиолятом натрия,
б) трет-бутилатом натрия в диметилформамиде.

Рассмотрите механизмы их протекания.

8.8. В каком растворителе будет идти быстрее следующая реакция: ДМФА или этаноле?

$$CH_3CH_2CH_2Br + NaCN \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CN + NaBr$$

8.9. Оцените, какая из реакций в каждой из указанных пар является более быстрой. Мотивируйте свою точку зрения.



8.10.* Предскажите строение основных продуктов следующих реакций:

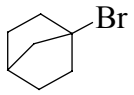
а) $CH_3CH_2CH_2Br + CH_3ONa \xrightarrow[50\ ^oC]{CH_3OH}$

б) $CH_3CH_2CH_2Br + (CH_3)_3COK \xrightarrow[50\ ^oC]{(CH_3)_3COH}$

в) $(CH_3CH_2)_3CBr + NaOH \xrightarrow[50\ ^oC]{CH_3OH}$

г) $(CH_3CH_2)_3CBr \xrightarrow[25\ ^oC]{CH_3OH}$

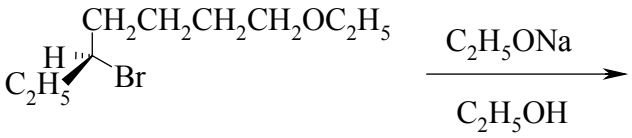
8.11. Третичный бромид **1** проявляет чрезвычайно низкую активность в реакциях нуклеофильного замещения (S_N1 и S_N2) по сравнению с *трет*-бутилбромидом и *н*-бутилбромидом. Предложите объяснение этому факту.



1

8.12. Сравните скорости гидролиза 1-хлорпентана и бис-(2-хлорэтил)-сульфида, ответ поясните.

8.13.* Предскажите структуру продукта реакции замещения.



8.14. Напишите формулы продуктов реакций 2,4-динитро-1-фторбензола со следующими реагентами:

а) NH_3 б) $C_6H_5NH_2$ в) CH_3CH_2SNa

8.15. Какой атом галогена будет подвергаться монозамещению при обработке 1,3-дихлорпропена, *м*-хлорбензилхлорида и 1,5-динитро-2,3-

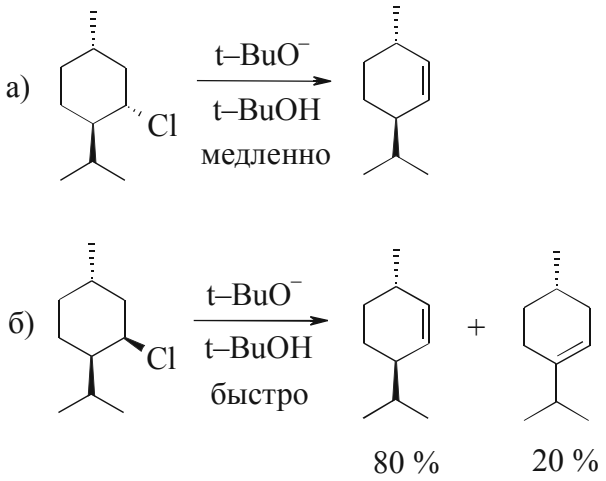
дихлорбензола эквимолярным количеством этилата натрия? Напишите уравнения соответствующих реакций.

8.16. Какие углеводороды образуются при нагревании со спиртовым раствором щелочи следующих соединений:

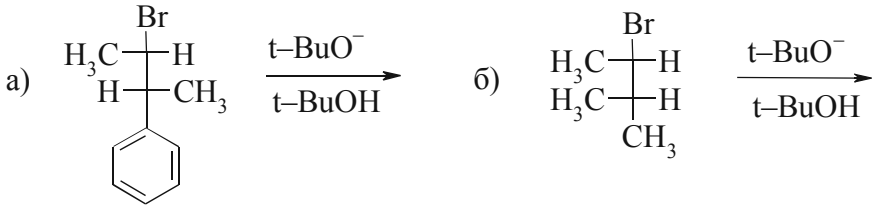
а) 2-бром-2-метилпентан,
б) 1-иодпентан,
в) 1,4-дибромпентан.

Приведите механизм этих реакций.

8.17. С привлечением представлений о механизме и стереохимии реакций элиминирования объясните образование указанных продуктов в реакциях:



8.18. Предскажите строение продуктов E2 элиминирования для каждого соединения:



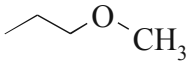
8.19. Предскажите результаты реакций этилмагнийбромида со следующими реагентами:

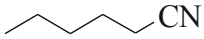
а) оксид углерода (II),
б) диэтилкетон,
в) оксиран (этиленоксид),
г) 2-метилоксиран (пропиленоксид),
д) нитрил изомасляной кислоты,
е) этилацетат.

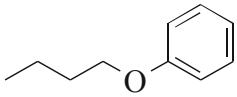
8.20. Предложите схемы получения из 1-бромбутана следующих соединений:

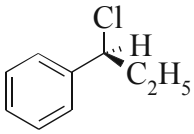
а) 1-бутен,
б) бутиловый спирт,
в) дибутиловый эфир,
г) бутиламин,
д) бутилацетат,
е) бутилмагнийбромид.

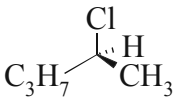
8.21. Предложите вещества и условия, которые можно использовать в реакциях нуклеофильного замещения для синтеза следующих соединений:

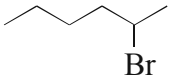
а) 

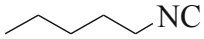
б) 

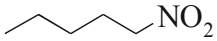
в) 

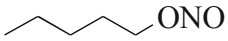
г) 

д) 

е) 

ж) 

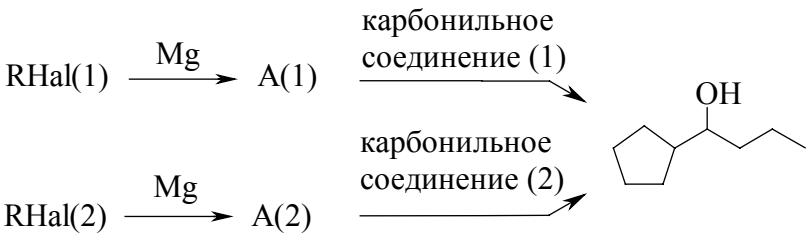
з) 

и) 

8.22. Предложите методы синтеза децена-1 децена-2 из 2-бромдекана.

8.23. Предложите схему синтеза изовалериановой кислоты из изобутилбромида.

8.24. Дополните схему превращений:



8.25.* Укажите побочный продукт при получении фенола из хлорбензола под действием щелочи.

Установление структуры

8.26. При монохлорировании пропана образуется смесь двух изомерных хлоридов (**А**) и (**Б**), ПМР-спектры которых содержат следующие сигналы:

изомер (**А**): δ_1 1 м.д. (3 H, триплет), δ_2 1,5–2,2 м.д. (2 H, мультиплет), δ_3 3,5 м.д. (2 H, триплет);

изомер (**Б**): δ_1 1,5 м.д. (6 H, дублет), δ_2 4,2 м.д. (1 H, септет).

Определите, какому из изомеров принадлежит каждый спектр и выполните отнесение сигналов.

8.27. Предложите структурную формулу для галогенуглеводорода $C_7H_{15}Br$, который с магнием в эфире образует реагент Гриньяра, превращающийся при обработке водой в *н*-гептан, а при действии натрия дает 5,6-диэтилдекан.

8.28.* Какое строение имеет соединение $C_3H_5Cl_3$, в спектре ПМР которого присутствуют два синглета: δ_1 = 2,2 м.д. и δ_2 = 4,0 м.д.?

8.29.* Предложите структурную формулу соединения $C_5H_{11}Cl$, образующего при щелочном гидролизе продукт $C_5H_{12}O$. Последний при дегидратации над оксидом алюминия и последующем озонолизе превращается в смесь формальдегида и метилэтилкетона.

9. СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

В молекулах спиртов содержатся две полярные связи: $C^{\delta+}–O^{\delta-}$ и $O^{\delta-}–H^{\delta+}$, причем полярность связи O–H значительно выше, чем связи C–O. Вследствие этого спирты проявляют слабые кислотные свойства. По кислотным свойствам метанол сравним с водой, его гомологи являются более слабыми кислотами. Они не диссоциируют и, следовательно, не изменяют окраску индикатора.

Кислотность можно обнаружить по реакции со щелочными металлами:

$$2\,ROH + 2\,Na \longrightarrow \underset{\text{алкоголят натрия}}{2\,RONa} + H_2$$

Аналогично реагируют со спиртами и другие активные металлы, как Ca, Al, Mg. Такие сильные основания, как реактивы Гриньяра, амиды щелочных металлов способны отщеплять протон из молекул спиртов:

$$R–O–H + B^- \longrightarrow R–O^- + BH$$

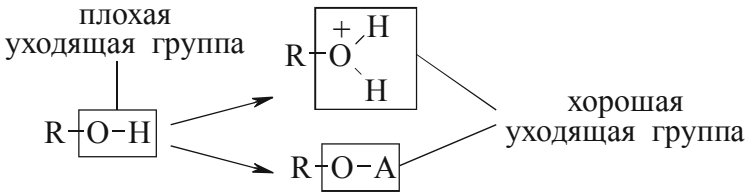
B^- – основание

Алкоголяты металлов – более сильные основания, чем гидроксиды, поэтому в воде протекает реакция гидролиза:

$$RONa + H_2O \rightleftharpoons ROH + NaOH$$

Эту реакцию применяют в лаборатории для осушки спирта. Спирт, содержащий небольшую примесь воды, кипятят с магнием. Образующийся алкоголят магния гидролизуется водой, и таким образом вода практически необратимо удаляется в виде гидроксида магния.

В реакциях нуклеофильного замещения спирты как субстраты ведут себя отлично от галогенуглеводородов. Так, гидроксигруппа не может вытесняться в виде гидроксид-иона. Для нуклеофильного замещения ОН-группы ее следует превратить в хорошую уходящую группу (активировать):

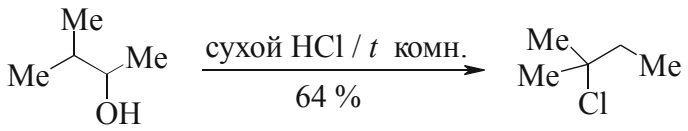


A = $–SO_2R'$ (сульфонат, R' = CH_3, 4–$CH_3C_6H_4$, CF_3 и др.), PX_2 (фосфит, X = Hal или OR), –SOCl (хлорсульфит), $–SO_3H$ (кислый сульфат)

Простейший способ активации заключается в протонировании: так, под действием галогеноводорода гидроксигруппа замещается на галоген (в кислых средах):

$$R{-}OH \xrightarrow{HHal} R{-}\overset{+}{O}H_2\ Hal^- \xrightarrow[(S_N1 \text{ или } S_N2)]{-H_2O} R{-}Hal$$

Применение галогеноводородов имеет ряд ограничений. Во-первых, в ходе реакции возможно образование значительных количеств продуктов дегидратации спиртов – алкенов и простых эфиров, а также продуктов перегруппировок исходного спирта, вероятно, вследствие участия карбокатиона. Например:



Замещение ОН-группы в β, γ-ненасыщенных спиртах часто сопровождается аллильными перегруппировками. Во-вторых, реакция спиртов с галогеноводородами не применима для превращения хиральных спир-

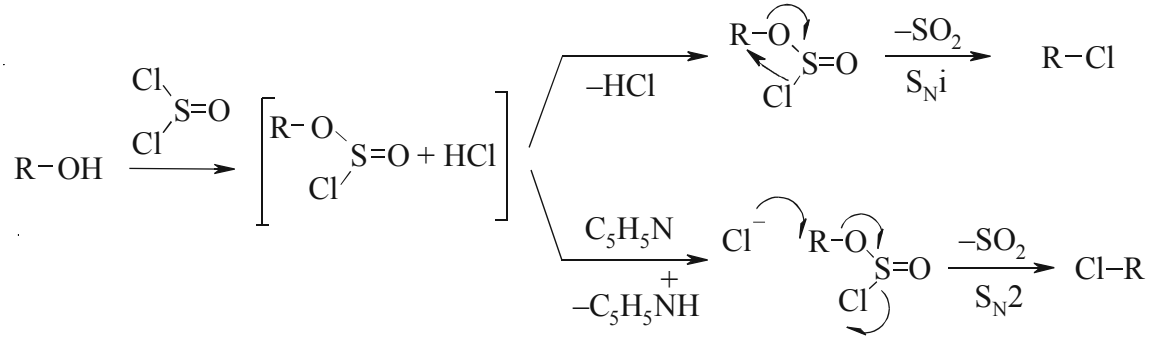
тов в хиральные алкилгалогениды, поскольку в условиях реакции высока вероятность образования карбокатиона или обмена галогенов, что приводит к частичной или полной рацемизации хирального субстрата.

Второй способ активации заключается в превращении ОН-группы в хорошую уходящую группу путем ее замены на остаток сильной кислоты. Этот подход лежит в основе получения алкилгалогенидов из спиртов через сульфонаты. Например:

$$ROH \xrightarrow{TsCl/пиридин} ROTs \xrightarrow{LiCl} RCl$$

Для замещения гидроксигруппы на атом галогена также широко используются и реагенты на основе фосфора: PCl_5, PCl_3, PBr_3, PI_3 и др. Использование сульфонатов и галогенидов фосфора позволяет проводить замещение по механизму S_N2 и получать продукты с обращением конфигурации.

При использованиии тионилхлорида $SOCl_2$ промежуточно образующийся хлорсульфит может разлагаться либо внутримолекулярно (механизм S_Ni – внутримолекулярное нуклеофильное замещение, с сохранением конфигурации), либо по механизму S_N2 (с обращением конфигурации):



Благоприятные для S_N2-реакции условия достигаются при проведении реакции в апротонных растворителях (диоксан, диметилформамид или гексаметилфосфортриамид – см. раздел Галогенуглеводороды), или использованием стехиометрических количеств пиридина, который превращает выделяющийся на первой стадии реакции хлороводород в пиридинийхлорид. Поскольку хлорид-анион является более сильным нуклеофилом, чем хлороводород, то замещение в хлорсульфите происходит по механизму S_N2. При проведении реакции без растворителя или в инертном растворителе (например, в бензоле) реакция протекает по механизму S_Ni.

При использовании тионилхлорида в случае разветвленных спиртов уменьшается образование продуктов элиминирования и возможность перегруппировок.

При взаимодействии спиртов с концентрированной серной кислотой строение образующихся продуктов зависит от соотношения реагирующих веществ и температуры проведения реакции. Так, при смешении примерно равных количеств спирта и серной кислоты при охлаждении образуется кислый эфир, который легко подвергается обратной реакции гидролиза:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \underset{0\,^oC}{\rightleftharpoons} \underset{\text{этилсульфат}}{C_2H_5OSO_3H} + H_2O$$

Образование алкенов (дегидратация спиртов) протекает при нагревании спирта с концентрированной серной кислотой до температуры выше 140 °С. Легче дегидратируются третичные спирты. Для дегидратации первичных спиртов требуется более высокая температура (170–180 °С):

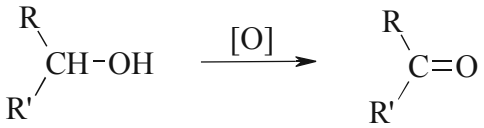
$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4\,/\,t > 140\,^oC} R{-}\underset{H}{C}{=}CH_2$$

Серная кислота в этой реакции играет роль кислотного катализатора. Спирты можно дегидратировать и нагреванием с другими сильными кислотами или оксидом алюминия.

Образование простых эфиров (межмолекулярная дегидратация) происходит при менее сильном нагревании спирта с небольшим количеством серной кислоты:

$$2\,R{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4\,/\,t = 110–140\,^oC} \underset{\text{простой эфир}}{R{-}O{-}R}$$

Первичные и вторичные спирты способны окисляться до карбонильных соединений.



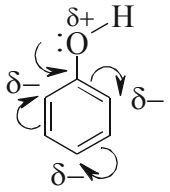
[O] = CrO_3, CuO, $Na_2Cr_2O_7$ / H^+
R и R' – алкильные группы (кетон);
R или R' = H (альдегид)

В промышленности в качестве окислителя часто служит кислород воздуха над медным или серебряным катализатором.

Спирты (например, терпеновые), а также фенольные соединения широко представлены в растительном мире. Тривиальные названия не-

которых наиболее важных спиртов и фенолов представлены в табл. 5 приложения.

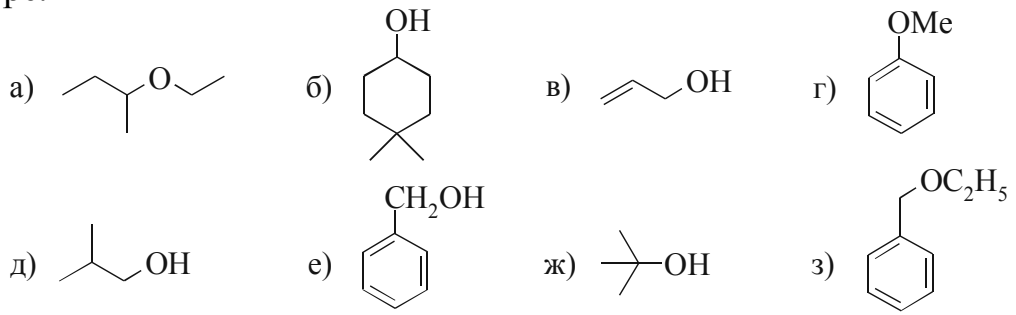
В молекуле фенола имеется *сопряжение* между неподеленной электронной парой ОН-группы и бензольного кольца, в результате чего образуется единая π-система:



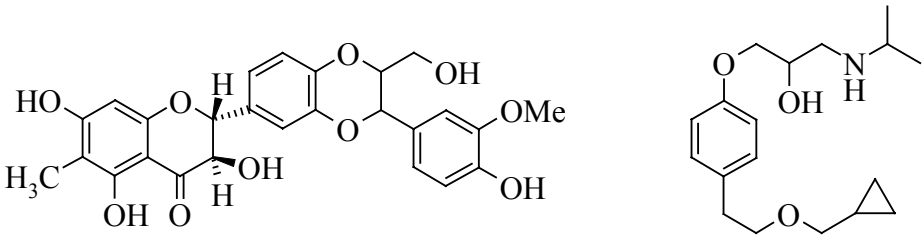
Результатом сопряжения является: а) обеднение электронной плотностью атома кислорода и обогащение электронной плотностью *орто*- и *пара*-положений бензольного кольца. Поэтому фенолы – более слабые О-нуклеофилы по сравнению со спиртами. В то же время они вступают в реакции электрофильного замещения легче, чем бензол; б) увеличение полярности связи О–Н. Поэтому фенолы проявляют более сильные кислотные свойства, чем спирты; в) увеличение прочности связи С–О. Поэтому фенолы не способны вступать в реакции нуклеофильного замещения ОН-группы.

Номенклатура. Изомерия

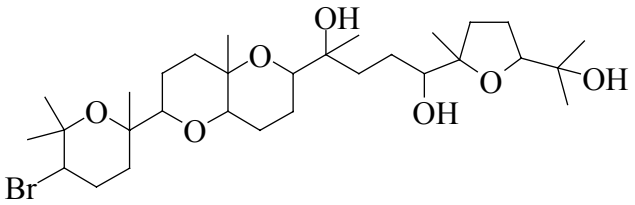
9.1. Назовите по заместительной и радикально-функциональной номенклатуре.



9.2. Укажите спиртовые, фенольные гидроксильные группы, простые эфирные связи.



9.3. Укажите первичную, вторичную, третичную спиртовые группы. Отметьте простые эфирные связи. Укажите стереоцентры.



Химические свойства

9.4. Напишите формулы продуктов реакций этанола со следующими реагентами:

а) метилмагнийбромид,
б) иодоводород,
в) H_2SO_4 (конц.)/110 °C,
г) H_2SO_4 (конц.)/180 °C.

9.5. Расположите в порядке увеличения кислотных свойств следующие соединения: метанол, этанол, 2-пропанол, фенол, вода, 2,4,6-тринитрофенол. Ответ поясните.

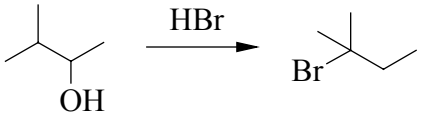
9.6. Какие соединения образуются при нагревании (150–180 °C) с концентрированной серной кислотой следующих спиртов:

а) бутанол-1,
б) 2-метилпентанол-2,
в) 2,3-диметилгексанол-2.

На примере соединения б) приведите механизм сернокислотной дегидратации. Сформулируйте правило Зайцева.

9.7.* Предскажите строение продуктов нижеприведенных реакций, поясните роль пиридина в реакции а):

9.8. Предложите механизм реакции:



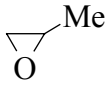
9.9.* Предскажите продукты реакции между бутан-1,2,3-триолом и иодной кислотой.

9.10. Предложите способ разделения смеси 4-метилфенола, бензойной кислоты и толуола.

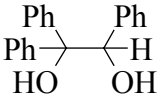
9.11. Широко используемый антиоксидант BHA является смесью двух изомеров. Его получают из *п*-метоксифенола и 2-метилпропена в соотношении 1 : 2. Напишите уравнения соответствующих реакций и объясните полученные результаты.

9.12. Напишите механизм образования тетрагидрофурана при реакции 4-хлорбутанола-1 с водным раствором NaOH.

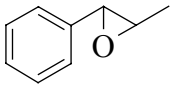
9.13.* Напишите формулы продуктов следующих реакций; для случая а) укажите, будет ли продукт оптически активным, если в реакции используется оптически активный метилоксиран:

а) C_6H_5MgBr + 

$\xrightarrow{\text{эфир}}$ $\xrightarrow{H_2O}$

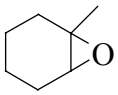
б) 

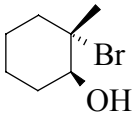
$\xrightarrow{H_2SO_4}$

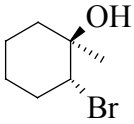
в) 

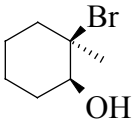
$\xrightarrow{H^+/H_2O}$

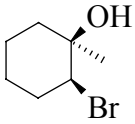
9.14.* Выберите наиболее подходящий субстрат для процесса, ответ мотивируйте:

? $\xrightarrow{NaOH}$ 

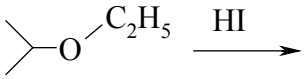
а) 

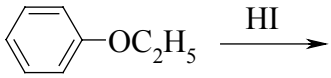
б) 

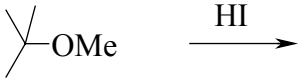
в) 

г) 

9.15. Почему скорость расщепления простых эфиров под действием HI намного выше, чем под действием HCl? Предскажите результат расщепления приведенных ниже простых эфиров. Какая из реакций будет протекать легче остальных?

а) 

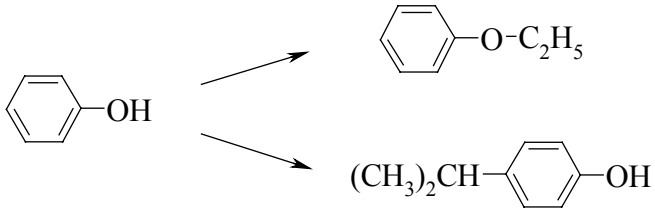
б) 

в) 

9.16. Предложите реагенты и условия для получения из соответствующих спиртов:

а) 1-бромбутана,
б) 2-метил-2-бромпропана.

9.17. Предложите способы осуществления превращений:



9.18. Предложите два способа синтеза метилизопропилового эфира, ответ обоснуйте.

Установление структуры

9.19. На примере бутанола-1 приведите схемы качественных реакций на спиртовую группу, укажите наблюдаемые эффекты.

а) образование сложных эфиров борной кислоты,
б) ксантогеновую реакцию,
в) реакцию с церийаммонийнитратом.

9.20. Какие из спиртов дают положительную иодоформную реакцию? Приведите уравнения протекающих реакций.

а) 1-бутанол,
б) 2-бутанол,
в) метанол,
г) этанол,
д) 2-пропанол,
е) циклогексанол,
ж) 1-фенилэтанол.

9.21. Как химическим способом можно различить следующие пары соединений? Приведите соответствующие схемы реакций.

а) бутанол-1 и 2,2-диметилпропанол-1,
б) этанол и метанол,
в) фенол и анизол,
г) *п*-крезол и бензиловый спирт,
д) глицерин и этиленгликоль,
е) бутанол-1 и этиленгликоль.

9.22. С какими из перечисленных реагентов могут взаимодействовать 1) фенол; 2) бензиловый спирт. Напишите схемы реакций, укажите внешний эффект.

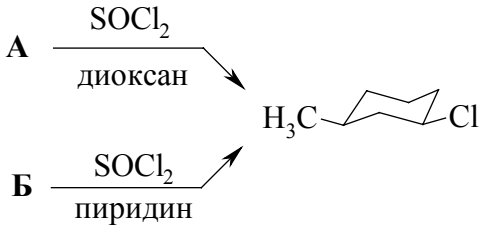
а) хлорид железа (III),
б) церийаммонийнитрат,
в) 8-оксихинолилортованадат,
г) бром,
д) нитрит натрия в серной кислоте,
е) хромовая смесь.

9.23. Определите структуру соединения $C_5H_{12}O$, которое реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, а при осторожном окислении образует рацемический альдегид. Приведите характеристичные ИК-частоты для функциональных групп соединения $C_5H_{12}O$ и альдегида.

9.24. Монофункциональное соединение дает положительную реакцию с реагентом Лукаса, выделяет метан из метилмагнийиодида, при дегидратации превращается в алкен, окисление которого перманганатом калия после подкисления дает смесь, состоящую из уксусной кислоты и гексанона-2. Предложите структурную формулу для этого соединения, напишите схемы всех описанных реакций. Приведите характеристичные ИК-частоты для функциональной группы исследуемого вещества.

9.25.* Соединение C_5H_8O при взаимодействии с CH_3MgBr выделяет два моля метана, а при гидрировании превращается в 2-метилбутанол-2. Определите строение неизвестного соединения.

9.26. Соединения **А** и **Б** – изомерные спирты. Укажите их пространственное строение на основании приведенных фактов.



10. АМИНЫ

Амины играют важную роль в химии живых организмов. Образующиеся в ходе метаболических превращений соединения с аминогруппой носят название биогенные амины (некоторые из них представлены в табл. 5 приложения).

Связи N–H и C–N в молекуле амина достаточно прочны, а их полярность невелика. Поэтому амины не проявляют заметных кислотных свойств, и для них нехарактерны реакции замещения аминогруппы. На атоме азота имеется неподеленная электронная пара, и амины, аналогично аммиаку, способны отдавать ее на образование новой связи (проявляют основные и нуклеофильные свойства).

Основность аминов выражается в способности отдавать неподеленную пару электронов на образование связи с протоном. Так, при взаимодействии с кислотами образуются аммонийные соли, которые снова можно перевести в свободный амин действием основания:

$$R_3\ddot{N} + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow \underset{\text{X соль}}{\overset{+}{R_3NH}\ X^-} \xrightarrow[-H_2O]{NaOH} R_3N + NaX$$

триалкиламмония

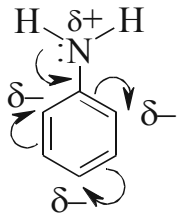
X^- – анион кислоты

Некоторые амины (например, триэтиламин, пиридин) широко применяются как органические основания: их добавляют в реакционные смеси для связывания выделяющейся в ходе реакции кислоты.

Водные растворы растворимых аминов имеют щелочную реакцию за счет образования гидроксид-ионов:

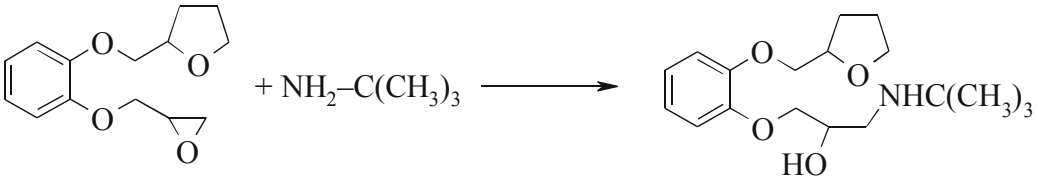
$$R_3N + H_2O \rightleftharpoons \overset{+}{R_3NH} + \overset{-}{O}H$$

Основность алкиламинов выше, чем аммиака. Анилин, наоборот, является более слабым основанием: он не взаимодействует с водой, а только с сильными кислотами. Причина – *сопряжение* между неподеленной электронной парой NH_2-группы и π-электронами бензольного кольца, в результате происходит обеднение электронной плотности у атома азота и обогащение электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца.



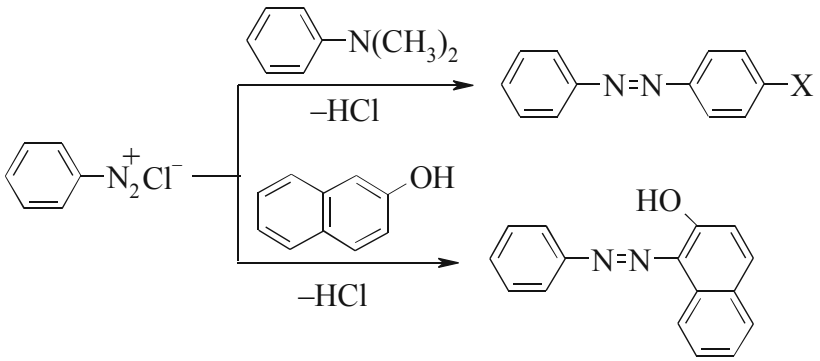
Вследствие влияния аминогруппы анилин вступает в реакции электрофильного замещения гораздо легче, чем бензол. Пример: бромирование бромной водой с образованием 2,4,6-триброманилина.

Нуклеофильные свойства аминов выражаются в их реакциях с такими электрофильными реагентами, как галогенуглеводороды, карбонильные соединения, карбоновые кислоты и их производные (см. соответствующие разделы). Важное значение имеют реакции аммиака и аминов с окисями алкенов (оксиранами), в результате которых образуются 2-аминоспирты – соединения, обладающие биологической активностью. Например, антигипертензивное средство буфетолол синтезируют, используя на последней стадии реакцию раскрытия оксиранового кольца трет-бутиламином:



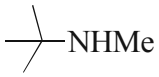
Первичные и вторичные амины способны реагировать с азотистой кислотой. Вторичные амины образуют N-нитрозоамины, а первичные – соли диазония. Соли арилдиазония устойчивее соответствующих производных алифатических аминов и поэтому находят широкое применение как в синтезе азокрасителей (реакции азосочетания), так и в синтезе различных производных ароматического ряда (реакции замещения диазогруппы на галоген, нитро-, циано- и другие группировки).

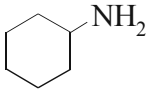
Реакцию диазотирования используют в качественном функциональном анализе для обнаружения первичных ариламинов. Так, при смешивании раствора соли фенилдиазония с такими активными в реакциях электрофильного замещения аренами, как N, N-диметиланилин или β-нафтол, образуются окрашенные продукты азосочетания:

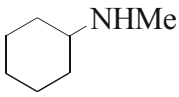


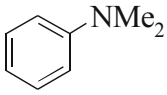
Строение. Номенклатура

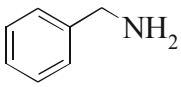
10.1. Из приведенных ниже соединений выберите первичные, вторичные и третичные амины. Назовите их по систематической (заместительной и радикально-функциональной) номенклатуре.

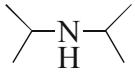
а) 

б) 

в) 

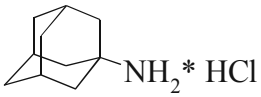
г) 

д) 

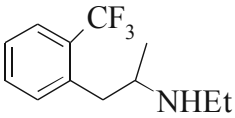
е) 

10.2. В приведенных соединениях отметьте:

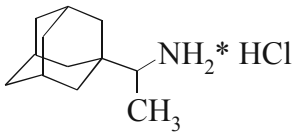
1) аминогруппу,
2) аммонийную группу:

а) 

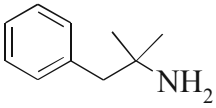
мидантан

б) 

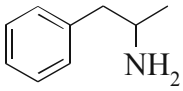
фенфурамин

в) 

ремантадин

г) 

фентермин

д) 

амфетамин

Химические свойства

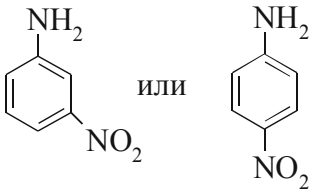
10.3. Сравните основность в газовой фазе приведенных соединений. Ответ поясните.

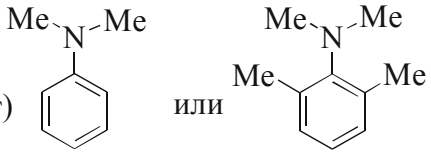
а) аммиак, метиламин, диметиламин, триметиламин, этиламин, триэтиламин, бутиламин, трибутиламин;
б) этиламин, 2-фторэтиламин, 2,2-дифторэтиламин, 2,2,2-трифторэтиламин.

10.4. Сравните основность в апротонном растворителе следующих аминов: бутиламин, дибутиламин, трибутиламин.

10.5. В каждой паре соединений выберите наиболее основное в водном растворе:

а) CH_3NH_2 или F_3CNH_2 в) $PhNH_2$ или $MeNH_2$

б) 

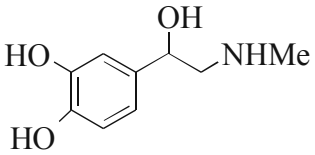
г) 

10.6. Объясните порядки увеличения основности в воде в следующих рядах (в скобках приведены значения pK_a сопряженных кислот).

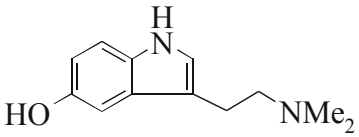
а) аммиак (9,25), триметиламин (9,80), метиламин (10,62), диметиламин (10,77);

б) аммиак (9,25), этиламин (10,63), триэтиламин (10,87), диэтиламин (10,93).

10.7. Напишите уравнения реакций с соляной кислотой (для соединения б) – с 1 моль HCl).

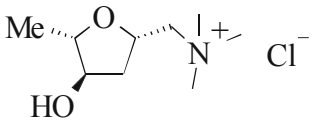
а) 

адреналин

б) 

буфотенин – яд жаб

10.8. Напишите схему получения мускарина из соответствующего свободного основания.



мускарин

10.9. Напишите продукты следующих реакций; рассмотрите их механизмы, поясните роль оснований в реакциях б), в), д); поясните роль оксида алюминия в реакции е).

а) $Me_3N + C_{12}H_{25}Br \longrightarrow$

б) $C_4H_9NH_2 + PhCH_2Cl \xrightarrow{NaHCO_3}$

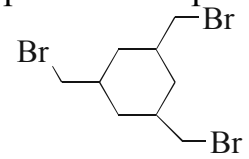
в) $PhNH_2 + (MeCO)_2O \xrightarrow{NaOH}$

г) $(Me_2CH)_2NH + MeCOCl \xrightarrow{NaOH}$

д) $PhNH_2 + MeOH \xrightarrow{Al_2O_3/t}$

е) $PhNH_2 + MeI \xrightarrow{NaOH}$

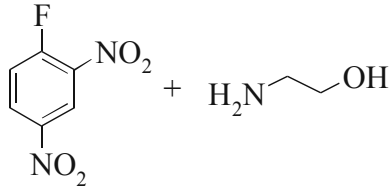
10.10.* Напишите формулы продуктов следующих реакций; поясните роль гидрокарбоната натрия в реакции в):

а) 

$\xrightarrow{NH_3}$

б)

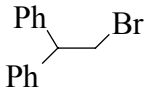
$+ NH_3$ (изб.) $\longrightarrow$

в) 

$\xrightarrow{NaHCO_3}$

10.11. Объясните различные результаты следующих реакций:

а) $Et_3N + PhCH_2Cl \longrightarrow PhCH_2\overset{+}{N}Et_3\ Cl^-$

б) $Et_3N +$ 

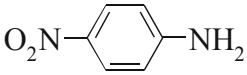
$\longrightarrow$

10.12. Напишите схемы реакций с азотистой кислотой следующих соединений:

а) метиламин, в) N-метиланилин,
б) анилин, г) N, N-диметиланилин.

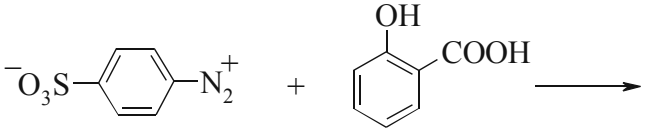
10.13. Объясните, почему изобутиламин при обработке азотистой кислотой превращается в *трет*-бутиловый спирт.

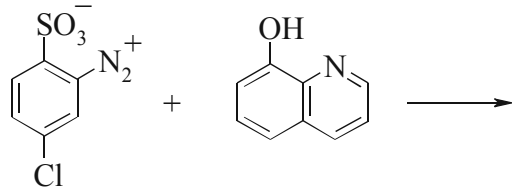
10.14. Дополните схему превращения.



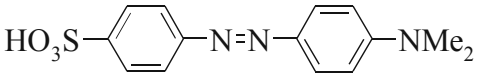
$\xrightarrow{NaNO_2/HCl}$ ... $\xrightarrow[pH\ 7–8]{}$ ...

10.15. Напишите формулы продуктов реакций.

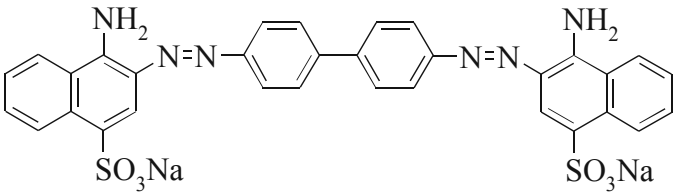
а) 

б) 

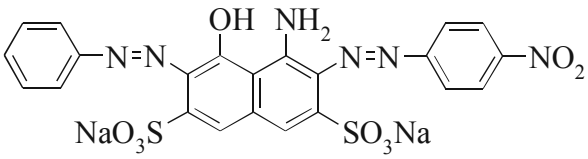
10.16. Напишите схемы получения следующих красителей реакцией азосочетания; укажите азо- и диазокомпоненты. Напишите формы, в которых существует метиловый оранжевый в кислой и щелочной средах.

а) 

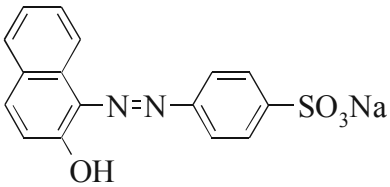
метиловый оранжевый

б) 

конго красный

в) 

кислотный сине-черный

г) 

β-нафтоловый оранжевый

Установление структуры

10.17. Какими качественными реакциями можно отличить друг от друга этиламин, диэтиламин, триэтиламин?

10.18. Вещество **А** ($C_5H_{13}N$) обладает основным характером и реагирует со смесью хлороформ + гидроксид калия с образованием вещества с

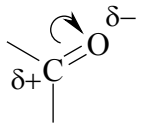
отвратительным запахом, при гидрировании превращающегося в метилпентиламин. Приведите структуру вещества **А**. Какими качественными реакциями можно различить вещество **А** и метилпентиламин? Предскажите различия в ИК-спектрах этих двух аминов.

10.19. Отнесите сигналы в спектре ПМР α-фенилэтиламина:
δ_1 = 1,4 м.д. (дублет),
δ_2 = 1,6 м.д. (синглет),
δ_3 = 4,1 м.д. (квартет),
δ_4 = 7,3 м.д. (уш. синглет).

11. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

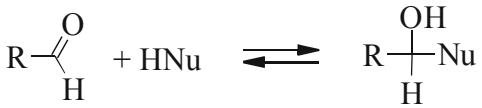
Для многих карбонильных соединений широко используются устоявшиеся тривиальные названия. Названия альдегидов часто производят от названий соответствующих карбоновых кислот (см. табл. 5 приложения).

Атом углерода карбонильной группы находится в состоянии sp^2-гибридизации. Три σ-связи, образуемые этим атомом, лежат в одной плоскости под углом 120°. Плоскость π-связи перпендикулярна плоскости σ-связей. Связь C=O полярная. Из-за сильной подвижности электронов π-связи выше на атоме углерода карбонильной группы возникает заметный положительный заряд:



Полярность связи C=O отражается в реакционной способности карбонильных соединений, которые, аналогично алкенам, вступают в реакции присоединения, но реагент, атакующий атом углерода карбонильной группы, является донором электронов (нуклеофил).

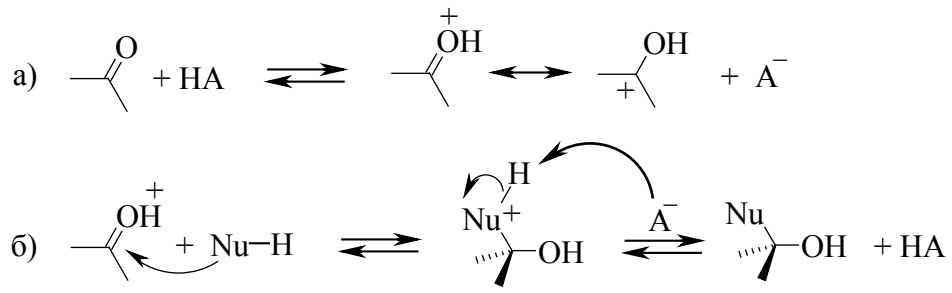
Схема реакции нуклеофильного присоединения:



Для слабых нуклеофилов часто применяют катализ (основный или кислотный). Основания активируют нуклеофил, переводя его из нейтральной формы в заряженную:

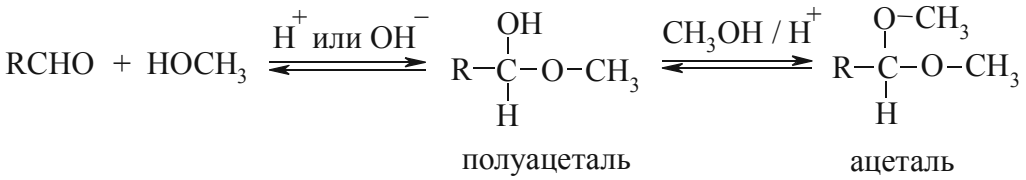
$$HNu + B^- \rightleftharpoons Nu^- + HB$$

Кислотный катализ направлен на активацию карбонильного соединения:



Примером реакции присоединения слабого нуклеофила является образование полуацеталей (катализируется как кислотами, так и основаниями). Полуацетали, как правило, неустойчивы, их трудно выделить. Более устойчивы циклические полуацетали, например: большинство углеводов существует в виде циклических полуацеталей.

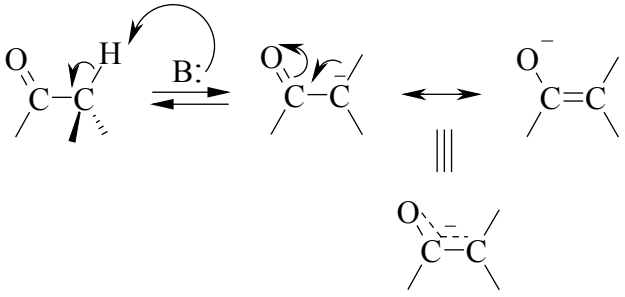
При пропускании сухого хлороводорода через раствор альдегида или кетона в избытке спирта реакция не останавливается на стадии образования полуацеталя, который далее реагирует со второй молекулой спирта с образованием ацеталя:



В результате реакции нуклеофильного присоединения тригональный атом углерода становится тетраэдрическим и в некоторых случаях возникает новый стереоцентр.

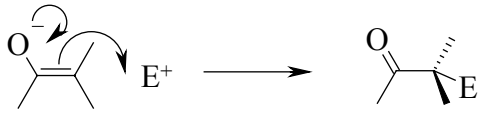
Под влиянием электроноакцепторной карбонильной группы связь С–Н при углеродном атоме, находящемся в α-положении к карбонильной группе, характеризуется сравнительно высокой кислотностью (константа кислотности pK_a = 19–20, что на несколько порядков выше, чем у

ацетилена, для которого $pK_a = 25$). Под действием основания происходит отщепление протона от этого α-углеродного атома и образуется карбанион (енолят-анион). При этом sp^3-гибридный атом углерода становится sp^2-гибридным, поэтому возможна его мезомерная стабилизация за счет –М-эффекта соседней карбонильной группы:



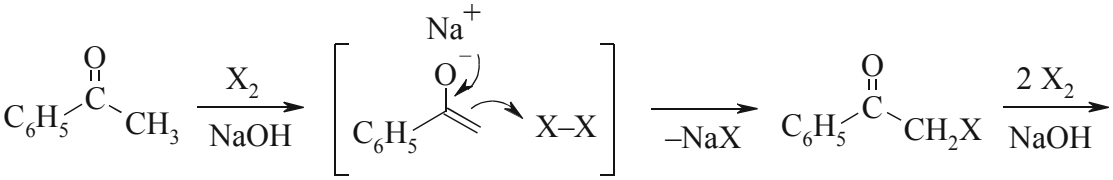
енолят-анион

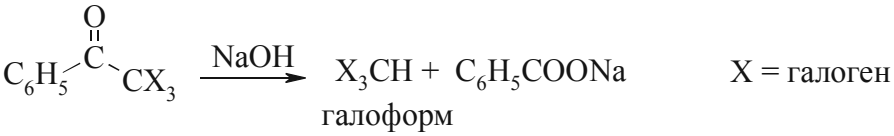
Еноляты – сильные нуклеофилы и способны реагировать с электрофилами, на чем и основано их применение в органическом синтезе:



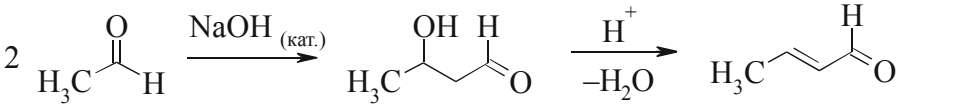
Примеры реакций енольных форм:

- Галоформная реакция:

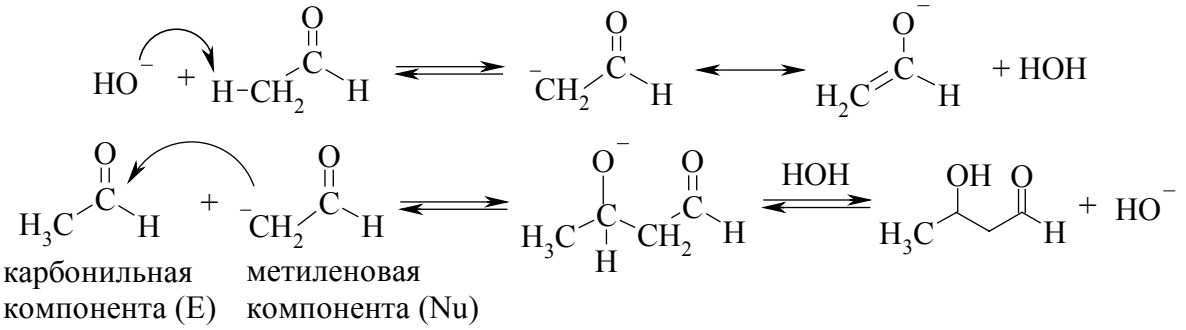




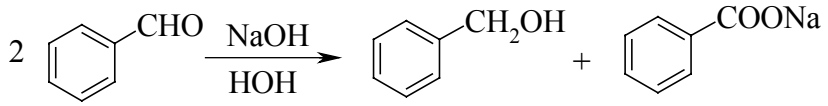
- Альдольная конденсация:



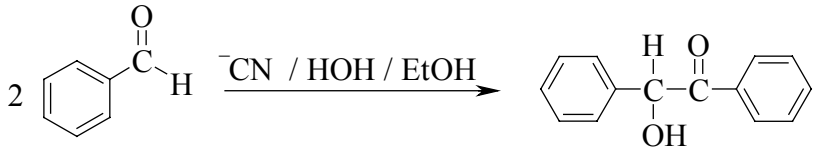
Механизм:



Ароматические альдегиды не содержат α-протона и, следовательно, не дают енольных форм. Поэтому в щелочных средах они вступают в реакцию диспропорционирования (Канниццаро):



Другой характерной реакцией ароматических альдегидов является бензоиновая конденсация:

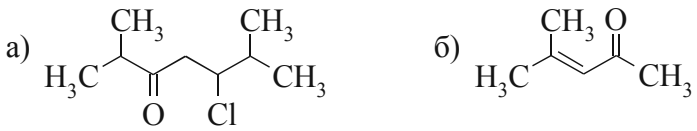


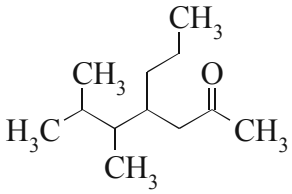
Строение. Номенклатура

11.1. Напишите структурные формулы соединений.

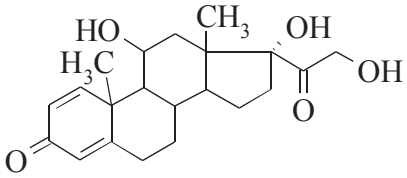
а) этилметилкетон,
б) ацетофенон,
в) бензофенон,
г) диизопропилкетон,
д) салициловый альдегид,
е) хлораль.

11.2. Назовите по систематической номенклатуре соединения:

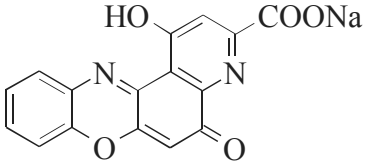


в) 

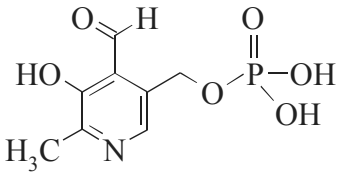
11.3. Сколько карбонильных групп присутствует в каждом из нижеприведенных соединений? Отметьте альдегидные и кетонные группы.

а) 

гидрокортизон

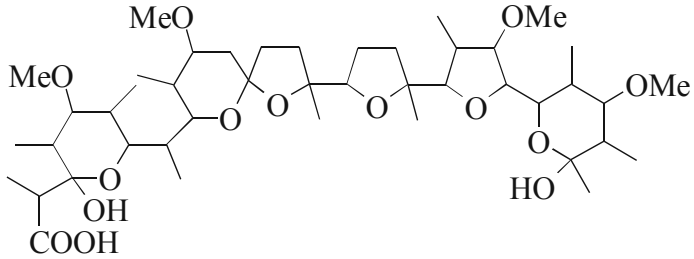
б) 

кеталин

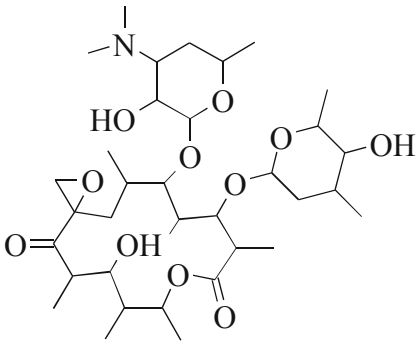
в) 

пиридоксальфосфат

11.4. Укажите простые эфирные, полуацетальные, ацетальные группы.

а) 

лономицин

б) 

олеандомицин

Химические свойства

11.5. Напишите структурные формулы продуктов реакции пропаналя со следующими реагентами:

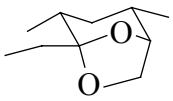
а) $NaBH_4$ в спирте,
б) C_6H_5MgBr, затем H_2O,
в) $NaHSO_3$,
г) $HOCH_2CH_2OH/H^+$ (рассмотрите механизм),
д) гидроксиламин.

11.6. Приведите структуру феромона **В** и промежуточных соединений, образующихся в ходе следующих реакций:

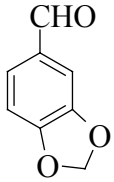
$$BrCH_2(CH_2)_7CH_2Br \xrightarrow[2)\ 2RLi]{1)\ 2(C_6H_5)_3P} \mathbf{A} \xrightarrow{2CH_3(CH_2)_{11}COCH_3} \mathbf{Б} \xrightarrow{H_2/\ Pt} \mathbf{В}$$

11.7. (*R*)-3-Фенилпентанон-2 восстановили боргидридом натрия, и продукты реакции разделили газо-жидкостной хроматографией на две фракции. Напишите состав фракций, учитывая стереохимию продуктов.

11.8. Приведите формулы продуктов реакций:

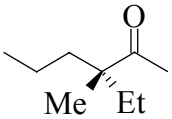
а) 

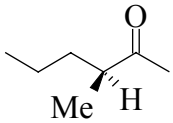
$\xrightarrow{H^+/H_2O}$

б) 

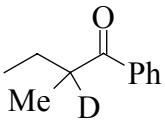
$\xrightarrow{\text{разб. HCl}}$

11.9. Происходит ли рацемизация оптически активных кетонов следующей структуры в кислой или щелочной среде?

а) 

б) 

11.10. При обработке *втор*-бутилфенилкетона NaOD или D_3O^+ образуется продукт **А**. Предложите механизм его образования. Будет ли продукт **А** проявлять оптическую активность, если исходное соединение оптически активно? Ответ поясните.



А

11.11. Объясните тот факт, что скорость бромирования и иодирования *втор*-бутилфенилкетона одинакова.

11.12. Напишите продукты альдольной конденсации:

а) пропаналя (самоконденсация),

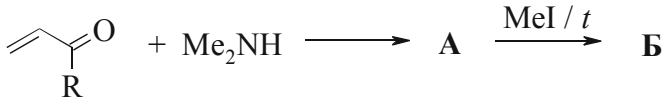
б) ацетона с пропаналем.

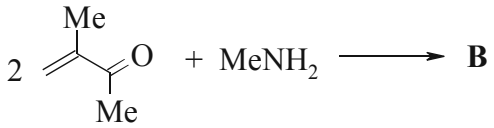
Рассмотрите механизм основного катализа.

11.13. Напишите механизм альдольно-кротоновой конденсации пропаналя в кислой среде.

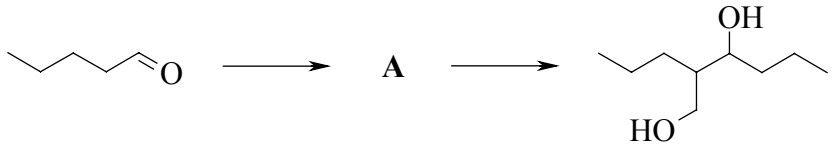
11.14. В промышленности бутанол-1 получают, исходя из уксусного альдегида. Напишите уравнения соответствующих реакций.

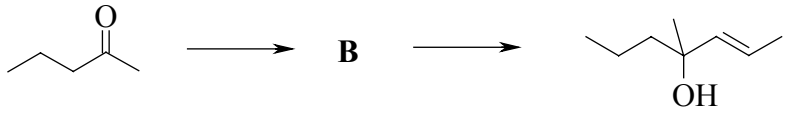
11.15. Дополните схемы превращений:

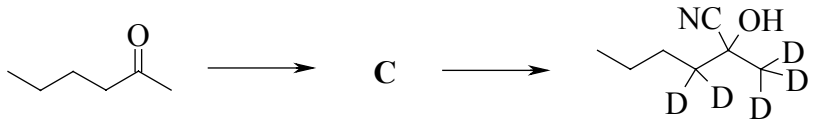
а) 

б) 

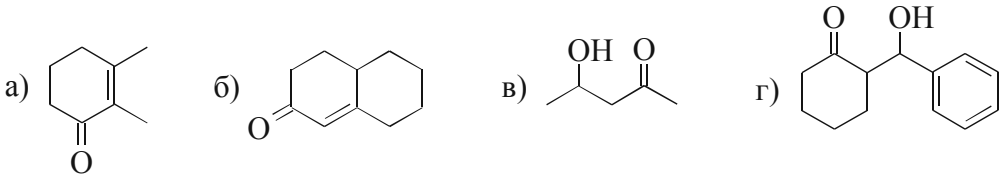
11.16. Предложите реагенты и растворители, необходимые для следующих двухстадийных превращений:

а) 

б) 

в) 

11.17. Приведенные ниже углеводороды и функциональные производные могут быть получены с помощью внутри- или межмолекулярных реакций альдегидов и кетонов. Предложите структуры исходных соединений, а также реагенты, необходимые для осуществления этих реакций. Назовите исходные и конечные вещества.



11.18. Предложите схему синтеза неопентилгликоля из изобутиральдегида.

11.19. Приведите трехстадийный синтез изопрена, исходя из ацетона и ацетилена.

11.20. Составьте схему получения диметилацетилена из вторичного бутилового спирта.

Установление структуры

11.21. Какие из перечисленных соединений дают положительную иодоформную реакцию?

а) ацетон,
б) циклопентанон,
в) пентанон-2,
г) пентанон-3,
д) бутанол-2,
е) окись мезитила.

11.22. Приведите простые химические тест-реакции, чтобы различить:

а) валериановый альдегид и пентанон-2,
б) бензиловый спирт и бензальдегид,
в) циклопентанон и циклопентен-2-он.

11.23. Какие из реагентов используются: 1) в качественном функциональном анализе; 2) для идентификации карбонильных соединений; 3) для очистки карбонильных соединений? Приведите соответствующие уравнения реакций.

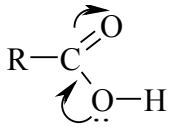
а) 2,4-динитрофенилгидразин,
б) солянокислый гидроксиламин,
в) сульфит натрия,
г) бисульфит натрия,
д) фуксинсернистая кислота,
е) аммиачный раствор оксида серебра,
ж) щелочной раствор гидроксида меди,
з) щелочной раствор иода,
и) нитропруссид натрия.

11.24.* Соединения **А** и **Б** – изомеры и имеют молекулярную формулу C_9H_8O. ИК-спектры обоих изомеров имеют сильную полосу поглощения около 1715 $см^{-1}$. Окисление любого изомера горячим раствором перманганата калия с последующим подкислением приводит к образованию фталевой кислоты. В спектрах протонного магнитного резонанса (ПМР) соединения **А** присутствует мультиплет при δ 7,3 (4 H) и синглет при δ 3,4 (4 H); соединения **Б** – мультиплет при δ 7,5 (4 H) и два триплета при δ 3,1 (2 H) и δ 2,5 (2 H) соответственно. Предложите структурные формулы **А** и **Б**.

12. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

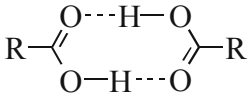
Карбоксильная группа состоит из двух групп: карбонильной и гидроксильной, но ее свойства не являются простой суммой свойств этих двух групп.

Причина – сопряжение π-связи и неподеленной электронной пары атома кислорода OH-группы, что приводит к смещению этой пары электронов в сторону карбонильной группы, и на атоме кислорода OH-группы возникает частичный положительный заряд:



Такое строение карбоксильной группы отражается в реакционной способности карбоновых кислот:

• Атом кислорода OH-группы сильнее притягивает к себе электроны связи O–H, и кислотность карбоновых кислот гораздо выше, чем спиртов. Следует отметить, что из-за отрицательного индуктивного эффекта бензольного кольца на карбоксильную группу ароматические карбоновые кислоты обладают большей кислотностью по сравнению с алифатическими представителями. Кроме того, для них характерно образование прочных водородных связей, за счет которых карбоновые кислоты существуют в виде димеров:

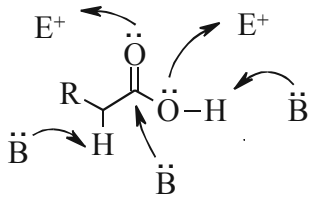


Например, муравьиная кислота даже в парах при температуре кипения полностью состоит из димерных молекул, доля димера в парах уксусной кислоты при 118 °С составляет 70 %. Как следствие, у этих соединений достаточно высокие температуры кипения.

• В отличие от карбонильных соединений, для карбоновых кислот нехарактерно образование продуктов присоединения по связи С=О, так как это приводит к нарушению сопряжения. Нуклеофильные реагенты вступают в реакции замещения ОН-группы.

• Аналогично карбонильным соединениям, карбоновые кислоты и их производные обладают С–Н кислотностью и способны вступать в реакции, характерные для енольных форм (например, α-галогенирование, сложноэфирная конденсация).

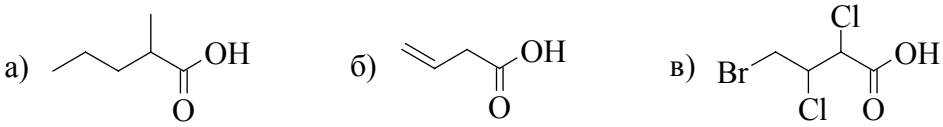
Основные направления атаки электрофильных, нуклеофильных или основных реагентов:



$\ddot{B}$ – основание, нуклеофил;
E^+ – электрофил

Строение. Номенклатура

12.1. Приведите названия по систематической номенклатуре:



12.2. Напишите формулы карбоновых кислот, назовите их по систематической номенклатуре.

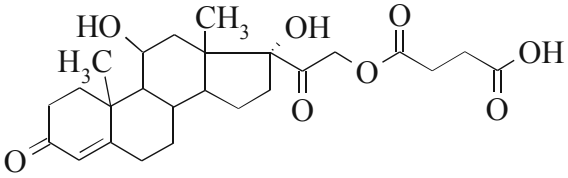
а) масляная,
б) олеиновая,
в) акриловая,
г) метакриловая,
д) щавелевая,
е) янтарная.

12.3. Напишите формулы следующих соединений:

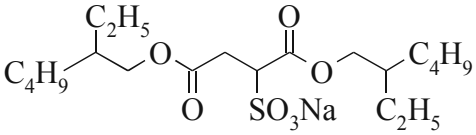
а) метилпропаноат,
б) этил-*м*-нитробензоат,
в) диметилоксалат,
г) диэтилмалонат,

д) ацетамид, ж) ацетонитрил,
е) бензамид, з) пропаноилхлорид.

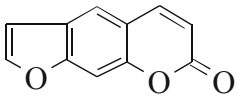
12.4. Сколько сложноэфирных групп есть в структуре представленных соединений? Выделите эти группы.

а) 

гидрокортизона гемисукцинат

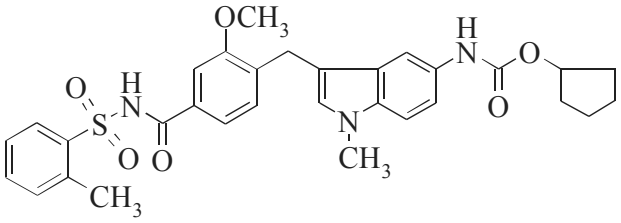
б) 

норгалакс

в) 

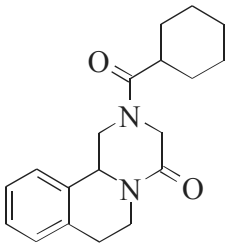
псорален

12.5. В следующих соединениях укажите амидные группы.

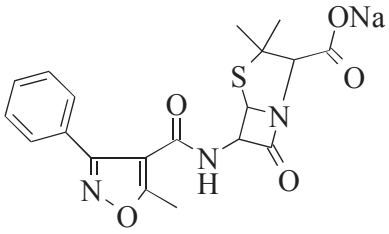
а) 

б)

фолиевая кислота

в) 

празиквайтел

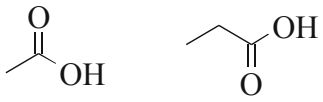
г) 

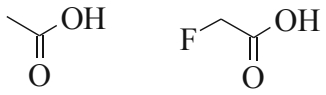
оксациллина натриевая соль

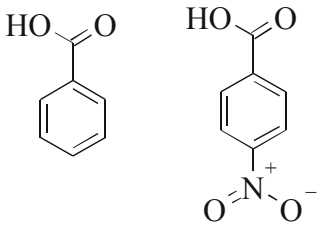
Химические свойства

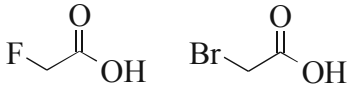
12.6. Эксперименты показывают, что молекулярная масса паров уксусной кислоты равна 120. Объясните этот факт.

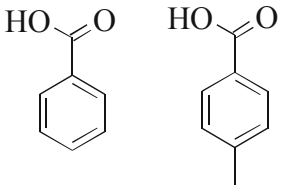
12.7. В каждой паре кислот укажите более сильную:

а) 

б) 

в) 

г) 

д) 

12.8. Напишите продукты взаимодействия изомасляной кислоты со следующими реагентами:

а) $Ca(OH)_2$, затем $t°$,
б) CH_3MgBr (1 моль),
в) 2-пропанол/H_3PO_4, $t°$ (–H_2O),
г) $SOCl_2$, затем анилин/NaOH.

12.9. Напишите продукты взаимодействия этилпропаноата со следующими реагентами:

а) NH_3/H_2O,
б) NH_2NH_2,
в) NH_2OH, затем $FeCl_3$,
г) $NaOH/H_2O/t°$,
д) EtONa, затем H_2O.

12.10. Напишите уравнения и схемы механизмов реакций метилбензоата со следующими реагентами:

а) водный раствор NaOH (нагревание),
б) аммиак (нагревание),
в) два экв. EtMgBr, затем H_2O,
г) два экв. $LiAlH_4$, затем H_2O.

12.11. Напишите продукты реакций *трет*-бутилбензола с пропионилхлоридом в присутствии $AlCl_3$, затем $NH_2NH_2/KOH/t$.

12.12.* Предскажите, где будет находиться меченый кислород после гидролиза метибензоата в $^{18}OH_2$.

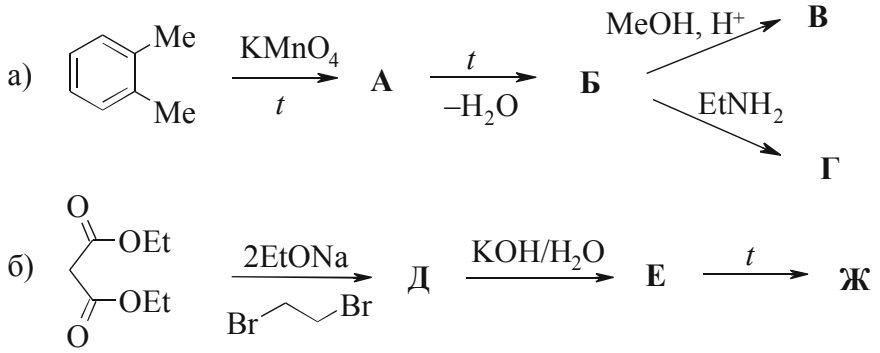
12.13. Расположите в порядке уменьшения ацилирующей способности в реакции со спиртами следующие соединения: уксусная кислота, метилацетат, ацетамид, уксусный ангидрид, хлористый ацетил.

12.14. Объясните следующие наблюдения для реакций карбонилсодержащих соединений с нуклеофильными реагентами:

а) этилацетат менее активен, чем уксусный альдегид,
б) циклогексанкарбонилхлорид более активен, чем бензоилхлорид,
в) пропионилхлорид более активен, чем этилпропионат,
г) уксусный ангидрид более активен, чем этилацетат, но менее активен, чем ацетилхлорид.

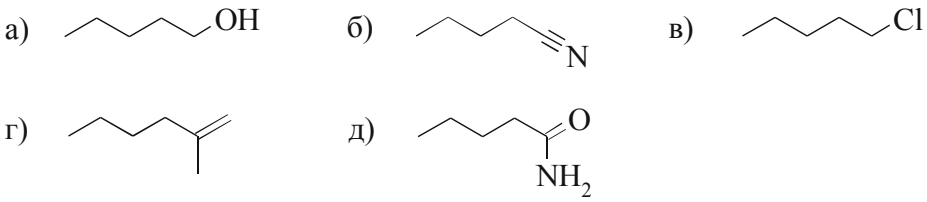
12.15. Малеиновая кислота, нагретая до 200 °С, образует малеиновый ангидрид. Фумаровая кислота теряет молекулу воды значительно медленнее и при более высокой температуре, тоже образуя малеиновый ангидрид. Дайте объяснения этим фактам.

12.16.* Дополните схемы превращений:



12.17. Активным ингредиентом одного из репеллентов является N, N-диэтил-*м*-толуамид (ДЭТА). Предложите путь его синтеза из *м*-метилбензойной кислоты.

12.18. Предложите реакции, с помощью которых валериановую кислоту можно превратить в следующие соединения:



12.19. Предложите способы осуществления следующих превращений:

а) пропановая кислота → акриловая кислота
пропановая кислота → метил-2-аминопропаноат

б) этилацетат → ацетоуксусный эфир → 4-фенил-2-бутанон
ацетоуксусный эфир → 5-оксогептановая кислота

в) малоновый эфир → циклопентанкарбоновая кислота

Установление структуры

12.20.* Вещество $C_9H_{18}O_2$ при прокаливании с гидроксидом натрия превращается в углеводород C_8H_{18}, который идентичен соединению, образующемуся при электролизе соли триметилуксусной кислоты. Каково строение исходного соединения? Приведите схемы всех превращений.

12.21.* Соединения А и Б обесцвечивают бромную воду и являются геометрическими изомерами. При озонолизе (окислении перманганатом калия) образуют смесь щавелевой и уксусной кислот. Установите строение А и Б, назовите оба изомера.

12.22.* Соединение А при восстановительном озонолизе образует только пировиноградную (2-оксопропановую) кислоту, а при нагревании выделяет воду и превращается в циклическое производное. Предложите структурную формулу соединения А. Приведите характеристичные ИК-частоты для функциональных групп исследуемого вещества.

12.23. Предложите структуру соединения, которое при декарбоксилировании образует одноосновную карбоновую кислоту нормального строения, на нейтрализацию навески 0,200 г которой расходуется 19,4 мл 0,1 н NaOH. При обработке исследуемого соединения избытком этанола в присутствии хлороводорода получается соединение, которое реагирует с натрием с выделением водорода. Приведите характеристичные ИК-частоты для функциональных групп исследуемого вещества.

13. ОТВЕТЫ

1.15. а) (*S*)-2-хлорбутан;
б) (*R*)-1-фенилпропанол-1;
в) (1*R*, 3*R*)-3-метил-1-этилциклогексан;
г) (3*S*)-3-фтор-3-хлорбутен-1;
д) (3*S*, 4*Z*)-гекс-4-ен-1-ил-3-амин;
е) (3*R*, 5*S*)-3-бром-5-метоксигексанон-2;
ж) (2*R*, 3*R*, 4*R*)-тетрагидрофуран-2,3,4-триол;
з) (3*R*, 4*S*, 8*S*)-3-изопропилоктагидро-2Н-тиохромен.

1.21. а) (2*S*);
б) (2*R*, 3*R*);
в) (2*R*, 3*S*, 4*S*).

1.24. +16°.

1.25. +2,8°.

1.26. 0,0125 г/мл.

2.1. а) 2,6-диметилоктан;
б) 3-метил-6-этилоктан;
в) 4-изопропил-3-метилгептан;
г) 4-трет-бутил-5-изопропил-7-метилдекан;
д) 6-втор-бутил-4-изопропилдекан;
е) 4,7-диэтилдекан.

2.11. Монохлорирование:
1-хлорбутан – 28,3 %; 2-хлорбутан – 71,7 %.
Монобромирование:
1-бромбутан – 1,8 %; 2-бромбутан – 98,2 %.

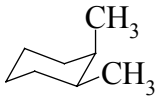
2.17. Тетраизопропилметан.

2.18. **В** – 2,5-диметилгексан.

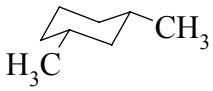
2.20. 2,2,4,4-тетраметилпентан.

3.1. д) (1*S*, 2*R*, 5*S*)-2-изопропил-5-метилциклогексан,
е) 5-хлорбицикло[2.2.1]гептен-2,
ж) (1*S*, 5*S*)-3-метил-1-хлорбицикло[3.2.1]октан,
з) (1*R*, 5*S*)-2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептен-2,
и) 4-метилспиро[2.4]гептан,
к) 7-метилбицикло[4.3.0]нонан.

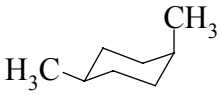
3.5. Наиболее устойчивые конформации:



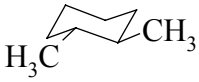
цис-1,2-диметилциклогексан



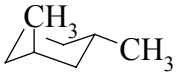
цис-1,3-диметилциклогексан



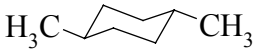
цис-1,4-диметилциклогексан



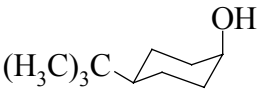
транс-1,2-диметилциклогексан

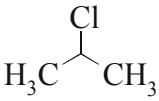


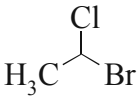
транс-1,3-диметилциклогексан

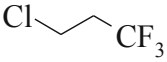


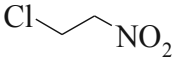
транс-1,4-диметилциклогексан

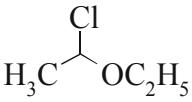
3.6. 

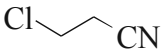
4.7. а) 

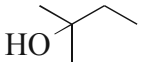
б) 

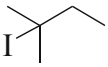
в) 

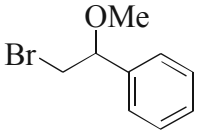
г) 

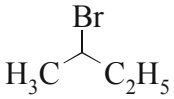
д) 

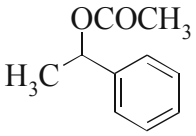
е) 

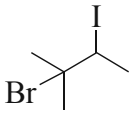
4.11. а) 

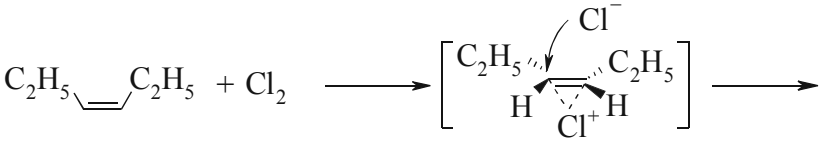
б) 

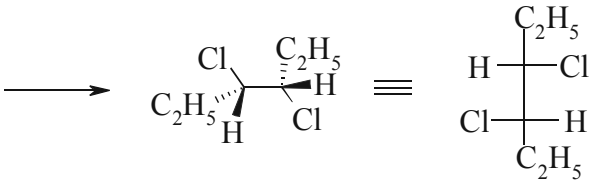
в) 

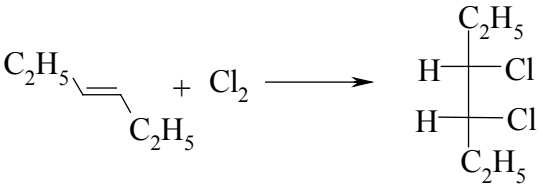
г) 

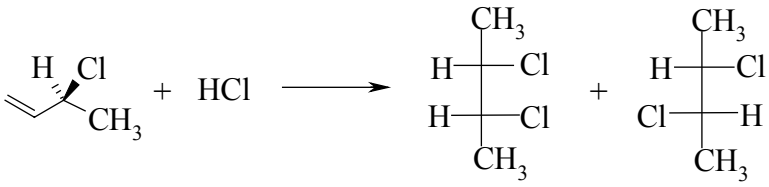
д) 

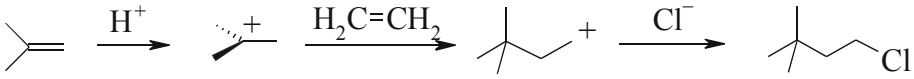
е) 

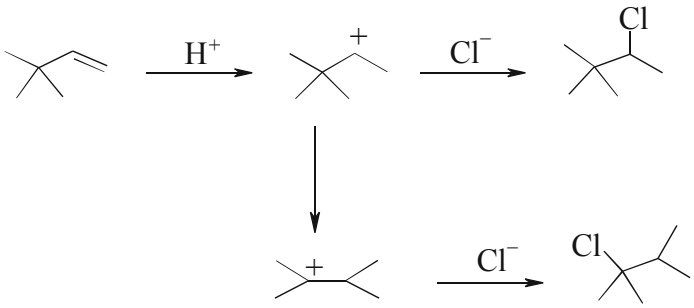
4.13. а) 

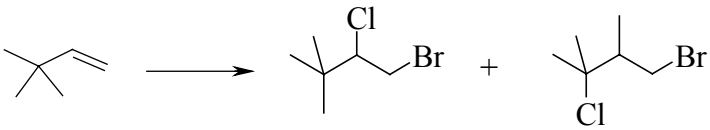


б) 

в) 

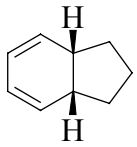
4.16. 

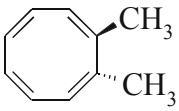
4.17. а) 

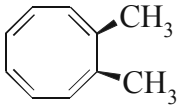
б) 

4.21. а) 3-метилбутанол-2;
б) 2-метилциклогексанол-1.

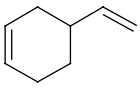
4.30. 3-метилпентен-1.

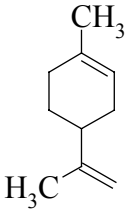
5.11. 

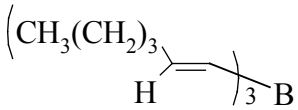
5.12. 1а) 

1б) 

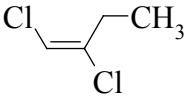
При облучении стереохимический результат противоположен результату в термических реакциях.

5.17. **А**: 

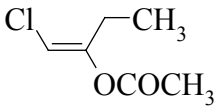
5.19. лимонен: 

6.7. **А**: 

Б: $CH_3(CH_2)_3CH_2CHO$

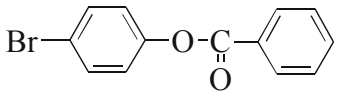
6.8. 

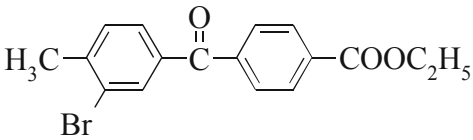
дихлорид

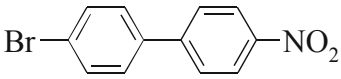


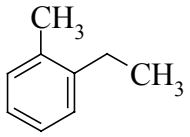
продукт сопряженного присоединения

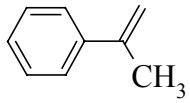
7.8. а) *м*-ксилол, бензол, бензойная кислота, *п*-динитробензол;
б) 1,4-диэтоксибензол, фенетол (этоксибензол), этилбензол, хлорбензол.

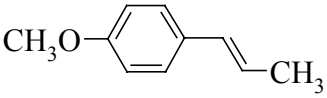
7.9. а) 

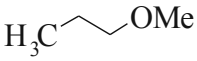
б) 

в) 

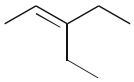
7.14. 

7.15. 

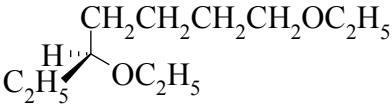
7.16. 

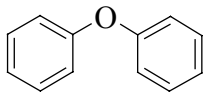
8.10. а) 

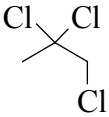
б)

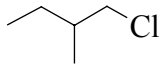
в) 

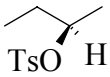
г) $(CH_3CH_2)_3COCH_3$

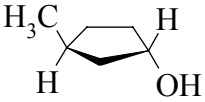
8.13. 

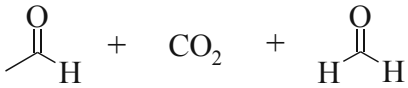
8.24. 

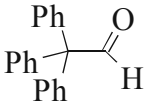
8.27. 

8.28. 

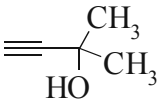
9.7. а) 

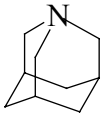
б) 

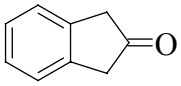
9.9. 

9.13. б) 

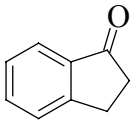
9.14. Ответ б)

9.25. 

10.10. а) 

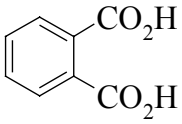
11.24. 

А

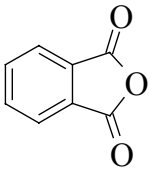


Б

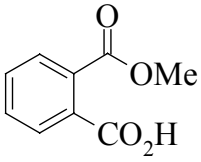
12.12. В бензойной кислоте.

12.16. а) 

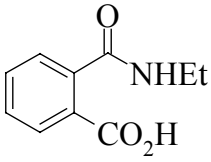
А



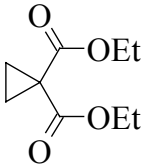
Б



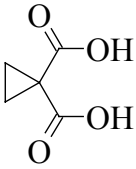
В



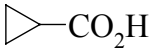
Г

б) 

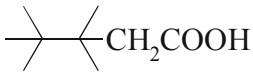
Д

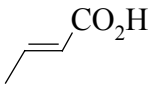


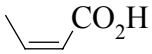
Е

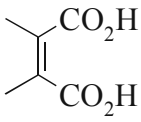


Ж

12.20. 

12.21. 



12.22. 

14. ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Названия заместителей в префиксах и суффиксах

Класс*	**Обозначение****	**Название в префиксе**	**Название в суффиксе**
Карбоновые кислоты	$-C(=O)O$ $-(C)(=OH)OH$	Карбокси- –	-карбоновая кислота -овая кислота
Сульфоновые кислоты	$-SO_3H$	Сульфо-	-сульфоновая кислота
Соли карбоновых кислот	$-C(=O)O^-$ $-(C)(=O)O^-$		Катион…карбоксилат Катион…оат
Сложные эфиры	$-C(=O)OR$ $-(C)(=O)OR$	R-оксикарбонил- –	R...карбоксилат R...оат
Галоген-ангидриды	$-C(=O)X$ $-(C)(=O)X$	Галоформил- –	-карбонилгалогенид -оилгалогенид
Амиды	$-C(=O)NH_2$ $-(C)(=O)NH_2$	Карбамоил- –	-карбоксамид -амид

Окончание табл. 1

Класс*	Обозначение**	Название в префиксе	Название в суффиксе
Нитрилы	–C≡N –C≡N	Циано- –	-карбонитрил -нитрил
Альдегиды	$-C\overset{O}{\parallel}{}_{H}$ $-(C)\overset{O}{\parallel}{}_{H}$	Формил- Оксо-	-карбальдегид -аль
Кетоны	$-C\overset{O}{\parallel}$	Оксо-	-он
Спирты Фенолы	–OH –OH	Гидрокси- Гидрокси-	-ол –
Тиолы	–SH	Меркапто- или сульфанил-***	-тиол
Амины	$-NH_2$	Амино-	-амин

* Важнейшие классы соединений расположены в порядке убывающего старшинства характеристических групп (используется при выборе главной группы).

** Заключенный в скобки атом углерода входит в название родоначального соединения, но не в название группы (не в префикс или суффикс).

*** Согласно рекомендациям 1993 г.

Таблица 2

Характеристические группы, обозначаемые в заместительной номенклатуре только префиксами

Группа	Префикс	Группа	Префикс
–Br	Бром-	$-I(OH)_2$	Дигидроксииоданил-
–Cl	Хлор-	$-IX_2$	Дигалоиоданил-
–ClO	Хлорозил-	$=N_2$	Диазо-
$-ClO_2$	Хлорил-	$-N_3$	Азидо-
$-ClO_3$	Перхлорил-	–NO	Нитрозо-
–F	Фтор-	$-NO_2$	Нитро-
–I	Иод-	–N(O)OH	Аци-нитро
–IO	Иодозил-	–OR	(R)-окси-
$-IO_2$	Иодил-		

Таблица 3

Использование тривиальных и полусистематических названий некоторых органических соединений

Классы соединений	1-й тип*	2-й тип*	3-й тип*
Ациклические и моноцикли-ческие углеводороды	Метан Этан Пропан Бутан Ацетилен Ален Бензол	Толуол Стирол Стильбен	Изобутан Изопентан Неопентан Ксилолы Изопрен Кумол Мезитилен Цимолы
Ненасыщенные полициклические углеводороды	Антрацен Инден Нафталин Азулен Флуорен Фенантрен		
Насыщенные полициклические углеводороды	Адамантан Кубан Призман Индан		
Гетероцикличе-ские соединения	Фуран Тиофен Имидазол Пиррол Индол Хинолин Пиридин		
Спирты, фенолы	Фенол		Этиленгликоль Гидрохинон Глицерин Резорцин Крезолы Пирокатехин Пикриновая кислота
Карбонильные соединения	Ацетон		Ацетофенон Биацетил Бензофенон Бензил

Окончание табл. 3

Классы соединений	1-й тип*	2-й тип*	3-й тип*
Карбоновые кислоты	Уксусная кислота Малоновая кислота Бензойная кислота Фталевые кислоты		Муравьиная кислота Молочная кислота Пропионовая кислота Винная кислота Масляная кислота Лимонная кислота Изомасляная кислота Пальмитиновая кислота Стеариновая кислота Олеиновая кислота
Амины	Анилин		
Галоген-производные			Бромоформ Фторoформ Хлороформ Иодоформ Фосген

* Согласно рекомендациям 1993 г., выделяют три типа использования тривиальных и полусистематических названий:

1-й тип: могут использоваться тривиальные названия при замещении атомов водорода структуры в любом положении.

2-й тип: могут использоваться тривиальные названия при замещении атомов водорода только в определенные положения, например в ядро.

3-й тип: могут использоваться названия только незамещенных соединений.

Таблица 4

Использование тривиальных и полусистематических названий некоторых замещающих групп

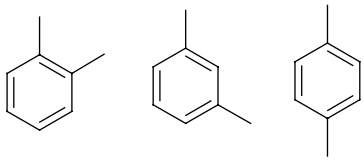
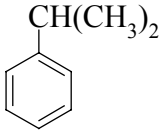
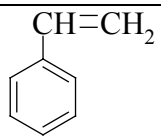
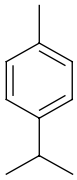
1-й тип	
Группа	**Название**
$–CH_2–$	Метилен
$–CH_2–CH_2–$	Этилен
$CH_2=CH–$	Винил
$CH_2=CH–CH_2–$	Аллил
$C_6H_5–$	Фенил
$–C_6H_4–$	Фенилен

Окончание табл. 4

2-й тип	
Группа	**Название**
$C_6H_5CH_2$–	Бензил
$C_6H_5CH_2CH_2$–	Фенилэтил
3-й тип	
Группа	**Название**
$(CH_3)_2CH$–	Изопропил
$(CH_3)_2CHCH_2$–	Изобутил
$CH_3CH_2CH(CH_3)$–	*Втор*-бутил
$(CH_3)_3C$–	*Трет*-бутил
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$–	Изопентил

Таблица 5

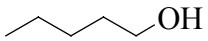
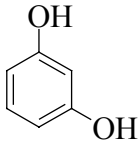
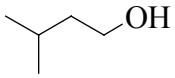
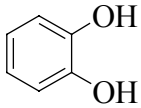
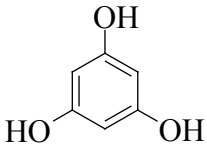
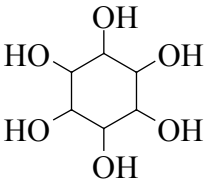
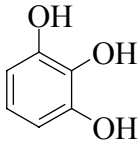
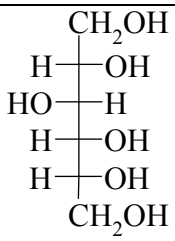
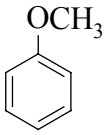
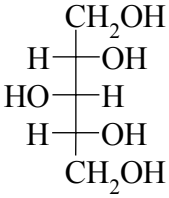
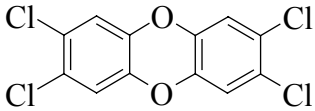
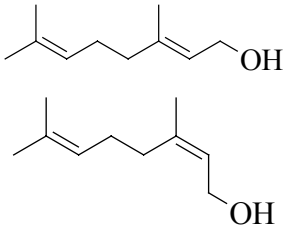
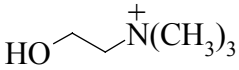
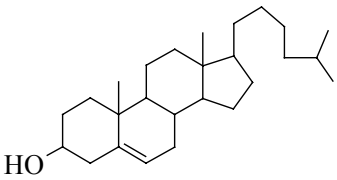
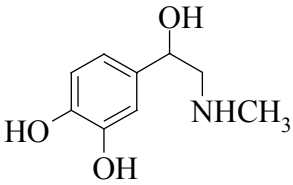
Формулы и названия некоторых представителей различных классов органических соединений

Формула	**Название**	**Формула**	**Название**
Углеводороды			
$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	Изопентан		Ксилолы
$(CH_3)_4C$	Неопентан		Кумол
$(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_3$	Изооктан		Стирол
$C_{20}H_{42}$	Эйкозан		*n*-Цимол

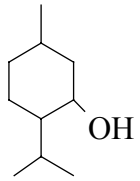
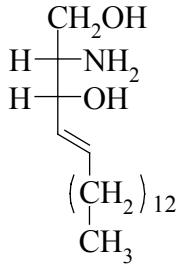
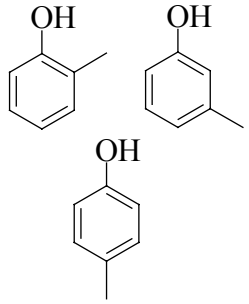
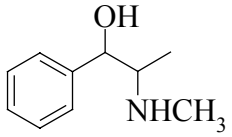
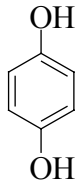
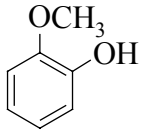
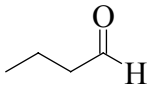
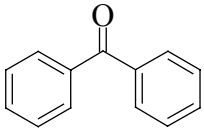
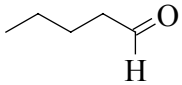
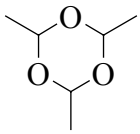
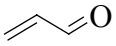
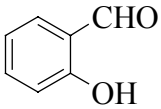
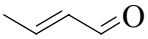
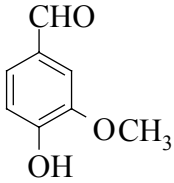
Продолжение табл. 5

Формула	Название	Формула	Название
Углеводороды			
$C_{30}H_{62}$	Триаконтан		Дурол
	Изопрен		*Транс*-стильбен
	Лимонен		Азулен
	α-Пинен и β-пинен		Антрацен
	Декалин		Фенантрен
	Гонан		Бенз[а]пирен
Галогенуглеводороды			
CH_2Cl_2	Метилен-хлорид		Хлоропрен
$CHCl_3$	Хлороформ		Аллилхлорид
$CHBr_3$	Бромоформ		Бензилхлорид
CHI_3	Иодоформ		Гексахлоран и линдан
	Винил-хлорид		Дихлордифенил-трихлорметил-метан (ДДТ)

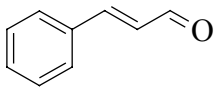
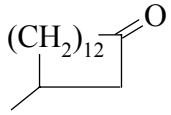
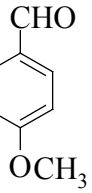
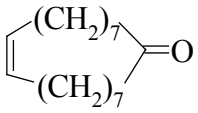
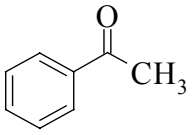
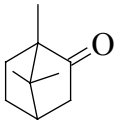
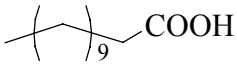
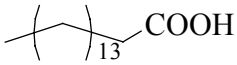
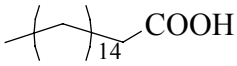
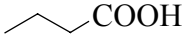
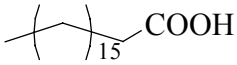
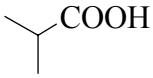
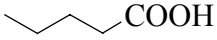
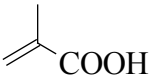
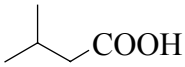
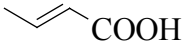
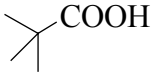
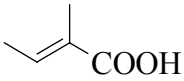
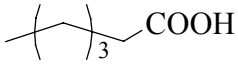
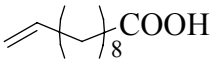
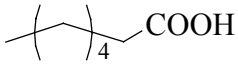
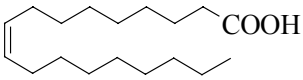
Продолжение табл. 5

Формула	Название	Формула	Название
Спирты, фенолы, простые эфиры, амины			
	Амиловый спирт		Резорцин
	Изоамиловый спирт		Пирокатехин
$CH_3(CH_2)_{11}OH$	Лауриловый спирт		Флороглюцин
	Инозит		Пирогаллол
	Сорбит		Анизол
	Ксилит		Диоксин
	Гераниол и нерол		Холин
	Холестерол		Адреналин

Продолжение табл. 5

Формула	Название	Формула	Название
Спирты, фенолы, простые эфиры, амины			
	Ментол		Сфингозин
	Крезолы		Эфедрин
	Гидрохинон		Гваякол
Карбонильные соединения			
	Масляный альдегид		Бензофенон
	Валериановый альдегид		Паральдегид
	Акролеин		Салициловый альдегид
	Кротоновый альдегид		Ванилин

Продолжение табл. 5

Формула	Название	Формула	Название
Карбонильные соединения			
	Коричный альдегид		Мускон
	Анисовый альдегид		Циветон
	Ацетофенон		Камфора
Карбоновые кислоты			
HCOOH	Муравьиная кислота		Лауриновая кислота
H_3C–COOH	Уксусная кислота		Пальмитиновая кислота
	Пропионовая кислота		Маргариновая кислота
	Масляная кислота		Стеариновая кислота
	Изомасляная кислота		Акриловая кислота
	Валериановая кислота		Метакриловая кислота
	Изовалериановая кислота		Кротоновая кислота
	Пивалиновая кислота		Тиглиновая кислота
	Капроновая кислота		Ундециленовая кислота
	Энантовая кислота		Олеиновая кислота

Окончание табл. 5

Формула	Название	Формула	Название
Карбоновые кислоты			
COOH, 5	Каприловая кислота	COOH	Сорбиновая кислота
COOH, 6	Пеларгоновая кислота	COOH	Линолевая кислота
COOH, 7	Каприновая кислота	COOH	Линоленовая кислота
COOH, 8	Ундекановая кислота	COOH	Арахидоновая кислота
COOH	Пропаргиловая кислота	HOOC, COOH, 6	Субериновая кислота
COOH	Стеароловая кислота	HOOC, COOH, 7	Азелаиновая кислота
HOOC-COOH	Щавелевая кислота	HOOC, COOH, 8	Себациновая кислота
HOOC, COOH	Малоновая кислота	HOOC, COOH	Фумаровая кислота
HOOC, COOH, 2	Янтарная кислота	HOOC, COOH	Малеиновая кислота
HOOC, COOH, 3	Глутаровая кислота	COOH, HOOC	Терефталевая кислота
HOOC, COOH, 4	Адипиновая кислота	COOH, COOH	Фталевая кислота
HOOC, COOH, 5	Пимелиновая кислота	COOH	Коричная кислота

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Учебники

Грандберг, И. И. Органическая химия / И. И. Грандберг. М., 2001.

Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. М., 1974.

Тейлор, Г. Основы органической химии / Г. Тейлор. М., 1989.

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

Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. М., 1991.

Задачники

Вопросы и задачи по органической химии / под ред. Н. Н. Суворова. М., 1988.

Гудкова, А. С. От простого к сложному / А. С. Гудкова. М., 1983.

Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии / под ред. Н. А. Тюкавкиной. М., 1999.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 3
1. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ 4
2. АЛКАНЫ 10
3. ЦИКЛОАЛКАНЫ 14
4. АЛКЕНЫ 16
5. АЛКАДИЕНЫ 25
6. АЛКИНЫ 30
7. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ 34
8. ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДЫ 40
9. СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ 52
10. АМИНЫ 61
11. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 67
12. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ 75
13. ОТВЕТЫ 81
14. ПРИЛОЖЕНИЯ 87
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА 97

Учебное издание

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Пособие
для студентов биологического факультета

В двух частях

Часть 1

А в т о р ы - с о с т а в и т е л и:
Ельницкий Аркадий Петрович,
Ильина Наталья Андреевна,
Козырьков Юрий Юрьевич и др.

Редактор *Е. А. Логвинович*
Художник обложки *Т. Ю. Таран*
Технический редактор *Т. К. Раманович*
Корректор *О. Н. Кохно*
Компьютерная верстка *Т. В. Шестаковой*

Подписано в печать 26.12.2006. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 5,81. Уч.-изд. л. 5,8.
Тираж 100 экз. Зак.

Белорусский государственный университет.
Лицензия на осуществление издательской деятельности
№ 02330/0056804 от 02.03.2004.
220030, Минск, проспект Независимости, 4.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика.
Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Лицензия на осуществление полиграфической деятельности
№ 02330/0056850 от 30.04.2004.
220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.